



Mapa Tecnológico de Captura, Transporte e Utilização de CO₂

Fernanda Mendes Fontes

Monografia em Engenharia Química

Orientadores:

Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Prof^ª. Ofélia de Queiroz F. Araujo, Ph.D.

Janeiro de 2014

MAPA TECNOLÓGICO DE CAPTURA, TRANSPORTE E UTILIZAÇÃO DE CO₂

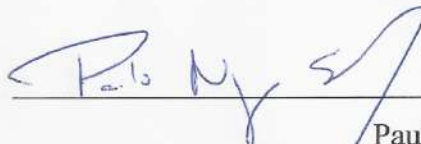
Fernanda Mendes Fontes

Monografia em Engenharia Química submetida ao corpo docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Graduação de Engenharia Química.

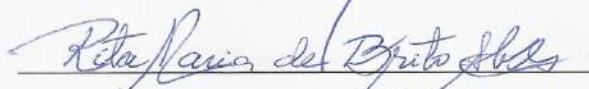
Aprovado por:



Diogo Chevalier, M.Sc.



Paulo Negrais Seabra, D.Sc.




Rita Maria de Brito Alves, D.Sc.

Orientado por:



José Luiz de Medeiros, D.Sc.



Ofélia de Queiroz F. Araujo, Ph.D.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Janeiro de 2014

Fontes, Fernanda Mendes.

Mapa tecnológico de captura, transporte e utilização de CO₂ / Fernanda Mendes Fontes.
Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

xiii, 119 p.; il.

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz F. Araujo.

1. Mapa tecnológico. 2. CO₂. 3. Roadmap. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ).
5. José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz F. Araujo. I. Mapa Tecnológico de Captura, Transporte e Utilização de CO₂

Aos meus pais, Natanael e Cristiane, e à minha irmã, Beatriz, por todo o apoio, carinho e amor.

“A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios. Por isso, cante, chore, dance, ria e viva intensamente, antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos.”

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, por sempre terem me encorajado a dar o melhor de mim e a correr atrás dos meus sonhos. Todas as palavras de carinho, de motivação e de apoio foram essenciais para que eu pudesse chegar até aqui. Comemoraram comigo os momentos de vitória e me consolaram nos momentos de tristeza. Quando eu achava que não conseguiria mais, vocês me incentivaram a continuar e a ver que no final, tudo acaba bem! O famoso “divirta-se” antes de uma prova e “a vida não é uma corrida de 100m, mas uma maratona”, são aprendizados que levarei sempre comigo. Eu não poderia deixar de agradecer por todas as caronas, idas e vindas para ir à faculdade. Obrigada por sempre fazerem da nossa família, uma prioridade. Agradeço por tudo o que vocês fizeram e tem feito para me ajudar em cada etapa da minha vida. Sem vocês, eu nada seria.

À minha irmã, Beatriz, pelo companheirismo e amor. Obrigada por sempre ter me ajudado e estado ao meu lado.

Aos meus amigos da faculdade, todos esses anos ao lado de vocês foram muito especiais. Discutir a matéria por telefone na véspera de uma prova, fazer revisões nos engarrafamentos intermináveis ligando Niterói ao Fundão, almoçar com vocês. Os nossos almoços em “família” vão deixar saudades. Passamos por muitas coisas juntos, um ajudando o outro, e hoje sabemos que não importa a distância, nossa amizade sempre existirá. Aos amigos de longa data, obrigada por terem me apoiado durante todos esses anos e pela compreensão nos momentos em que estive ausente.

Aos meus orientadores, Ofélia e José Luiz. Obrigada por terem acreditado em mim e terem me ajudado a tornar esta, uma missão possível. Agradeço todo o tempo que vocês dedicaram a mim e por terem me orientado de forma tão exemplar.

Agradeço a todo o corpo docente e administrativo da Escola de Química da UFRJ. Aos professores que mais do que mestres, foram amigos. Obrigada por todos os ensinamentos passados.

À banca examinadora, pela disponibilidade de vir avaliar a minha monografia.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Graduação em Engenharia Química

MAPA TECNOLÓGICO DE CAPTURA, TRANSPORTE E UTILIZAÇÃO DE CO₂

Fernanda Mendes Fontes

Janeiro, 2014

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

As transformações causadas ao meio ambiente pela ação antrópica tem sido alvo de diversos debates intergovernamentais. Os gases de efeito estufa (GEE) vêm sendo liberados à atmosfera trazendo sérias consequências ao meio ambiente. Medidas têm sido tomadas não só para reduzir, mas para tentar reverter a situação atual de intensificação do aquecimento global decorrente do efeito estufa. Essas medidas incluem uma redução na dependência da sociedade atual pelos combustíveis fósseis, além de métodos para controlar a emissão dos GEE, em especial o CO₂. Este trabalho apresenta os principais motivadores do mundo atual para o controle das emissões, através de um contexto internacional. Ele reúne as principais tecnologias de captura, transporte e utilização do CO₂, existentes atualmente tanto em escala laboratorial quanto em escala piloto e comercial. Essas tecnologias são em seguida avaliadas e organizadas segundo o seu nível de desenvolvimento, visando à construção de um mapa tecnológico que associe metas de médio e longo prazo às soluções tecnológicas. Portanto, o mapa tecnológico é construído com a finalidade de facilitar e orientar a tomada de decisão quanto às tecnologias identificadas como mais promissoras. O estudo adota três etapas. Na primeira, define-se o escopo do mapa e os motivadores tecnológicos, concluindo-se que o destino tecnológico do CO₂ é indissociável dos processos a montante de captura e transporte, e que o horizonte temporal preditivo limitar-se-ia a duas décadas. A segunda fase compreende o levantamento do estado da arte em captura, transporte e utilização de CO₂, consultando-se artigos, patentes, relatórios mapas tecnológicos disponíveis em literatura aberta. Ainda nesta fase, conclui-se sobre o grau de maturidade tecnológica das diversas alternativas identificadas. Em uma terceira etapa, situam-se temporalmente as tecnologias e seus produtos no caminho até a maturidade em captura, transporte e utilização de CO₂. O mapa tecnológico resultante permite que empresas e organizações se planejem estrategicamente para o desenvolvimento de processos e produtos sustentáveis.

Índice

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas.....	xi
Lista de Abreviaturas	xii
1. Introdução	1
1.1. Motivação.....	1
1.2. Contextualização do Tema	1
1.3. Objetivos	4
1.4. Estrutura do Trabalho.....	5
2. Revisão Bibliográfica.....	6
2.1. Termodinâmica do CO ₂	6
2.2. Construção de um Mapa Tecnológico.....	7
2.3. Motivadores.....	11
2.4. Tecnologias de Captura	14
Pós-Combustão	19
Pré-Combustão	20
Oxi-Combustão	22
2.5. Métodos de captura	23
Absorção Química.....	24
Absorção Física.....	29
Adsorção Química.....	29
Adsorção Física.....	30
Membranas	31
Absorção em líquidos iônicos	33
Separação Criogênica.....	34
Absorção em Cristal Líquido	34
Bio-Absorção	35
Hidratos de CO ₂ (clatratos)	35
Métodos de Regeneração	36
2.6. Tecnologias de Transporte	37
2.7. Tecnologias de Utilização de CO ₂	40
2.7.1. Utilização de CO ₂ Sem Transformação Química.....	43
Armazenamento	43
EOR.....	47

Geração de Energia Geotérmica.....	50
Utilização Industrial	51
2.7.2. Utilização de CO ₂ com Transformação Química	52
Sínteses Orgânicas	55
CO ₂ a metanol	56
CO ₂ a metano	57
CO ₂ a polímeros	57
CO ₂ a outros insumos químicos	58
Mineralização/Carbonatação	59
Reforma a Seco	62
Rota Eletroquímica de Redução de CO ₂	66
Fotoeletrocatalise	70
2.7.3. Utilização de CO ₂ com Transformação Biológica	71
Microalgas.....	72
Biocatálise	73
2.8. Iniciativas Governamentais e Empresariais	76
2.9. Patentes Existentes	93
3. Metodologia	100
3.1. Ferramentas computacionais.....	100
3.2. Escolha das Camadas/Palavras-Chave	100
3.3. Estrutura do Mapa Tecnológico	101
4. Resultado: O Mapa Tecnológico.....	104
5. Conclusão.....	105
Referências Bibliográficas	106

Índice de Figuras

Figura 1: Diagrama de fases do CO ₂ (adaptado de: Ultrachemistry, 2013)	7
Figura 2: Estrutura de um Roadmap (Phaal, s.d.)	8
Figura 3: Metas para a redução das emissões de gases com efeito estufa na União Europeia. Adaptado de Comissão Europeia (2011).....	12
Figura 4: Estratégias para cumprimento, em 2050, de redução de 80% de emissões de CO ₂ em relação a 1990. Adaptado de Comissão Europeia (2012).	13
Figura 5: Redução de emissões de CO ₂ por setores. Fonte: IEA, Energy Technology Perspectives (2008)	13
Figura 6: Emprego de tecnologias de CCS por setor. Adaptado de IEA (2011).....	14
Figura 7: Esquema das tecnologias de captura. Adaptado de CO ₂ Storage (2013).....	19
Figura 8: Esquema da tecnologia de pós-combustão. Adaptado de MIT (2008)	20
Figura 9: Esquema da tecnologia de pré-combustão. Adaptado de MIT (2008).....	21
Figura 10: Esquema da tecnologia de oxi-combustão. Adaptado de MIT (2008).....	22
Figura 11: Métodos de captura. Adaptado de: Murlidhar Gupta, 2003.....	24
Figura 12: Síntese do carbonato de propileno a partir do CO ₂ . Fonte : Gharnatia et al. (2013)..	29
Figura 13: Dutos nos Estados Unidos. Adaptado de Suresh et al., 2010)	39
Figura 14: A base da indústria química. Adaptado de Bayer (2013)	41
Figura 15: Tecnologias de Utilização. Adaptado de Gresser (s.d.)	43
Figura 16: Métodos de estocagem de CO ₂ . Adaptado de IFP (s.d.).....	44
Figura 17: Etapas do aprisionamento de CO ₂ . Adaptado de ZEP (2012).....	47
Figura 18: Utilização de CO ₂ em EOR. Adaptado de Godec (2011)	48
Figura 19: Oferta e procura de CO ₂ para aplicação em EOR na Bacia <i>Permian</i> (EUA). Adaptado de Godec (2011).	49
Figura 20: Geração de energia geotérmica. Adaptado de Tecnologia (2013).....	50
Figura 21: Produtos químicos obtidos a partir do CO ₂ . Adaptado de Styring (2012).....	53
Figura 22: Utilização do CO ₂ . Adaptado de IASS-Potsdam (2013)	54
Figura 23: Sínteses químicas a partir do CO ₂ . Van-Dal et al. (2013)	55
Figura 24: Processo de carbonatação e os possíveis usos dos carbonatos gerados. Adaptado de Styring (2011)	60
Figura 25: Reforma de Gás Natural. Adaptado de Carbon Sciences, 2013	62
Figura 26: Reforma Tripla. Adaptado de Song (2006)	64
Figura 27: Reforma a seco proposta pela Carbon Sciences. Adaptado de Carbon Sciences, 2013	65
Figura 28: GTL através da reforma a seco. Adaptado de Carbon Sciences, 2013	66
Figura 29: Materiais dos eletrodos e os produtos obtidos a partir da redução do CO ₂ . Adaptado de Hori (2010)	67
Figura 30: Processo para converter CO ₂ em formiato/ácido fórmico. Adaptado de Sridhar e Hill (2011).	67
Figura 31: Densidade de energia recuperável. Adaptado de Sridhar e Hill (2011).....	68
Figura 32: Esquema do processo ERC. Adaptado de Mantra Venture Group, 2011	69
Figura 33: Diagrama de processo para a conversão de CO ₂ a combustível líquido utilizando processo eletroquímico. Adaptado de Graves et al. (2011).....	69

Figura 34: Processo de valorização do CO ₂ por fotoeletrocatalise. Adaptado de Mitsui Chemicals, 2013	71
Figura 35: Exemplos de cultivos de microalgas. À esquerda tanques abertos e à direita tanques fechados. Fonte: Styring, 2011.....	72
Figura 36: Utilização de microalgas. Adaptado de Styring, 2011.....	73
Figura 37: Esquema de processo utilizando enzimas para a melhoria do processo de captura e recuperação de CO ₂ por absorção com aminas. Adaptado de CO ₂ Solutions, 2013	74
Figura 38: Influência da utilização de enzimas na velocidade de reação e na altura da coluna de absorção em processo de captura utilizando o método de absorção química em aminas. Adaptado de CO ₂ Solutions, 2013.....	75
Figura 39: Capacidades das instalações de captura de CO ₂ por setores industriais. Adaptado de IEA CCS, 2013.....	76
Figura 40: Produção de plásticos a partir de fontes renováveis. adaptado de Bayer, 2013.....	77
Figura 41: Patentes relacionadas a tecnologias de CCS. Adaptado de IEA, 2013 a	82
Figura 42: Tecnologias de utilização do CO ₂ ao longo do tempo. Adaptado de IEA CCS, 2013	103

Índice de Tabelas

Tabela 1: Classificação dos países por emissão de CO ₂ (dados de 2008). Adaptado de IEAW (2010).....	3
Tabela 2: Propriedades Termodinâmicas do CO ₂ ; Fonte: Smith et al., 2007.....	6
Tabela 3: Vantagens e desafios das tecnologias de captura de CO ₂ . Adaptada de Kargari e Ravanchi (2012).....	16
Tabela 4: Tecnologias X Métodos de separação de CO ₂ . Adaptado de IEAGHG (2011)	18
Tabela 5: Reagentes e produtos obtidos por reação com o CO ₂ . Adaptado de Kargari e Ravanchi (2012).....	54
Tabela 6: Projetos de CCS em larga escala em plantas de geração de eletricidade no mundo. Adaptado de MIT, 2013. Data da última atualização da tabela 13 de Dezembro de 2013	83
Tabela 7 : Projetos de CCS (exclusos os projetos para plantas de geração de energia). Adaptado de MIT, 2013. Data da última atualização da tabela 9 de Dezembro de 2013.....	85
Tabela 8: Projetos de EOR em escala comercial usando CO ₂ gerado pela ação antropogênica. Adaptado de MIT, 2013. Data da última atualização da tabela 11 de Dezembro de 2013	87
Tabela 9: Projetos de CCS em escala piloto. Adaptado de MIT, 2013. Data da última atualização da tabela 6 de Dezembro de 2013	88
Tabela 10: Projetos de CCS anunciados. Adaptado de MIT, 2013. Data da última atualização da tabela 9 de Dezembro de 2013	90

Lista de Abreviaturas

- BCFD - *billion cubic feet per day* (Bilhões de pés cúbicos por dia)
- CCS - *Carbon Dioxide Capture and Storage* (Captura e armazenamento de dióxido de carbono)
- CCU - *Carbon Dioxide Capture and Utilization* (Captura e utilização de dióxido de carbono)
- CP - Carbonato de Propileno
- CRI - Carbon Recycling International
- DEA - Dietanolamina
- DMC - Carbonato de Dimetila
- DME - Dimetileter
- EGR - *Enhanced Gas Recovery* (Recuperação melhorada de gás)
- EGS - *Enhanced Geothermal Systems* (Sistemas de geotermia avançados)
- EOR - *Enhanced Oil Recovery* (Recuperação melhorada de petróleo)
- EPSRC - *Engineering and Physical Sciences Research Council* (Conselho de Pesquisa em Engenharia e Ciências Físicas)
- ERC - *Electroreduction of Carbon Dioxide* (Eletroredução do Dióxido de Carbono)
- GHG - *Greenhouse Gas* (Gases de efeito estufa)
- GLP - Gás Liquefeito de Petróleo
- GNL - Gás Natural Liquefeito
- GTL - *Gas to Liquids* (Gás à líquidos)
- IEA - *International Energy Agency* (Agência internacional de energia)
- IGCC - *Integrated Gasification Combined Cycle* (Ciclo combinado à gaseificação integrada)
- MDEA - Metildietanolamina
- MEA - Monoetanolamina
- Mt - *Megatonne* (Mega tonelada)
- MTO - *Methanol to Olefins* (Metanol à olefinas)

MTBE - Éter metil-terc-butílico

s.d. - *sine datum* (sem data)

NGCC - *Natural Gasification Combined Cycle* (Ciclo combinado de gaseificação natural)

PC - *Post-combustion* (Pós-combustão)

PPC - Carbonato de Polipropileno

PPP - *Polyether Polycarbonate Polyols* (Polióis Policarbonato Poliéter)

PSA - *Pressure Swing Adsorption* (Adsorção por variação de pressão)

Psig - *Pounds per square inch gage* (Libra força por polegada quadrada manométrica)

RM - Metanol Renovável

SNG - *Substitute Natural Gas* (Substituto de Gás Natural)

SYNGAS - Gás de síntese

THF - Tetrahidrofurano

UNFCCC - *United Nations Framework Convention on Climate Change* (Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima)

WGS - *Water Gas Shift* (Reação de shift água-gás)

ZIF - *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (Estrutura zeolítica de imidazólio)

1. Introdução

1.1. Motivação

As pesquisas existentes para utilização, captura e transporte de CO₂ foram e estão sendo motivadas por problemas ambientais decorrentes da intensificação do aquecimento global e da crescente conscientização social em promover o uso de matérias-primas renováveis, especialmente aquelas que substituam matérias-primas fósseis. Deste modo, o conceito de sustentabilidade vem propondo alternativas para conservação de recursos naturais, reduzindo a dependência da sociedade atual por petróleo e buscando matérias-primas provenientes de fontes renováveis. A iniciativa de se proteger o meio ambiente produziu leis e protocolos internacionais regulamentando as emissões de gases de efeito estufa na atmosfera. Ao evitarem-se emissões de CO₂ e buscar-se a captura e a utilização de CO₂ emitido, está-se cumprindo com essas regulamentações, perseguindo-se um futuro melhor.

Atualmente, ao se buscar alternativas para reduzir e utilizar o CO₂, é necessário ter em mente que não é economicamente viável desativar as usinas termoeletricas instaladas substituindo-as por novas plantas geradoras de energia verde. O mesmo raciocínio se aplica à produção de *commodities* químicas requeridas pelas diversas cadeias produtivas. Desta forma, as alternativas mais promissoras serão as que permitam utilizar as estruturas instaladas e adaptá-las de modo a melhorar o seu desempenho ambiental, transformar o CO₂ em uma matéria-prima que possa de fato atender às necessidades de mercado. Conclui-se que, no curto e médio prazo (uma a duas décadas) deve-se buscar não uma transformação, mas sim uma adaptação tecnológica.

1.2. Contextualização do Tema

Desde a revolução industrial até os dias de hoje, o consumo de fontes de energia não renováveis tem aumentado e com elas as emissões de CO₂. Tendo começado pela queima de carvão, seguido pela exploração e utilização de petróleo, atualmente buscam-se fontes de energia que sejam renováveis e limpas. Contudo, no curto prazo, a demanda crescente por energia permanecerá atendida por fontes fósseis (IEA, 2011).

Ao contrário do que se possa pensar, pesquisas e testes acerca das tecnologias de captura não foram motivados nos tempos recentes por preocupações ambientais e mudanças climáticas. Na verdade, essas tecnologias foram desenvolvidas como forma de se obter CO₂ barato para ser utilizado na recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery*, EOR). Entre os anos de 1970 e 1980, diversas plantas de captura de CO₂ foram construídas nos Estados Unidos com o intuito de se obter essa matéria-prima a preços acessíveis para aumentar a produção de petróleo. No entanto, com a posterior queda dos preços do petróleo, em meados dos anos 80, a captura de CO₂ passou a ser muito cara para ser utilizada para operações de EOR, deixando de ser atraente de um ponto de vista econômico, e muitas dessas plantas de captura acabaram sendo desativadas (Herzog et al., 2009).

Atualmente, as pesquisas e os investimentos nessa área ganham força, desta vez por conta de um contexto global de preocupação com o meio ambiente. Se antes o CO₂ era visto como inofensivo, hoje se sabe que ele tem um papel importante no ciclo do carbono e que o aumento da sua concentração na atmosfera tem causado uma intensificação do aquecimento global decorrente do efeito estufa, além de consequências para a saúde pública como aumento de doenças pulmonares e doenças de fundo alérgico (Oliveira, 2013).

De forma a buscar reverter a situação atual, diversas conferências e regulamentos internacionais têm sido desenvolvidos. Começando com a Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC) em 1992 (IPAM, 2014), seguiram-se o Protocolo de Kyoto, que entrou em vigor em 2005 e que teve a sua validade prorrogada até 2020 e a Conferência das Partes (COP18), além de conferências como a ECO-92 dentre outras. A organização das Nações Unidas, assim como conselhos da União Europeia, têm estabelecido metas para a redução das emissões de CO₂.

A Tabela 1 é uma georreferência das emissões de CO₂ geradas pela atividade humana no mundo, tendo sido elaborada em 2008. É possível observar que os Estados Unidos e a China são os maiores emissores mundiais, principalmente devido às usinas de geração de energia. Embora a China seja o país que mais emite CO₂, são os Estados Unidos que ocupam a primeira posição em consumo de energia elétrica per capita. (Herzog et al., 2009)

Tabela 1: Classificação dos países por emissão de CO₂ (dados de 2008). Adaptado de IEAW (2010)

Posição	País	Emissão Anual de CO ₂ (em 1000 Mt)	% do total global
1	China	7.031.916	23,33%
2	Estados Unidos	5.461.014	18,11%
3	Índia	1.742.698	5,78%
4	Rússia	1.708.653	5,67%
5	Japão	1.208.163	4,01%
6	Alemanha	786.660	2,61%
7	Canadá	544.091	1,80%
8	Irã	538.404	1,79%
9	Reino Unido	522.856	1,73%
10	Coréia do Sul	509.170	1,69%
11	México	475.834	1,58%
12	Itália	445.119	1,48%
13	África do Sul	435.878	1,45%
14	Arábia Saudita	433.557	1,44%
15	Indonésia	406.029	1,35%
16	Austrália	399.219	1,32%
17	Brasil	393.220	1,30%
18	França	376.986	1,25%
19	Espanha	329.286	1,09%
20	Ucrânia	323.532	1,07%
21	Polônia	316.066	1,05%
22	Tailândia	285.733	0,95%
23	Turquia	283.980	0,94%
24	Taiwan	258.599	0,86%
25	Cazaquistão	236.954	0,79%
26	Egito	210.321	0,70%
27	Malásia	208.267	0,69%
28	Argentina	192.378	0,64%
29	Países Baixos	173.750	0,58%
30	Venezuela	169.533	0,56%
31	Paquistão	163.178	0,54%
32	Emirados Árabes	155.066	0,51%
33	Outros Países	3.162.011	11,34%
	Mundo	29.888.121	100%

A combustão da maior parte das substâncias contendo carbono produz CO₂. A obtenção de energia na sociedade moderna está baseada na combustão de combustíveis fósseis, sendo os principais: carvão, petróleo e gás natural. Esforços têm sido feitos para buscar-se um desenvolvimento sustentável com a redução não só das emissões de CO₂, mas também da concentração do mesmo na atmosfera. Empresas, governos e organizações mundiais têm buscado soluções e estabelecido metas e planos para reverter a situação atual e garantir um futuro onde desenvolvimento econômico e industrial possam ser feitos de maneira sustentável.

Estudos como o de Herzog et al. (2009) e conferências como a realizada pela Comissão Européia (2011) e pela UNIDO (2010), além dos trabalhos elaborados pela IEA (1993, 2008, 2010, 2011 e 2013) mostram a importância e abrangência do assunto de redução de emissões de dióxido de carbono, buscada principalmente por métodos de captura, transporte e utilização do CO₂.

1.3. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é a construção de um mapa tecnológico para apoio à tomada de decisões dos diversos *stakeholders* comprometidos com iniciativas de redução de emissões de CO₂ e com a mudança de paradigma que transforma CO₂ em matéria-prima renovável para a indústria química.

Como objetivos específicos do trabalho têm-se:

- a) Definir os principais motivadores do mundo atual para o controle das emissões, em um contexto internacional, que promoverão o desenvolvimento de tecnologias de captura, transporte e sequestro de carbono (*Carbon Capture, Transport and Sequestration, CCS*) e de captura, transporte e utilização de carbono (*Carbon Capture, Transport and Utilization, CCU*);
- b) Levantar as principais tecnologias e processos existentes atualmente para a CCTS e CCTU, caracterizando o aspecto “maturidade”, consultando-se artigos, patentes, relatórios mapas tecnológicos disponíveis em literatura aberta. Com este objetivo, pretende-se reunir as principais tecnologias existentes atualmente tanto em escala laboratorial quanto em escala piloto e comercial;
- c) Avaliar e organizar as tecnologias levantadas segundo o seu nível de desenvolvimento visando à construção de um mapa tecnológico que associe metas de médio e de longo prazo às soluções tecnológicas, para as tecnologias de CCS e CCU, organizadas em um horizonte temporal. Possibilita-se, assim, uma visão de quais serão as mais promissoras para o futuro a curto, médio e longo prazo. Deste modo, este trabalho objetiva ser um guia para a evolução dos métodos de redução de emissão de CO₂ na atmosfera.

1.4. Estrutura do Trabalho

Este trabalho contém uma descrição dos métodos de captura, transporte e utilização do CO₂, constituído de 5 capítulos.

Neste primeiro capítulo, encontra-se a introdução, com a motivação para este trabalho, assim como o seu contexto e os objetivos.

O segundo capítulo, o de revisão bibliográfica, apresenta os estudos feitos tanto na área de construção de mapas tecnológicos quanto das tecnologias de captura sendo elas (i) pós-combustão; (ii) pré-combustão; e (iii) oxi-combustão. Em seguida, são apresentados os principais métodos de captura de CO₂ existentes atualmente, tanto os em escala industrial quanto ainda em escala experimental laboratorial. Apresentam-se, a seguir, as tecnologias de transporte. Ainda no segundo capítulo, é apresentado um levantamento das tecnologias de utilização, organizadas em 3 partes, sendo elas: (i) utilização sem transformação; (ii) utilização com transformação química; e (iii) utilização com transformação biológica. Este segundo capítulo é finalizado com uma apresentação e breve explicação sobre iniciativas governamentais e empresariais, contendo projetos em fase de planejamento assim como em fase de operação para a captura e utilização do CO₂, seguido de uma tabela com patentes existentes no domínio estudado.

O terceiro capítulo trata da metodologia utilizada para a concepção do mapa tecnológico, explicitando as ferramentas computacionais utilizadas, assim como a escolha da estrutura do mapa tecnológico. No quarto capítulo, o mapa tecnológico construído é apresentado. O quinto capítulo contém uma breve conclusão sobre os assuntos abordados.

As referências bibliográficas são encontradas ao final deste trabalho.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Termodinâmica do CO₂

O CO₂ é um gás (em condições normais de temperatura e pressão) incolor e inodoro. É uma molécula linear com ligação dupla entre o carbono e os átomos de oxigênio, existindo na natureza e servindo como fonte de carbono para a fotossíntese das plantas. A sua concentração na atmosfera vem aumentando com o passar dos anos e em maio de 2013 atingiu o valor de 400 ppm (G1, 2013).

Algumas das principais propriedades termodinâmicas do CO₂ são listadas na Tabela 2 abaixo (Smith et al., 2007).

Tabela 2: Propriedades Termodinâmicas do CO₂ ; Fonte: Smith et al., 2007

Propriedade	Valor e unidade
Massa molecular	44,01 g/mol
Ponto de sublimação a 1 atm	-78,5 °C
Ponto triplo a 5,1 atm	-56,5 °C
Pressão no ponto triplo	5,185 bar
Temperatura crítica (T _c)	31,04 °C
Pressão crítica (P _c)	72,85 atm
Densidade crítica (ρ _c)	0,468 g/cm ³
Densidade do gás a 0°C e 1 atm	1,976 g/L
Densidade do líquido a	
0°C e 1 atm	928 g/L
25°C e 1 atm	0,712 vol/vol
Densidade do sólido	1560 g/L
Volume específico a 1 atm e 21°C	0,546 m ³ /kg
Calor latente de vaporização:	
no ponto triplo (-78,5°C)	353,4 J/g
a 0°C	231,3 J/g
Viscosidade a 25°C e 1 atm CO ₂	0,015 cP
Solubilidade em água a:	
0°C e 1 atm	0,3346g CO ₂ /100g-H ₂ O
25°C e 1 atm	0,1449g CO ₂ /100g-H ₂ O
Calor de formação a 25°C, ΔH ^o _{gás}	-393,5 kJ/mol
Entropia de formação a 25°C, S ^o _{gás}	213,6 J/K mol
Energia livre de Gibbs de formação a 25°C, ΔG ^o _{gás}	-394,3 kJ/mol
Capacidade calorífica a pressão constante a 25°C	37,1 J/mol °C
Capacidade calorífica a volume constante a 25°C	28,1 J/mol °C
Condutividade térmica	14,65 mW/(m K)
Viscosidade a 0°C	0,0001372 Poise

A Figura 1 mostra o diagrama de fases do CO₂, com o comportamento a diferentes pressões e temperaturas. Pode-se identificar o ponto triplo, onde têm-se simultaneamente as fases líquida, sólida e gás; e o ponto crítico, a partir do qual tem-se fluido supercrítico, caracterizado por apresentar propriedades de líquido e gás. Essas características do CO₂ têm um papel fundamental na definição de processos de captura, utilização e, principalmente, no seu transporte (de Medeiros et al., 2008).

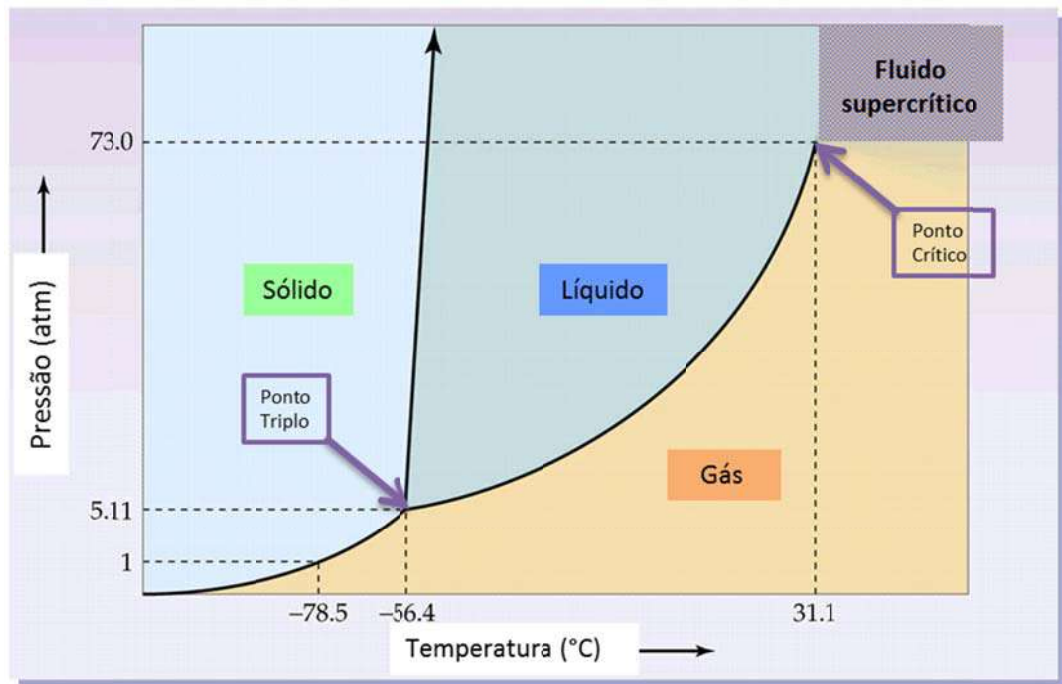


Figura 1: Diagrama de fases do CO₂ (adaptado de: Ultrachemistry, 2013)

2.2. Construção de um Mapa Tecnológico

Os mapas tecnológicos, também conhecidos por *roadmaps*, têm sido de grande importância para as empresas em todo o mundo como forma de planificar e planejar o desenvolvimento de tecnologias futuras, o andamento de um projeto, e as tendências do mercado. É um conceito inicialmente desenvolvido pela Motorola há mais de 25 anos para dar suporte no planejamento produto-tecnologia. Os mapas organizam medidas a serem adotadas ou etapas em uma escala de tempo, geralmente de curto, médio e longo prazo para a tecnologia ou o projeto em questão. (Phaal, s.d.)

Os mapas tecnológicos podem ser apresentados nas mais diferentes formas, mas, geralmente, são compostos por gráficos de diversas camadas, baseados no tempo, que permitem acompanhar o desenvolvimento tecnológico alinhado com as tendências e

motivadores do mercado. Um exemplo pode ser visto na Figura 2. Segundo Phaal (s.d.), eles podem ter uma abordagem voltada tanto ao propósito - podendo ser o planejamento do produto, do serviço/capacidade, da estratégia, do longo alcance, do conhecimento, da programação, do processo ou da integração de diferentes domínios - quanto ao formato, sendo multicamadas, em barras, tabelas, gráficos, uma única camada, texto, fluxograma ou de maneira pitoresca utilizando metáforas para sustentar o objetivo.

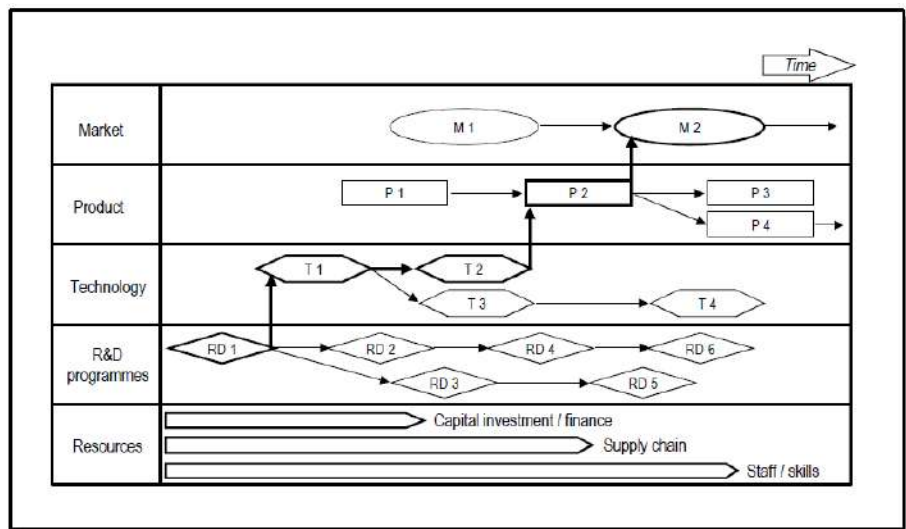


Figura 2: Estrutura de um Roadmap (Phaal, s.d.)

Os mapas (ou *Roadmaps*) podem ser construídos baseados em pesquisas bibliográficas, pesquisas de mercado e/ou em workshops. Um exemplo deste último foi um workshop realizado pela Unido (United Nations Industrial Development Organization – Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial) em 2010 com o objetivo de fixar um mapa tecnológico para CCS (*Carbon Capture and Storage*) para a indústria (Godec, 2011). Nesse tipo de evento, os participantes são divididos em grupos e, após apresentações, os assuntos são debatidos de forma a se chegar a medidas concretas que possam ser aplicadas, levando à elaboração de um *Roadmap*.

Segundo Phaal (s.d.), outra maneira de se construir um *Roadmap* mais adequada para o ambiente empresarial é o de promover debates e reuniões em que membros de diferentes departamentos possam interagir entre si. Com essa amplitude de pontos de vista e domínio em diferentes partes de um projeto, é possível construir um mapa que se aproximará da realidade e que possibilitará à empresa conseguir cumprir as etapas dentro dos prazos estabelecidos.

Sendo através de um workshop, de uma equipe multidisciplinar em uma empresa ou uma única pessoa construindo um *Roadmap*, ele deve alinhar o “*know-why*” (propósito), “*know-what*” (o que quer entregar), “*know-how*” (recursos) e “*know-when*” (quando). A sua elaboração pode ser dividida em três fases. São elas a de Atividade Preliminar, Desenvolvimento da Tecnologia de *Roadmap* e Atividade de Acompanhamento (Garcia, Bray, 1997).

1ª Fase - Atividade Preliminar

Nesta fase o objetivo principal deve ser o de determinar as partes que serão envolvidas no processo, de acordo com a abrangência e a extensão do projeto; buscar o apoio e a equipe de liderança. A visão e a intenção do projeto a ser feito devem ser claras para todos os envolvidos e, principalmente, definir o escopo e os limites do *Roadmap* que será feito, determinando as necessidades e o nível de aprofundamento e detalhes. Nesta etapa, deve-se focar nas necessidades e não nas soluções existentes.

2ª Fase - Desenvolvimento do Mapa Tecnológico

Esta é a fase de construção do mapa tecnológico em si, e é dividida em sete etapas. Vale lembrar que o significado de produto que será utilizado nesta descrição pode referir-se a um produto, uma tecnologia, uma ideia, um contexto ou até mesmo a uma temática, é o motivo central da construção do *Roadmap*.

a. Identificar o “produto” que será o foco do *Roadmap*: Deve haver um consenso a respeito das necessidades que o “produto” tem, podendo analisar-se diferentes cenários e contextos nos quais o “produto” possa se inserir.

b. Identificar os requisitos críticos do sistema e os seus alvos/objetivos: Ao determinarem-se os requisitos críticos do sistema abordado, está-se criando a moldura para o *Roadmap*. Estes requisitos podem ser, por exemplo, a viabilidade e os custos de uma nova tecnologia, ou os seus motivadores. Para cada requisito, devem-se definir os objetivos e o alvo a ser atingido, de forma que a abordagem não se torne vaga e sem foco.

c. Especificar as principais áreas da tecnologia: Elas devem ser especificadas a fim de ajudar a alcançar os requisitos críticos do sistema, transformando-os em motivadores (*drivers*) tecnológicos.

d. Especificar os *drivers* tecnológicos e os seus alvos/objetivos: Os *drivers* tecnológicos e seus objetivos são determinados baseados nos requisitos críticos do sistema. Eles especificam o quão viáveis devem ser as alternativas tecnológicas para se obter um dado desempenho em uma certa data. Deve-se selecionar as alternativas tecnológicas dentre as existentes.

e. Identificar alternativas tecnológicas e as suas linhas do tempo: Deve-se identificar as alternativas tecnológicas que podem satisfazer os alvos/objetivos identificados. Em seguida, uma linha do tempo deve ser feita para cada uma das alternativas. A fim de melhor posicionar as informações no tempo, fatores como a existência de patentes, de plantas piloto, a escala dessas plantas piloto, a existência de uma planta comercial, adoção da tecnologia por uma grande empresa e a publicação em artigos, devem ser avaliados.

f. Recomendar as alternativas tecnológicas que devem ser buscadas: Determinar com qual das alternativas tecnológicas deve-se seguir e quando trocar para uma tecnologia diferente. Esta etapa inclui também consolidar as melhores informações e desenvolver um consenso a partir de pontos de vista de diferentes especialistas no assunto, podendo ser feito também pela análise e estudo de artigos e publicações.

g. Criar o relatório do *Roadmap*: O relatório deve ser escrito incluindo a identificação e descrição de cada área tecnológica e o seu status atual, os fatores críticos que se não forem atingidos atrasarão, ou até mesmo impedirão, a sequência do *Roadmap* de ser seguida, as áreas e os domínios não abordados e as recomendações técnicas e as recomendações para implementação.

3ª Fase – Atividade de acompanhamento

Nesta fase, deve-se criticar e validar o mapa tecnológico. Isso deve ser feito por um grupo mais amplo do que o que participou em sua elaboração. Deve-se questionar se os alvos e os objetivos estabelecidos serão alcançados quando as alternativas tecnológicas serão desenvolvidas, se as alternativas tecnológicas são viáveis, se há tecnologias importantes faltando, se o *Roadmap* está claro e compreensível para pessoas que não participaram da sua elaboração.

O Roadmap tendo sido aprovado, seleciona-se a melhor tecnologia e faz-se as decisões de investimento. Baseado nas alternativas tecnológicas recomendadas, deve-se traçar um plano para a execução e a implementação do Roadmap.

De modo a se garantir o uso continuado do Roadmap, este deve ser constantemente revisado e atualizado. Desta maneira, no processo de atualização, a 1ª Fase será menos trabalhosa do que da primeira vez, tendo em vista que as partes participantes e os objetivos já estão claros e formulados. A frequência de atualização deve ser feita de acordo com normas internas da empresa ou ajustada segundo a velocidade de mudanças e inovações no ramo.

Para este trabalho, o mapa tecnológico foi desenvolvido baseado em artigos e publicações existentes no domínio de tecnologias de captura, utilização e transporte de gás carbônico. As informações foram organizadas seguindo uma escala de tempo considerada adequada para a análise das tecnologias em questão, dividida em:

- hoje;
- de 1 a 5 anos;
- de 5 a 10 anos; e
- de 10 a 15 anos.

Os *drivers* tecnológicos tratados são produtos, tecnologias de captura, tecnologias de transporte e tecnologias de utilização.

2.3. Motivadores

Estima-se que atualmente mais de 30 bilhões de toneladas de CO₂ são gerados anualmente por atividades antrópicas em todo o mundo (Kargari e Ravanchi, 2012). De modo a reduzirem-se as emissões de CO₂, as abordagens possíveis são reduzir a queima de combustíveis fósseis, incluindo a redução da demanda por eletricidade oriunda dessas fontes; melhorar a eficiência das plantas de geração de energia elétrica (principalmente termoeletricas), de forma a produzir mais energia com uma menor emissão de gases de efeito estufa, esse conceito sendo aplicável ao ramo de produção industrial; e promover a captura e estocagem/utilização do CO₂. As tecnologias de CCS

e CCU são a saída para uma sociedade ainda baseada em combustíveis fósseis como principal fonte de energia. Essas tecnologias permitem que as matérias-primas de origem fóssil continuem a ser utilizadas, reduzindo as emissões de CO₂ a elas relacionadas, concedendo mais tempo para o desenvolvimento de fontes alternativas para a geração de energia.

Durante reunião da Comissão Europeia realizada em 2011, em Bruxelas (Comissão Europeia, 2011), a “Estratégia Europa 2020” para um crescimento inteligente, sustentável e inclusivo conta com objetivos a serem cumpridos pela União Europeia até 2020. Um desses é o de Clima e Energia no qual os Estados-Membros se comprometem a reduzir, até 2020, as emissões dos gases de efeito estufa em 20% e aumentar em 20% a utilização de fontes renováveis de energia em relação a 1990. A Figura 3 mostra as reduções que devem ser feitas por setores de forma a atingir as metas. A linha vermelha, na parte superior, mostra a previsão de redução caso não haja mudanças na política atual. Deste modo é possível concluir que ainda há muito a se fazer, implementar e melhorar de forma a alcançar, em 2050, os valores estabelecidos de redução de 80% das emissões relativas ao ano de 1990. A Figura 4 mostra de forma intuitiva as metas que devem ser atingidas para se conseguir o resultado esperado para 2050.

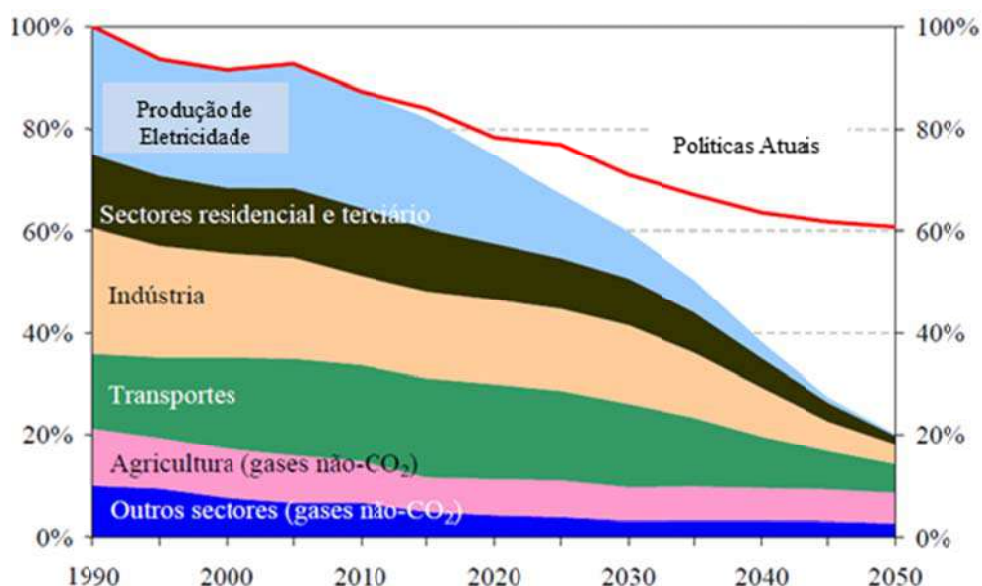


Figura 3: Metas para a redução das emissões de gases com efeito estufa na União Europeia. Adaptado de Comissão Europeia (2011).



Figura 4: Estratégias para cumprimento, em 2050, de redução de 80% de emissões de CO₂ em relação a 1990. Adaptado de Comissão Europeia (2012).

O Blue Map Scenario, elaborado pela Agência Internacional de Energia (IEA – International Energy Agency), avaliou estratégias para a redução de emissões de gases de efeito estufa em 50% até 2050 (em relação aos níveis de 2005) (IEA, 2013 b). O resultado obtido pode ser visto na Figura 5. Nesta, observa-se que as tecnologias de CCS são responsáveis por 1/5 das reduções totais esperadas para 2050, o que torna essas tecnologias de grande importância para o cumprimento das metas. A Figura 6, por sua vez, mostra o ritmo no qual as tecnologias de CCS devem ser implementadas até 2050, indicando uma previsão da quantidade de projetos assim como a sua repartição em diferentes setores. Como pode ser visto, há muito a se desenvolver, principalmente em relação às emissões de CO₂ pelas usinas de geração de energia a base de carvão.

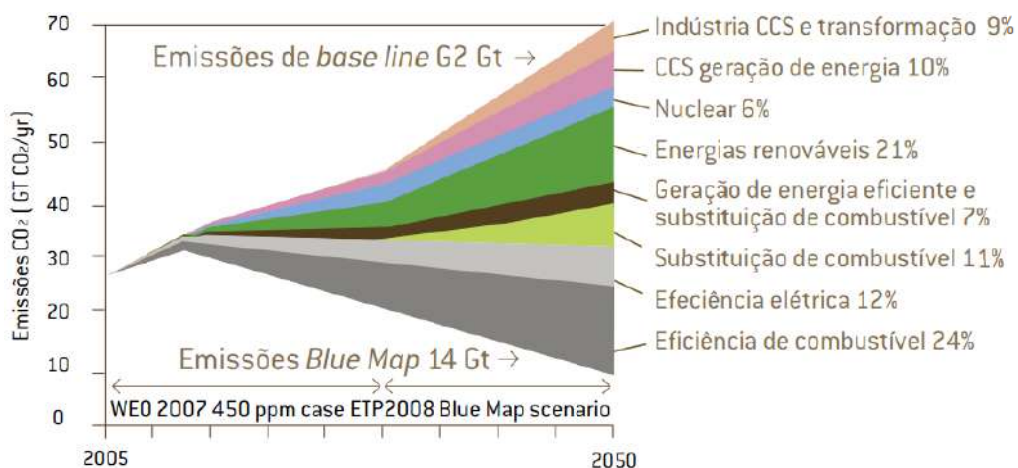


Figura 5: Redução de emissões de CO₂ por setores. Fonte: IEA, Energy Technology Perspectives (2008)

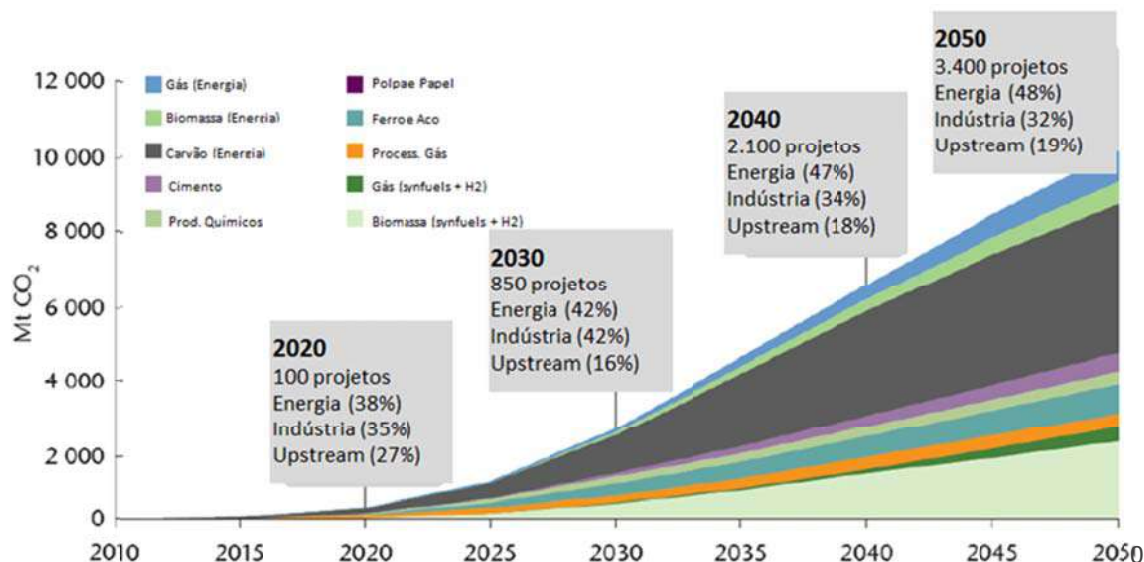


Figura 6: Emprego de tecnologias de CCS por setor. Adaptado de IEA (2011)

Dado o contexto mundial, medidas governamentais e empresariais têm sido tomadas a fim de promover um abatimento das emissões de CO₂. Tem-se buscado também fontes de energia alternativas ao combustível fóssil, expandindo pesquisas e utilização de energias limpas, porém perenes como a eólica e a solar. Estudos têm avaliado a capacidade de se estocar energia, transformando os excessos produzidos pelas energias perenes em diversas formas de carbono reduzido que poderão ser posteriormente utilizados para geração de energia elétrica em horários de pico por exemplo (e.g., Newman et al., 2012).

O CO₂ atualmente começa a ser considerado como uma matéria-prima renovável (e.g., Aresta et al., 2013), aplicável em diferentes setores da indústria química e de combustíveis sintéticos, além de ter o seu uso em exploração de petróleo e gás em expansão (Godec, 2011), o que representa uma mudança de paradigma, transformando-o da categoria de rejeito para a de insumo, agregando valor (Aresta et al., 2013). Esses são motivadores para a implementação de tecnologias de captura, transporte e utilização de CO₂ na sociedade atual.

2.4. Tecnologias de Captura

O CO₂ é obtido como subproduto de diversos processos industriais. Alguns exemplos dessas fontes de CO₂ são os processos para produção de (Suresh, 2010):

- Hidrogênio (gás de síntese): reforma a vapor do gás natural, tanto na reação do metano com água quanto na reação de *shift*;
- Álcool etílico: subproduto da fermentação alcoólica;
- Gás natural sintético (SNG): Neste processo um hidrocarboneto líquido, como a nafta, é convertido a metano e o excesso de carbono é removido na forma de gás carbônico;
- Óxido de etileno: CO₂ é recuperado de plantas que utilizam oxigênio para oxidação catalítica;
- Fosfato de sódio: obtido da reação de carbonato de sódio com ácido fosfórico;
- Combustão de materiais carbonáceos (e.g., indústria de cimento);
- Redução de óxidos metálicos com CO (e.g., indústria siderúrgica).

Além desses processos, o CO₂ pode ser obtido também de fontes naturais subterrâneas e principalmente da queima de combustíveis como para geração de energia e geração de calor em motores de combustão.

Para que esse CO₂ não seja lançado diretamente à atmosfera, intensificando o efeito estufa e conseqüentemente o aquecimento global, além de respeitar normas ambientais, deve-se buscar maneiras de capturá-lo de gases exaustos. Na geração de energia, de uma maneira geral, as tecnologias de captura podem ser separadas em três tipos: as de pós-combustão, de pré-combustão e de oxi-combustão, cada uma possuindo seus métodos de captura, como pode ser visto na Tabela 3 (Kargari e Ravanchi, 2012). Estima-se que os custos associados à captura estejam entre €60 e €80 por tonelada de CO₂ capturado (IFP, s.d.).

Tabela 3: Vantagens e desafios das tecnologias de captura de CO₂. Adaptada de Kargari e Ravanchi (2012)

Tecnologia de Captura do CO ₂	Método de Captura	Vantagens	Desafios
Pré-combustão	Solvente Físico	<ul style="list-style-type: none"> - O processo de recuperação não requer calor. - É comum ao H₂S ter uma elevada solubilidade nesse tipo de solvente, permitindo a remoção combinada de CO₂/H₂S. - Os sistemas para recuperação de CO₂ a elevadas pressões através de esgotamento a vapor podem ser otimizados para plantas de geração de eletricidade. 	<ul style="list-style-type: none"> - Perde-se pressão de CO₂ durante a recuperação por <i>flash</i>. - É necessário esfriar o gás de síntese para a captura de CO₂ e, depois, reaquecê-lo e umidificá-lo para queimá-lo na turbina. - Devido à baixa solubilidade, pode necessitar a circulação de grande volume de solvente, resultando em grande quantidade de carga para as bombas. - Há perda parcial de H₂ e CO₂.
	Adsorvente Sólido	<ul style="list-style-type: none"> - A recuperação do CO₂ não requer calor. - É comum ao H₂S ter uma elevada solubilidade nesse tipo de adsorvente, permitindo a remoção combinada de CO₂/H₂S. - Os sistemas para recuperação de CO₂ a elevadas pressões através de esgotamento a vapor podem ser otimizados para plantas de geração de eletricidade. 	<ul style="list-style-type: none"> - Perde-se pressão de CO₂ durante a recuperação por <i>flash</i>. - É necessário esfriar o gás de síntese para a captura de CO₂ e, depois, aquecê-lo novamente e umidificá-lo para queimá-lo na turbina. - Há perda parcial de H₂ e CO₂.
	Membrana H ₂ /CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Membrana permeável para H₂ ou CO₂: - Não há carga de vapor ou atrito químico. - Membrana que permeie exclusivamente H₂: - Pode fornecer CO₂ a alta pressão, reduzindo fortemente os custos de compressão. - A permeação de H₂ pode deslocar a reação de <i>shift</i> do CO para a conversão completa, alcançando potencialmente a reação de <i>shift</i> a baixo custo e altas temperaturas. 	<ul style="list-style-type: none"> - A separação por membrana de H₂ e CO₂ é mais desafiadora do que a diferença de massa molecular sugere. - Devido à diminuição nos diferenciais de pressão parcial, haverá perda parcial de H₂ e CO₂. - Nas membranas seletivas de H₂, é necessária a compressão de H₂ o que se equipara aos ganhos no fornecimento de CO₂ pressurizado. Nas membranas seletivas a CO₂, este é liberado como permeado a baixa pressão, sendo necessária a sua recompressão.
	Membrana de Troca Água-Gás	<ul style="list-style-type: none"> - Promove uma conversão mais alta de CO H₂O, em CO₂ e H₂, do que em um reator convencional - Reduz a captura de CO₂ e os custos de produção de H₂. - Aumenta a eficiência líquida da planta. 	<ul style="list-style-type: none"> - Apenas uma etapa de WGS (<i>Water Gas Shift</i>) com a utilização de membrana integrada. - Seletividade de H₂ ou CO₂ melhorada. - Otimização de membranas para as condições do reator de WGS.

Pós-combustão	Solvente	<ul style="list-style-type: none"> - Os solventes químicos provêm um alto potencial químico, o que é necessário para a captura seletiva a partir de correntes com baixa pressão parcial de CO₂. - A absorção permite uma boa integração energética e facilidade de seu gerenciamento (útil para reações exotérmicas). 	<ul style="list-style-type: none"> - Compensações entre calor e cinética de reação. - Expressiva quantidade de energia necessária para aquecer, resfriar e bombear o líquido de carreador não reativo (normalmente água). - O esgotamento a vácuo pode reduzir as exigências da corrente de regeneração, mas é dispendioso.
	Adsorvente Sólido	<ul style="list-style-type: none"> - As plantas químicas provêm grandes capacidades/rápida cinética (captura a partir de correntes de CO₂ de baixa pressão). - Apresenta maior capacidade por massa ou por volume do que produtos químicos similares utilizados para absorção. - Requer menor aquecimento do que o esgotamento. - Processo a seco - menos sensível às condições de aquecimento do que o processo de esgotamento. 	<ul style="list-style-type: none"> - É necessário aquecimento para reverter a reação química (regeneração do solvente), no entanto, menos do que nos casos de esgotamento. - O gerenciamento do calor em sistemas sólidos é difícil, o que pode limitar a capacidade e/ou criar problemas operacionais quando a reação de absorção é exotérmica. - A queda de pressão pode ser maior em aplicações com gases de combustão. - Atrito/desgaste do adsorvente.
	Membrana	<ul style="list-style-type: none"> - Sem vapor. - Sem produtos químicos. - <i>Design</i> simples e modular. - "Operação unitária" versus "processo" complexo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tende a ser mais adequado para processos como IGCC. - Compensações entre recuperação e pureza. - Requer alta seletividade. - Baixa economia de escala. - Podem ser necessárias várias etapas/correntes de reciclo.
Oxi-combustão	Destilação Criogênica e Adsorvente Sólido	<ul style="list-style-type: none"> - Os produtos de combustão são CO₂ e água. Este CO₂ relativamente puro é facilmente separado, fazendo com que o processo de sequestro seja menos dispendioso. 	<ul style="list-style-type: none"> - As atuais plantas de separação criogênica de ar para produção de O₂ são caras e intensivas em energia. - Alto custo no reciclo de CO₂. - Conversão de sistemas de queima de ar em sistemas de queima de oxigênio. - As altas temperaturas podem degradar os materiais das caldeiras. - Necessário o uso de materiais para altas temperaturas. - Excesso de constituintes do gás de combustão (O₂, SO₂, NOx, Hg) na corrente de sequestro.

Os métodos de captura podem ser divididos em processos de adsorção, absorção, separação por membranas e criogenia que não são processos exclusivos a uma única tecnologia (IEAGHG, 2011). Esses métodos serão vistos na sessão 2.5.

A Tabela 4 resume a relação entre as tecnologias e as famílias de métodos de captura mostrados acima.

Tabela 4: Tecnologias X Métodos de separação de CO₂. Adaptado de IEAGHG (2011)

Técnicas de Separação	Pós-combustão	Combustão de Oxi-combustíveis	Pré-combustão
Absorção química e física	Solventes químicos	-	Solventes Físicos Solventes Químicos
Membrana	Polímero – Cerâmica – Carbono	Polímero	Polímero – Cerâmica - Paládio
Adsorção	Zeólitas - Carbonos ativados - Peneiras moleculares	Zeólitas - Carbonos ativados - Adsorventes (O ₂ /N ₂)	Zeólitas - Carbonos ativados - Alumínio e sílica gel
Criogenia	-	Destilação	-

A Figura 7 mostra de forma esquemática as tecnologias de captura de CO₂ de processos industriais, a saber: pós, pré e oxi-combustão.

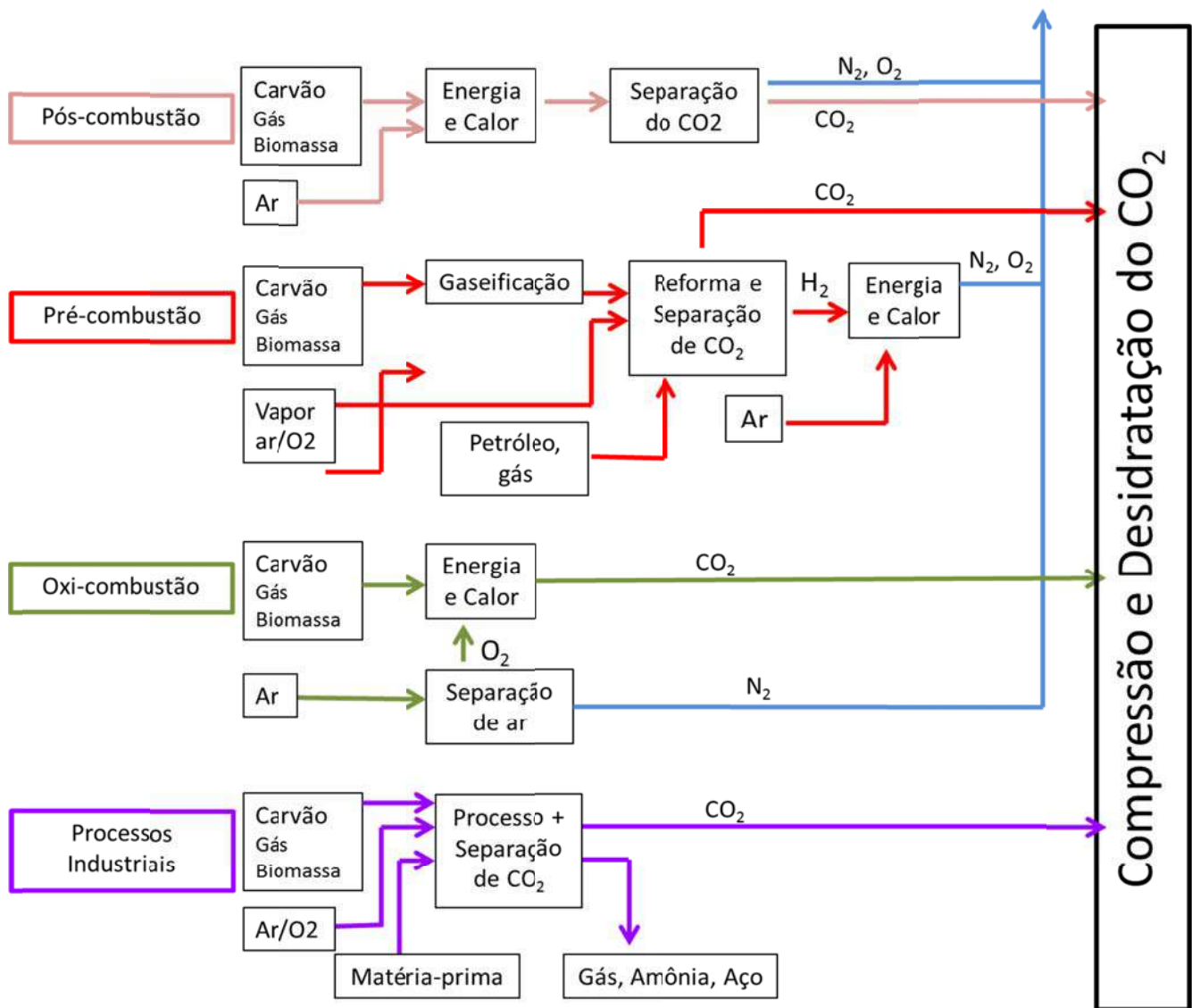


Figura 7: Esquema das tecnologias de captura. Adaptado de CO₂ Storage (2013)

Pós-Combustão

A tecnologia de separação pós-combustão separa o CO₂ do gás exausto da combustão. Um esquema pode ser visto na Figura 8. Esta é a tecnologia de captura mais promissora pois pode ser aplicada aos processos de combustão existentes atualmente sem que sejam necessárias grandes modificações. Uma vez que o processo de queima é realizado na primeira etapa, a implementação desta tecnologia de captura não interfere no processo original de fabricação ou geração de energia, sendo necessários ajustes apenas na parte anterior ao lançamento dos gases à atmosfera. Deste modo, é mais fácil implementar um novo processo à pós-combustão do que à oxi-combustão ou pré-combustão (Wanga et al., 2011).

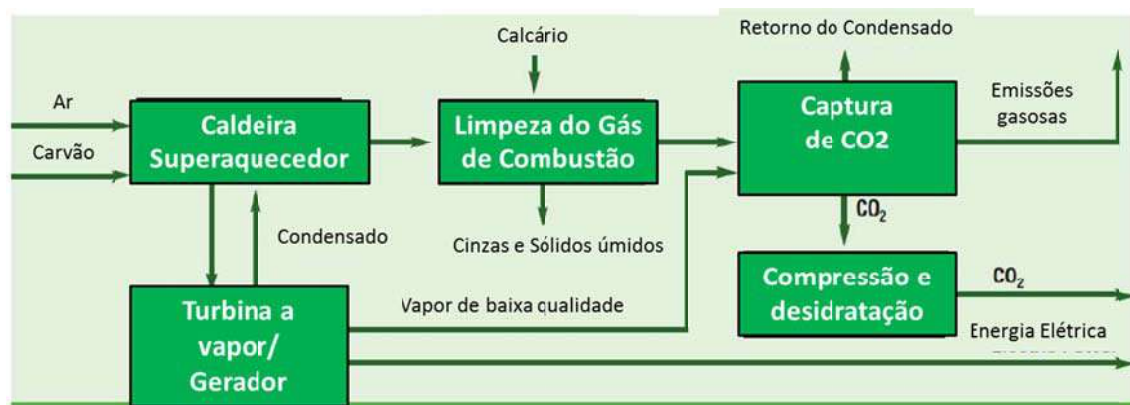


Figura 8: Esquema da tecnologia de pós-combustão. Adaptado de MIT (2008)

O principal método utilizado é a absorção por aminas ou amônia e os principais em desenvolvimento são a criação de novos absorventes, a adsorção por variação da temperatura, a separação por membrana e separação por criogenia (Medeiros et al., 2013 a, b).

Algumas das empresas que fornecem essas tecnologias são MHI, Fluor, Aker Clean Carbon, Alstom, Cansolv, HTC, encontrando como principais dificuldades o resfriamento do gás, a limpeza do gás de combustão antes da separação para reduzir a degradação do solvente e o consumo de energia durante a operação de stripping, feita para a recuperação do solvente (UNIDO, 2010).

Pré-Combustão

Na tecnologia de pré-combustão, representada na Figura 9, o combustível (e.g., carvão) é primeiramente gaseificado para formar gás de síntese (*Syngas*). O *Syngas*, uma mistura composta em sua maioria de CO e H₂, sofre então uma conversão de *shift*, na qual o monóxido de carbono reage com vapor de água e forma CO₂ e H₂ adicional. O CO₂ é então removido e o hidrogênio é diluído com o nitrogênio para então ser alimentado em uma turbina a gás de ciclo combinado (IGCC- Integrated gaseification combined cycle) para gerar energia (Herzog et al., 2009). É uma tecnologia mais barata do que o processo de captura pós-combustão (Herzog et al., 2009).

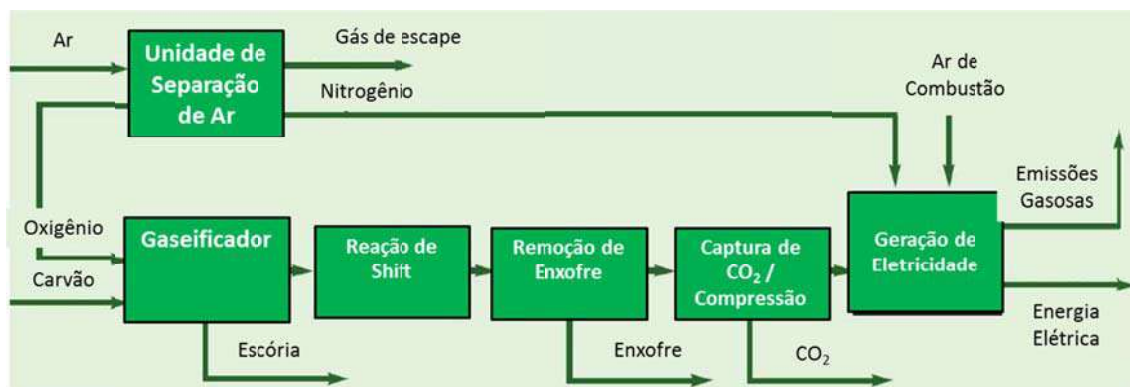


Figura 9: Esquema da tecnologia de pré-combustão. Adaptado de MIT (2008)

Uma das vantagens desse processo é a de que o hidrogênio pode ser produzido em uma unidade central, facilitando a etapa de captura do CO₂ em relação à pós-combustão, uma vez que o mesmo se encontra em maiores concentrações. Essa tecnologia, contudo, pode ser aplicada apenas nas plantas do tipo IGCC (Herzog et al., 2009). O investimento de uma planta IGCC é consideravelmente superior ao de uma planta de pós-combustão (PC) quando os custos de captura de CO₂ não são incluídos (Herzog et al., 2009).

A pré-combustão deve ser implementada em uma usina que está sendo construída. Diferentemente da pós-combustão, a captura pré-combustão acarreta modificações em todo o ciclo de geração de energia, sendo difícil de ser implementada em plantas já existentes. Vale ressaltar que o processo de separação de CO₂ é intimamente ligado ao de produção de energia, logo se a primeira planta tiver uma parada não programada, a segunda deverá ser parada também (Herzog et al., 2009).

O aumento da quantidade de plantas do tipo IGCC tem sido muito lento principalmente devido a seu elevado custo. Existem projetos para a construção de plantas de pré-combustão, mas estes têm consideráveis obstáculos a serem superados, sendo um deles o sucesso comercial do IGCC em fornecer energia (*coal-fired electricity*), que continua incerto. Em 2007, existiam diversas propostas de projetos nos Estados Unidos para a construção de plantas do tipo IGCC, mas devido ao aumento do custo de todas as tecnologias, e redução do preço do gás natural, apenas algumas propostas continuam válidas. Assim, a maioria das plantas atuais continua a ser construída baseada na combustão do carvão e não na tecnologia IGCC (Herzog et al., 2009).

Finalmente, tornam-se necessários desenvolvimentos na área de combustão de hidrogênio, incluindo o desenvolvimento de processos de reforma mais eficientes que permitam a redução do preço e aprimorem a captura de CO₂. Destacam-se ainda a necessidade de aquecedores, caldeiras e turbinas movidos por queima de hidrogênio; desenvolvimento de materiais aprimorados, resistentes à fragilização e degradação causada pelo hidrogênio; células combustíveis de alto desempenho para substituir o conjunto turbina-gerador; e outras abordagens inovadoras para a utilização de hidrogênio de maneira eficiente (Thomas, 2001).

Oxi-Combustão

Na oxi-combustão, utiliza-se O₂ puro (teor >95%) para a combustão em substituição ao ar, obtendo-se, desta forma, CO₂ praticamente isento de N₂ ao final do processo. O produto da captura da combustão é essencialmente CO₂ com o N₂ residual, sendo uma separação binária para obtenção de CO₂ de elevado grau de pureza. É necessário que haja reciclo dos gases de combustão para controle da temperatura de combustão. No local devem haver duas plantas: uma de separação de ar, permitindo obter O₂ com elevado teor de pureza e outra de combustão para geração de energia. Essas duas plantas são intimamente ligadas e a segunda é dependente da primeira. No caso da primeira apresentar uma falha de processo ou uma parada, a segunda deverá ser parada também, o que constitui uma desvantagem à utilização deste tipo de captura em escala industrial. Além disso, esta tecnologia é cara, principalmente por conta da planta de separação de ar, que tem um consumo de energia elevado (Herzog et al., 2009). A Figura 10 apresenta um desenho esquemático da tecnologia.

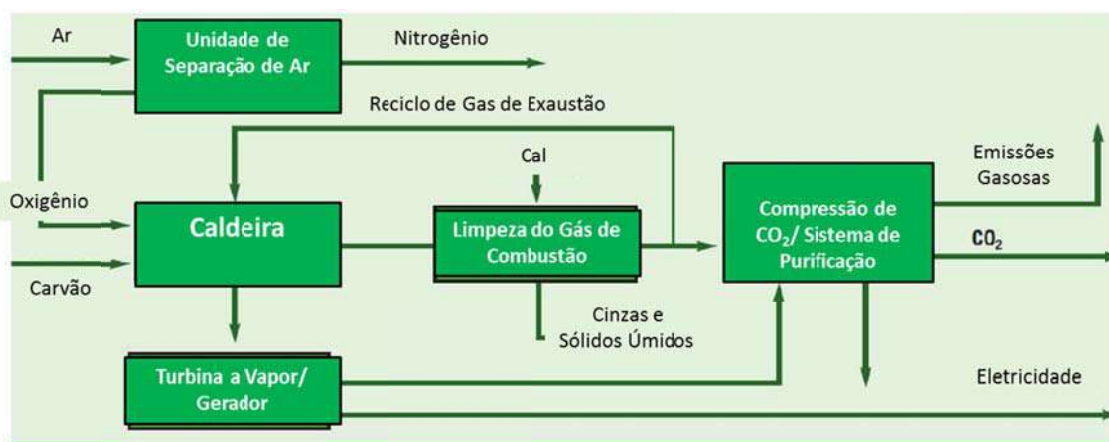


Figura 10: Esquema da tecnologia de oxi-combustão. Adaptado de MIT (2008)

Assim com no caso da tecnologia de pré-combustão, a tecnologia de oxi-combustão também não é adequada para plantas a gás. Plantas piloto estão sendo construídas na Europa e na América do Norte, estando ainda em uma etapa inicial de desenvolvimento (Herzog et al., 2009). Algumas das empresas fornecedoras dessa tecnologia são a Air Products e Doosan-Babcock.

As pesquisas voltadas a esta tecnologia de captura buscam materiais avançados capazes de suportar as elevadas temperaturas das chamas de combustão alcançadas com oxigênio puro. Adicionalmente, busca-se o desenvolvimento de turbinas e aquecedores que admitam reciclo dos gases para controlar a combustão; de métodos para isolar fornos convencionais a fim de minimizar a mistura indesejada de ar com o oxicombustível; e o aprimoramento das tecnologias de separação do oxigênio do ar (Thomas, 2001).

Segundo Cristóbal et al. (2012), ao comparar-se os processos de oxi-combustão e recuperação de CO₂ com aminas, vê-se que o tratamento com aminas tem um desempenho superior em situações nas quais os limites de emissões ambientais são menos rigorosos e que o processo de oxi-combustão é o principal método adotado quando as limites ambientais são mais rigorosos.

2.5.Métodos de captura

Os métodos de captura são divididos em quatro grandes famílias sendo elas adsorção, absorção, membranas e criogenia. A Figura 11 mostra os principais grupos de métodos existentes e as suas ramificações, não sendo um organograma exaustivo de todos os métodos.

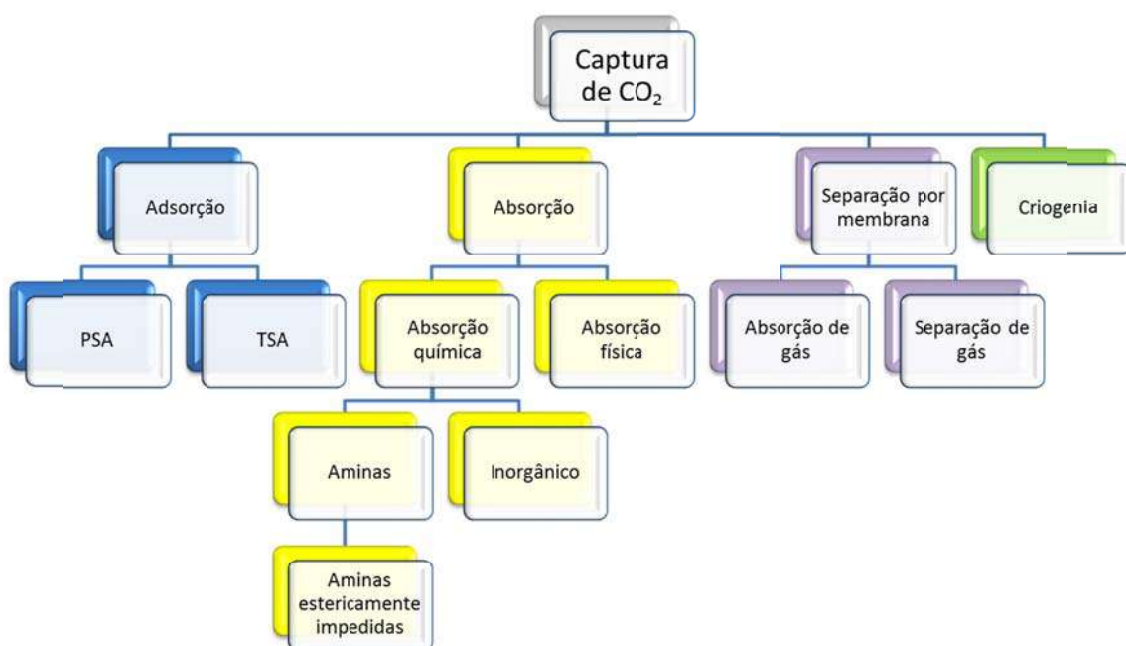


Figura 11: Métodos de captura. Adaptado de: Murlidhar Gupta, 2003

Absorção Química

Utiliza-se um solvente químico, geralmente aminas (MEA, DEA ou MDEA), para absorver o CO₂ que está sendo eliminado. Esse solvente é depois regenerado em uma outra torre e necessita de calor para poder ser regenerado. É um processo já utilizado, que apresenta uma boa eficiência de remoção de CO₂, mas que apresenta elevado custo (energia) de regeneração do solvente, custo esse devido também ao tamanho dos equipamentos (a torre deve ser muito alta para garantir que os gases emitidos estejam em conformidade com as leis ambientais) (Medeiros et al., 2013a; Wagener e Rochelle 2010, 2011).

A absorção química com amônia se assemelha ao processo de captura com aminas (MEA), mas opera a temperaturas menores, o que reduz a volatilização da amônia. Diferentemente do caso com utilização de MEA para a absorção, a amônia reage com o SO₂ e NO_x, levando à formação de nitrato de amônio e sulfato de amônio, ambos fertilizantes. Este método permite a obtenção de CO₂, que pode ser usado em EOR, e de sulfato de amônio e de nitrato de amônio utilizados como fertilizantes. A

captura de CO₂ por kg de amônia é estimada a ser 3 vezes maior que por kg de MEA (Yeh e Bai, 1999). Como se passa a temperaturas menores do que no caso da separação de CO₂ com MEA, a temperatura para a regeneração do solvente é também menor, reduzindo os gastos com energia (vapor). Um estudo econômico (Ciferno et al., 2005) mostrou que a quantidade de vapor necessária para regenerar a amônia (por kg de CO₂ capturado) é 1/3 do requerido quando se usa MEA e estima-se que os custos com operação e capital com amônia são respectivamente 15% e 20% menores do que quando se utiliza MEA.

Exemplo de aplicação industrial desta tecnologia encontra-se nos empreendimentos mostrados abaixo:

- Powerspan: projetada para operar com capacidade de 20 toneladas de CO₂ por dia, mas alcançou captura superior a 25 toneladas de CO₂ por dia na instalação piloto da planta R.E. Burger Plant da FirstEnergy Corporation. Como resultados, a empresa reporta remoção de CO₂ superior a 90% de um gás com concentração de 11-12% de CO₂. Os testes foram realizados em dezembro de 2008 e dezembro de 2010 (Powerspan, 2013).
- Alstom Power: em 2009 testou processo com 35 toneladas de CO₂ por dia na planta We Energies - Pleasant Prairie Power Plant. Esse foi o primeiro passo para o desenvolvimento de uma tecnologia de captura de CO₂ em escala comercial para uso em usinas termoeletricas a carvão já existentes. A segunda fase do desenvolvimento está sendo realizada em uma planta de geração de energia elétrica localizada em West Virginia. (We Energies, 2013)

Uma das maiores preocupações com este método é que com o uso da amônia, sendo um gás tóxico, torna-se necessário um controle rigoroso de emissões fugitivas deste gás para a atmosfera. You et al. (2008) afirmam que há pesquisa no sentido de se aumentar o desempenho de processos de captura por amônia, incluindo reduzir a evaporação da amônia utilizando aditivos, sem comprometer a captura de CO₂.

Quando utilizada em usinas termoeletricas, a tecnologia de absorção química apresenta as denominadas "cargas parasitárias", que representam uma penalidade

energética na geração de energia provocada pelo consumo energético exigido pelo processo de captura. As principais “cargas parasitárias” são:

- subtração de vapor produzido para ser utilizado no refeedor da esgotadora de recuperação do solvente. Responsável por 60% dessa "carga parasitária"
- subtração de eletricidade gerada que deve ser direcionada para os compressores de CO₂. Esta parcela é responsável por 33% dessa "carga parasitária"
- eletricidade gerada que deve ser direcionada para os sopradores que direcionam os gases à absorvedora. Responsável por 5% dessa "carga parasitária"

Destaca-se que o único processo comercialmente comprovado para a separação de CO₂ na tecnologia de pós-combustão é o baseado em aminas, tendo como desafio tecnológico aumento da eficiência energética na etapa de recuperação do solvente. A redução no tamanho e peso dos sistemas é importante quando se trata de operações offshore. É necessário aperfeiçoar a eficiência de contato e de transferência de massa entre as fases gasosa e líquida, o que reduziria a dimensão dos equipamentos e o volume de recirculação de solvente. É relevante no sucesso da tecnologia o desenvolvimento de novos solventes, que permita reduzir a taxa de recirculação e a carga térmica na esgotadora (Medeiros et al., 2013a).

A absorção por membranas seria uma alternativa à torre de esgotamento para a recuperação de solvente e liberação da corrente de gás rica em CO₂ e N₂ (Herzog et al., 2009). Módulos de contactoras, onde circulam no interior das membranas solução de solvente que combina permeação com absorção (Medeiros et al., 2013b), permitiria uma separação líquido/gás mais compacta. O solvente assim regenerado voltaria ao processo e a sua vida seria estendida uma vez que ele não seria submetido repetidas vezes a ciclos de resfriamento e aquecimento. Para essa tecnologia, não há restrições inerentes às vazões de gás e líquido como se observa ao utilizar uma torre de stripping para a recuperação da solução de amina. A performance pode exceder a da absorção e stripping em colunas convencionais quando é medida em termos de taxa de transferência de massa por unidade de volume do módulo (membranas). Além disso, a

organização em módulos facilita a troca e/ou expansão do sistema, reduzindo os esforços no momento de uma manutenção e de um aumento do volume a ser tratado. Em todo caso, vale lembrar que a economia de escala não se aplica a sistemas modulares, mas ela favorece as colunas de esgotamento tradicionais, de grande absorção (Herzog et al., 2009).

Certamente uma redução das cargas parasitárias e melhoria no aproveitamento energético da planta, aumentarão a eficiência dos processos de separação e compressão dessas plantas. Algumas empresas reportam aperfeiçoamentos tecnológicos no processo de absorção química tradicional:

- Mitsubishi Heavy Industries – Kansai Electric do Japão: desenvolveu, juntamente com Alstom, o Electric Power Research Institute (EPRI), e SRI International, um processo chamado KM-CDR baseado na propriedade de um solvente denominado KS-1 oferecido pela empresa para plantas alimentadas a gás e plantas alimentadas a carvão que estejam em desenvolvimento. Esse processo utiliza amônia resfriada e o solvente KS-1, que possui aminas estericamente impedidas e que apresentam baixa temperatura de regeneração (383K) e menor calor de reação com o CO₂ quando comparado com o processo utilizando MEA. As empresas que o desenvolveram alegam que o processo é o mais eficiente, de um ponto de vista energético, oferecido no mercado. Quatro plantas comerciais alimentadas a gás foram construídas com essa tecnologia e outras quatro estão em construção. Testes estão sendo feitos na escala piloto para o caso de gases oriundos da queima de carvão (Kishimoto et al., 2008). Capturando 90% do CO₂, o processo utilizando MEA adiciona US\$0,045/KWh no custo de geração de energia via pulverização do carvão supercrítico. O processo com a amina KS-1 e com amônia enriquecida aumenta US\$0,041/KWh. (Arne, 2009).
- HTC Pureenergy: oferece um pacote com todo o processo. É baseado em pesquisa feita no International Test Centre da University of Regina que desenvolveu um solvente de amina misto. Uma maneira pela qual estão tentando reduzir os custos é oferecendo uma unidade em módulo, que pode ser pré-fabricada. Eles têm uma estratégia de marketing por meio

da qual financiam, constroem e gerenciam o processo. A empresa também oferece uma opção na qual eles são os proprietários e operam o processo (Herzog et al., 2009).

- Aker Clear Carbon na Noruega: oferece também um pacote com todo o processo. O processo Just Catch visa desenvolver e verificar uma tecnologia baseada em aminas de uma forma economicamente eficiente. Os resultados preliminares estão baseados em melhorias tecnológicas viáveis onde o projeto de engenharia é realizado com o objetivo principal de facilitar soluções de baixo custo, minimizando os riscos técnicos e econômicos, e desenvolvendo a confiança na estimativa de custos (Herzog et al., 2009).
- Cansolv: oferece um processo de captura de CO₂ baseado em um sistema de amina desenvolvido recentemente usando um solvente chamado Absorbent DC101 (Cansolv, 2013). O solvente é baseado em aminas terciárias e inclui provavelmente um promotor para se obter as taxas de absorção suficientes para serem utilizados na captura de CO₂ de correntes de gases de combustão de baixa pressão (Hakka e Ouimet, 2006). Com o uso de inibidores de oxidação, este processo pode ser aplicado a ambientes oxidantes e onde existam concentrações limitadas de enxofre oxidado. Remove mais do que 90% do CO₂ presente nos gases de exaustão. Apresenta o benefício de remover simultaneamente outros contaminantes como SO_x, NO_x. É um processo aplicável a diferentes concentrações de CO₂ variando entre 3,5 e 25%. Existem 3 plantas Cansolv licenciadas que estão na fase de *start-up* ou de construção, sendo uma delas a maior planta comercial de pós-combustão do mundo. As unidades licenciadas que estão em construção tratarão uma vazão de 11000 a 685000 Nm³/h de CO₂ a concentrações de 9 a 12,5% (Herzog et al., 2009).
- Exxon: Aminas estericamente impedidas possuem grupamento alquila ligado ao grupamento amino. O processo de absorção que utiliza esse tipo de amina foi originalmente desenvolvido pela Exxon. As aminas utilizadas atualmente nesse processo são a 2-amino-2-metil-1-propanol

(AMP), 1,8-p-metanodiamina (MDA) e a 2-piperidina etanol (PE). A vantagem desse tipo de amina em relação às alcanolaminas é que precisa-se de apenas 1 mol da primeira para reagir com 1 mol de CO₂, enquanto que se precisa de 2 mols para o caso das alcanolaminas. (Gupta et al., 2003).

Absorção Física

Utiliza-se um solvente físico para capturar o CO₂ da corrente de gases exaustos. Esse solvente é recuperado utilizando-se uma operação de *flash* na qual CO₂ é liberado apenas por expansão, não necessitando de calor para regenerar esse solvente, reduzindo assim, os custos de regeneração. Como desvantagem, tem-se que o solvente tem baixa seletividade, absorvendo metano e hidrocarbonetos pesados que são eliminados juntamente com o CO₂.

Um exemplo de processo é o que utiliza carbonato de propileno (CP) que tem como principais vantagens: a elevada solubilidade do CO₂ no CP, não requer água, gera um gás seco e o processo é aplicável a uma grande faixa de concentração de CO₂ na corrente de alimentação sem precisar de grandes modificações. Porém, a vazão de circulação do solvente no processo é alta. O CP pode ser obtido a partir da reação mostrada na Figura 12 (Gharnatia et al., 2013).

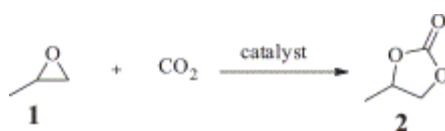


Figura 12: Síntese do carbonato de propileno a partir do CO₂. Fonte : Gharnatia et al. (2013)

Adsorção Química

Quando o carbonato de cálcio é aquecido a 850 °C, ele se decompõe em CO₂ e CaO (óxido de cálcio). Ao reduzir-se a temperatura para 650°C, o óxido de cálcio se combina novamente com o CO₂ gerando o CaCO₃. O carbonato de cálcio pode ser usado também para capturar o SO₂. No entanto, apresenta uma perda de capacidade de adsorção com o passar do tempo, principalmente se for utilizado para capturar tanto o CO₂ quanto o SO₂ (Herzog et al., 2009).

Adsorventes a base de metais alcalinos também capturam o CO₂ e o metal na forma de carbonato é convertido em bicarbonato. Adsorventes de sódio operam em temperaturas na faixa de 25 a 120°C mas têm uma baixa capacidade de captura de CO₂ (Lee et al., 2008), enquanto adsorventes de lítio operam melhor a temperaturas de 400 a 500°C e tem uma capacidade de captura de CO₂ mais elevada (Venegas et al., 2007; Ochoa-Fernandez et al., 2008).

O sistema CaO/CaCO₃ apresenta uma elevada capacidade de captura de CO₂ e longa vida. Além disso, a reação que ocorre permite aumentar a eficiência energética do processo através da geração de vapor com o calor liberado pela reação de carbonatação (Manovic e Anthony, 2008; Romeo et al., 2008). De maneira geral, os adsorventes de sódio têm baixa capacidade de captura de CO₂ e os adsorventes de lítio operam a elevadas temperaturas, o que aumenta o consumo energético da planta (Herzog et al., 2009).

A literatura reporta ensaios de captura de CO₂ usando aminas imobilizadas em adsorventes porosos (Herzog et al., 2009). Esse processo está em fase experimental mas apresenta elevada capacidade de captura e liberação de CO₂ em temperaturas variando entre 50 e 120°C.

Adsorção Física

O CO₂ pode ser capturado por materiais carbonáceos ou cristalinos (zeólitas) sendo esses processos considerados de adsorção física. Com carvão ativado, tem-se uma capacidade de captura de CO₂ de 10-15% em peso, mas a seletividade CO₂/N₂ é baixa, o que se torna uma desvantagem para um futuro uso desse CO₂. Nesse caso, o CO₂ recuperado só pode ser usado quando os níveis de pureza do CO₂ requeridos forem inferiores a 90% (Radosz et al., 2008).

Ao se utilizar zeólitas, tem-se uma seletividade CO₂/N₂ 5 a 10 vezes maior do que no caso de materiais carbonáceos, mas a capacidade de captura é 2 a 3 vezes menor e o gás deve estar desidratado (Konduru et al., 2007; Merel et al., 2008).

Outro método de adsorção física é utilizando os MOFs (*Metal-Organic Frameworks*), que são sólidos cristalinos porosos, com cavidades bem definidas e que se assemelham às zeólitas. Dentre as suas características podem-se citar: o tamanho do poro pode ser ajustado, assim como a interação desses com as moléculas neles

presentes; tem boas propriedades difusionais; e elevada capacidade para espécies gasosas. Um exemplo são as ZIFs (*zeolitic imidazolate frameworks*) que apresentam boa estabilidade térmica e química na presença de água e em diversos solventes orgânicos. Diferentemente das zeólitas a base de silicose, as ZIFs não têm sua performance reduzida quando em contato com vapor. As ZIFs apresentam elevadas capacidades de captura de CO₂ e seletividade CO₂ /N₂. Uma oportunidade de pesquisa neste domínio é criar novos tipos de materiais por sínteses parecidas com a das ZIFs, incrementando por exemplo a seletividade e a capacidade de absorção (Herzog et al., 2009). Como desvantagens dessa tecnologia têm-se (Herzog et al., 2009):

- Carvão ativado: baixa seletividade CO₂/N₂, o que gera CO₂ com baixa pureza
- Zeólitas: capacidade de captura inferior à do carvão ativado e seu desempenho é prejudicado quando se tem vapor de água presente

Os pontos fortes são (Herzog et al., 2009):

- Carvão ativado: apresenta boa capacidade de captura
- Zeólitas: a seletividade CO₂/N₂ é 5 a 10 vezes maior do que a de materiais carbonáceos

Li et al. (2008a,b) adicionaram polietilenamina às matrizes de fibra de vidro, as chamadas Matrizes Fibrosas Funcionalizadas, de maneira a desenvolver um adsorvente que atendesse às necessidades de apresentar uma rápida resposta difusional e elevada capacidade de captura. Essa adição foi feita com o intuito de gerar um adsorvente com elevada capacidade de captura de CO₂ que funcionaria de maneira mais eficaz em um meio úmido e que poderia ser completamente regenerado a elevadas temperaturas, sem perda de performance.

Membranas

Este método baseia-se na diferença de afinidade entre moléculas do gás pelo material da membrana, que depende da pressão à qual o processo é submetido. A diferença de tamanho das partículas também influencia a seleção do tipo de membrana e/ou nos produtos a serem separados (Nakao, 2010).

A separação por membranas baseia-se na diferença de permeabilidade existente entre compostos químicos. No caso de membranas porosas, as diferenças de taxa de permeação se dão pela diferença de tamanho entre as moléculas. Já no caso das membranas densas, a diferença se dá pela solubilidade e/ou coeficiente de difusão da molécula na membrana (Herzog et al., 2009).

Para que o processo de separação por membranas seja competitivo com o processo de absorção com aminas para a remoção de CO₂, é necessário que a seletividade CO₂/N₂ situe-se na faixa de 200, necessitando assim de membranas ainda mais seletivas do que as existentes atualmente (Herzog et al., 2009). Testes feitos com membranas poliméricas contendo aminas mostram que apresentam uma seletividade CO₂/N₂ de 170. Se esses resultados forem obtidos para longos períodos de operação, essas membranas se tornarão uma alternativa válida para serem implantadas em usinas termoelétricas a carvão (Herzog et al., 2009).

A principal desvantagem da tecnologia é que a separação deve ser feita sob pressão, com o interior da membrana sendo pressurizado, ou com vácuo na parte exterior da membrana, o que aumenta os custos de operação da planta. A quantidade de módulos de membranas que serão instalados depende da pureza necessária na corrente de saída. Logo, quanto maior o número de módulos, maiores serão os custos de instalação e operação. A elevada seletividade das membranas gera uma corrente de CO₂ de grande pureza, agregando valor ao produto final (CO₂) no momento da comercialização (Herzog et al., 2009). Contudo, é relevante do ponto de vista econômico, que esta corrente rica em CO₂ encontra-se em baixa pressão, necessitando recompressão para transporte.

As quatro principais companhias americanas que utilizam ou comercializam processos de separação de CO₂ com membranas são:

- Aker Kvaerner AS (Kvaerner Process Systems) localizada em Houston, TX. Os sistemas são baseados em membranas de poliamidas ou de acetato de celulose;
- Cynara Co. (propriedade da NATCO Group Inc.) localizada em Pittsburg, CA. A tecnologia da membrana foi desenvolvida pela Dow e é usada em grandes sistemas para tratamento de gás natural e EOR;

- UBE America Inc. localizada em New York, NY. As membranas são feitas de poliamidas aromáticas;
- UOP, LLC localizada em Anaheim, CA. A tecnologia original foi desenvolvida pela Separex Corporation.

No Japão, por exemplo, o CO₂, uma vez separado dos outros gases, é purificado utilizando-se a tecnologia PSA (*Pressure Swing Adsorption*).

Absorção em líquidos iônicos

Os líquidos iônicos são sais orgânicos com pontos de fusão inferiores a 100°C. Blanchard et al. (1999) foram os primeiros a relatar uma elevada solubilidade de CO₂ em líquidos iônicos. Mais recentemente, foi relatado que as taxas de absorção e dessorção apresentadas por líquidos iônicos poliméricos são muito maiores do que as identificadas para líquidos iônicos e a absorção/dessorção é completamente reversível (Anderson et al., 2007; Tang et al., 2005a,b). A capacidade de absorção de gás por líquidos iônicos, tanto nos materiais monoméricos quanto nos poliméricos, depende da estrutura química e molecular dos líquidos iônicos, principalmente dos ânions (Tang et al., 2005a). Características do líquido iônico tais como uma baixa pressão de vapor, o fato de não ser inflamável, estabilidade térmica, boas propriedades eletrolíticas e fácil reciclagem, fazem com que eles sejam bons sorventes para a captura e separação de gases de combustão. No entanto, a dessorção de CO₂ em líquidos iônicos e a regeneração do sorvente requer uma quantidade significativa de energia térmica (Trilla et al., 2008). Uma desvantagem para a possível utilização de líquidos iônicos para captura de CO₂ é que estes exibem uma elevada viscosidade, que aumenta quando estão carregados com CO₂, o que levaria a um gasto adicional em energia para poder bombeá-lo.

Os líquidos iônicos poliméricos são polímeros que contêm um ou mais grupos iônicos comumente utilizados na fabricação de líquidos iônicos associados à unidade monomérica. Eles apresentam propriedades características tanto dos líquidos iônicos, tais como estabilidade eletroquímica e térmica e condutividade iônica, quanto dos polímeros, resultante da reação entre as unidades monoméricas utilizadas, como estabilidade mecânica. Os adsorventes desse tipo apresentam maiores capacidades de

adsorção. Alguns resultados levam a concluir que o mecanismo de captura do CO₂ se dá por uma absorção superficial e não por uma adsorção pelo bulk (Tang et al., 2005a,b).

Destaca-se como desvantagem da tecnologia o alto custo de comercialização destes líquidos, fator relevante quando considerado o grande inventário necessário para o serviço de captura pretendido.

Separação Criogênica

A separação criogênica pode envolver processos de destilação, onde o CO₂ é separado por diferença de ponto de ebulição, e por solidificação, onde o CO₂ sólido é formado em condições reportadas na Figura 1. A solidificação consiste em resfriar os gases de combustão a baixas temperaturas de maneira a separar o CO₂ na forma de gelo seco (Younes et al., 2006). À pressão atmosférica, o CO₂ condensa a -56.6°C (IEA GHG, 1993). Esse método de captura de CO₂ pode ser utilizado tanto na pós-combustão quanto para o processo de oxi-combustão.

A separação criogênica é utilizada comercialmente para a purificação de correntes com elevadas concentrações de CO₂ (normalmente >50%). Quando se trata de captura de gás carbônico de gases de combustão, tem-se geralmente de uma corrente diluída, o que aumentaria consideravelmente os custos de implementação desta tecnologia em uma indústria. Além do gasto energético para resfriar um grande volume, tem-se também gastos com desidratação do gás, pois se água estiver presente, poderá causar o entupimento das tubulações. O uso mais promissor desta tecnologia é para a separação de gases de elevada pressão como os processos de pré-combustão ou oxi-combustão nos quais os gases possuem elevadas concentrações de CO₂. (Gupta et al., 2003). Uma das vantagens desse processo é que ele permite a produção direta de CO₂ líquido, que é necessário para transportá-lo de maneira econômica (navios). Não há relatos da utilização desta tecnologia após sua primeira publicação (Herzog et al., 2009).

Absorção em Cristal Líquido

Os cristais líquidos podem apresentar uma estrutura cristalina ordenada com propriedades de líquido em certas faixas de temperatura e, a uma temperatura definida de transição, ele se transforma em uma fase líquida mais tradicional. Essa reestruturação da fase pode ser obtida com uma pequena redução na temperatura ou pela aplicação de

um campo elétrico ou magnético. Chen et al. (1993, 2000) e Hsiue et al. (1994) mediram a absorção física de CO₂ em filmes de cristal líquido expostos a CO₂ puro no decorrer da faixa de temperatura que permitia ao cristal líquido passar de uma fase sólida para uma fase líquida. Os experimentos mostraram que a quantidade de CO₂ absorvido pela fase líquida cristalina era menor do que a absorvida pelo líquido isotrópico. Os cristais líquidos podem ser ordenados por uma pequena mudança na temperatura (1°C) ou pela aplicação de um forte campo elétrico através do filme de cristal líquido. Infelizmente, a solubilidade de CO₂ em cristal líquido convencional é muito baixa para ser utilizada na separação de gases de combustão. Destaca-se que não foram identificados, na literatura pesquisada, estudos realizados com o objetivo de uso de captura de CO₂.

Bio-Absorção

Um dos métodos de bio-absorção que têm sido alvo de estudos é a utilização de anidrase carbônica para remoção de CO₂ dos gases. Essa enzima é conhecida por ser o catalisador mais eficiente na reação de CO₂ com água, promovendo uma lavagem do CO₂ presente nos gases liberados. Ao imobilizarem a anidrase carbônica em um biorreator, Bhattacharya et al. (2004) conseguiram quadruplicar a taxa de absorção de CO₂ em água.

Um outro processo é o de consumo do CO₂ por microalgas. Ele consiste no uso de microalgas para capturar o CO₂ de gases exaustos ou de ar enriquecido em CO₂ (Cheng et al., 2006; Picardo et al., 2013a,b). Visto que as microalgas consomem o CO₂ para fazer fotossíntese e crescerem, essa biomassa gerada pode ser utilizada para alimentação animal ou como matéria-prima renovável para a produção de combustíveis sintéticos. Deste ponto de vista, a utilização de algas se enquadra melhor no contexto de utilização de CO₂.

Destaca-se, contudo, que a redução de custos tem incentivado a busca por sinergias entre indústrias emissoras de CO₂ e as unidades produtoras de biomassa, com foco em termoelétricas e em resíduos da agroindústria voltada a biocombustíveis.

Hidratos de CO₂ (clatratos)

Esta tecnologia, ainda insipiente, consiste em aprisionar moléculas de CO₂ em clatratos formados por moléculas de água sob pressão entre 7 e 20 bar e a baixas temperaturas, entre 0°C e 4°C. O CO₂ seria então recuperado numa forma de suspensão de hidrato. Ao se usar tetrahidrofurano (THF), reduzem-se as condições de equilíbrio para formação de hidratos, permitindo reduzir custos com compressão passando de 75% para 53% da energia produzida por uma planta típica de 500MW de potência (Herzog et al., 2009). Depreende-se destes resultados que o uso de aditivos pode aumentar e expandir a faixa de aplicação de clatratos de água e abre o caminho para novas abordagens para o design de absorventes mais adequados aplicáveis a condições mais gerais.

Métodos de Regeneração

Para os casos de absorção tanto química quanto física, necessita-se utilizar tecnologias para a regeneração. Os processos de adsorção ocorrem geralmente em ciclos térmicos, promovendo o aquecimento para a dessorção e o resfriamento para a adsorção. Esse processo é conhecido como TSA (*Temperature Swing Adsorption*). Essas variações na temperatura levam a um decréscimo da eficiência de captura de CO₂ pelo adsorvente. Foi proposta por Judkins e Burchell (1999a,b) e Burchell et al. (2002) a utilização de um processo isotérmico, mas com estímulos elétricos para o processo de adsorção. O meio deve ser condutivo, permitindo que uma corrente elétrica atravesse a matriz quando sujeita a uma carga de energia, levando à dessorção do componente adsorvido. O processo de dessorção se dá por uma interação elétrica entre o composto adsorvido e o adsorvente. Baseando-se no mesmo conceito de uma corrente elétrica para a dessorção do composto adsorvido, utilizar diferenças de pressão - PSA (*Pressure Swing Adsorption*) - tem se mostrado um método eficiente. Nesse processo, o adsorvente é regenerado pela redução da pressão (Herzog et al., 2009).

Outro método de regeneração não térmica é a adsorção por métodos eletromecânicos. O método consiste em separação e concentração de CO₂ de maneira eletromecânica, no qual benzoquinona atua como fluido transportador em um solvente compatível (solvente orgânico ou líquido iônico) (Scovazzo et al., 2003). O CO₂ se liga de maneira eficiente à benzoquinona no seu estado reduzido ou carregado, mas é liberado quando a benzoquinona é oxidada. O processo não envolve ciclos de aquecimento/resfriamento, o que representa uma vantagem de um ponto de vista

econômico pela redução em gasto de energia. O fluido transportador deve ser capaz de sofrer redução e oxidação tanto na presença quanto na ausência de CO₂, devendo apresentar seletividade e capacidade de captura de CO₂ no seu estado reduzido, com uma redução dessa capacidade quando é oxidado. Além disso, a cinética da reação deve ser suficientemente rápida de maneira a que ela não seja uma etapa limitante no processo de adsorção e dessorção. Linhas de pesquisas nessa temática abrirão oportunidades de desenvolvimento de novos materiais e processos baseados em reações REDOX (Herzog et al., 2009).

2.6. Tecnologias de Transporte

O local onde o CO₂ é obtido, muitas vezes não coincidirá com o local onde será utilizado, com ou sem conversão química, ou estocado. Desta maneira, ao surgirem novos projetos para captura e utilização de dióxido de carbono, deve-se também propor alternativas para o transporte desse composto. O gás carbônico é transportado pelos seguintes métodos (normalmente para distâncias de 300 km ou menos):

- Cilindros: contêm pequenas quantidades de CO₂, entre 9 e 23 kg e são utilizados em áreas remotas ou para demandas específicas.
- Caminhão tanque para líquidos: Utilizadores de grandes volumes de CO₂ normalmente têm tanques de armazenamento no local, que são abastecidos por caminhões. Esses caminhões possuem tanques com capacidade de transportar em média 18,1 toneladas
- Caminhões de gelo seco: CO₂ é transportado em forma de blocos de gelo seco.
- Vagão ferroviário: quando se precisa transportar CO₂ líquido por longas distâncias, são utilizados vagões de trens com capacidade de 72,5 toneladas. Muitas vezes o CO₂ é transportado por trem até uma certa localidade e desta segue em caminhões tanque até o destino final.
- Navios: Quando a distância é pequena, mas o caminho por terra é mais extenso, CO₂ é transportado por navios. Esse modo de transporte é usado principalmente na Europa Ocidental. A capacidade total de um navio é de

aproximadamente 4300 toneladas. Os navios gaseiros (transportadores de gás) são separados em 3 categorias sendo elas (ZEP, 2011): Pressurizados, Semi-refrigerados e Completamente Refrigerados. Eles são também separados pelo tipo de gás transportado:

- Carregadores de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP): carregando principalmente propano, butano e amônia à temperatura de -50°C ;
- Carregadores de Etileno: carregando etileno e GLP em temperaturas abaixo de -104°C ; e
- Carregadores de Gás Natural Liquefeito (GNL): transportando gás natural que consiste basicamente de metano, a temperaturas de -164°C .

O tipo de transporte por navio necessário para transportar CO_2 é semelhante aos semi-refrigerados transportadores de GLP. A frota de navios carregadores de CO_2 é composta de 4 navios de aproximadamente 1000 m^3 cada (ZEP, 2011). O CO_2 deve ser transportado acima de $5,2\text{ bar(a)}$ para evitar a formação de gelo seco. O transporte normalmente se faz a pressões entre 15 e 20 bars a temperaturas de -30°C . O transporte pode ser feito também por outros tipos de navios a diferentes condições de temperatura e pressão, ajustando-se às necessidades do mercado.

A maneira mais econômica de transportar o gás carbônico em grandes quantidades ($>1\text{-}5\text{ Mt/ano}$) e por grandes distâncias ($>100\text{-}500\text{ km}$) é por dutos. Para tal, o CO_2 deve ser primeiramente seco e em seguida comprimido a pressões de 3000 psig , esse processo custando aproximadamente $\text{US\$}10$ por tonelada (Suresh et al., 2010). Essa tecnologia já é utilizada para o transporte de gás e encontra uso *onshore* e *offshore*, mas precisa ser adaptada ao CO_2 principalmente por conta das diferenças de propriedades físico-químicas. Um dos fatores preocupantes do transporte por dutos é (ZEP, 2011) a presença de água na tubulação, o que causaria a sua corrosão e a formação de hidratos. Outro fator relevante é o cuidado em se garantir que o transporte seja feito no estado líquido, com estações de recompressão tornando-se necessárias ao longo do transporte.

Atualmente existem no mundo em torno de 6200 km de dutos de 0,6 a 0,8m de diâmetro que transportam aproximadamente 50 Mt de CO₂ (McCOY, 2008; Medeiros et al., 2008). Somente nos Estados Unidos há registro de 800 km de dutos para o transporte, transportando CO₂ de fontes naturais para projetos de EOR. A Figura 13 mostra de maneira esquemática como fonte e destino estão interligados. Esses dutos operam a 150 bar (Thomas, 2001) garantindo o transporte de CO₂ como fluido supercrítico denso, apresentando a densidade de um líquido, mas a viscosidade de um gás, tendo uma densidade 10 vezes superior à do gás natural necessitando de menos energia para ser bombeado pelo duto. Ao se comparar os dutos de CO₂ com os existentes para o transporte de gás natural, tem-se que o CO₂ pode ser transportado em instalações de diâmetros menores. Diferentemente do gás natural, o CO₂ não tem o risco de sofrer ignição, reduzindo a preocupação com explosões em caso de vazamentos. Por conta da densidade durante o transporte, vazamentos levariam a uma acumulação de CO₂ no nível do solo. Esse risco aumenta no caso de terem-se impurezas como H₂S e SO₂ presentes, que aumentam a corrosividade do líquido transportado (McCoy, 2008 e Medeiros et al., 2008).

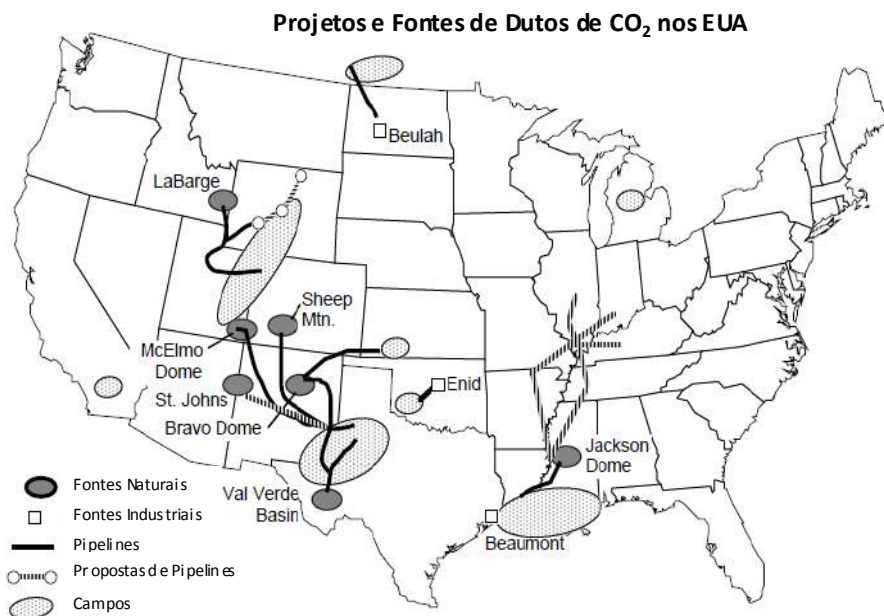


Figura 13: Dutos nos Estados Unidos. Adaptado de Suresh et al., 2010)

A Kinder Morgan CO₂ Company, L.P. possui participação em gasodutos de CO₂ que entregam mais de 1,6 BCFD – (Bilhões de pés cúbicos por dia) à Bacia do *Permian*, Utah e Oklahoma. A cidade de Denver City, Texas, é o maior centro de distribuição de CO₂, distribuindo gás a partir do gasoduto Cortez, com uma capacidade de 1,2 BCFD a 1,3 BCFD, permitindo o abastecimento a partir dos campos de McElmo Dome e de Doe Canyon no sudoeste do estado norte americano Colorado (gasoduto Bravo e gasoduto Sheep Mountain). Um conjunto de linhas de distribuição transporta gás de Denver City até os mais de 40 campos que utilizam o CO₂ na Bacia do *Permian* (Kinder Morgan CO₂ Company, 2013).

Para o desenvolvimento de tecnologias de captura e armazenamento (CCS), acredita-se que dentro dos próximos 10 anos 10.000 a 12.000 km de dutos serão construídos para transportar 300 Mt de CO₂ de mais de 100 projetos de CCS. Para 2030, estima-se que 70.000 a 120.000 km de dutos serão desenvolvidos, passando para 200.000 a 360.000 km em 2050. (IEA ETSAP, 2010)

2.7. Tecnologias de Utilização de CO₂

Muito se tem investigado sobre rotas de utilização de CO₂ (e.g., Aresta et al., 2013). Processos de utilização de CO₂ com transformação química não são uma descoberta recente. A síntese de ácido salicílico a partir de sais de fenol (Na ou K) e CO₂ foi descoberta em 1869; o processo Solvay, para a síntese de NaHCO₃/Na₂CO₃ foi desenvolvido em 1882; e a síntese de ureia a partir de amônia e CO₂ foi conseguida em 1922. No entanto, foi apenas a partir de 1970 que começaram as conversões catalíticas de CO₂ para a síntese de metanol e produção de carbonatos orgânicos. Atualmente, a utilização do CO₂ tanto com conversão quanto sem conversão é estimada em 200 Mt/ano (Aresta et al., 2013).

Atualmente a quantidade de CO₂ convertida a outros produtos químicos é duas vezes maior do que a quantidade de CO₂ capturado por CCS, o que serve como incentivo para investimentos nessa área de captura. No entanto, acredita-se que nos melhores casos, a conversão de CO₂ em produtos químicos para um curto prazo consumirá 300 Mt de CO₂/ano (Aresta et al., 2004; TCGR, 2012), fazendo com que o balanço global entre a quantidade de CO₂ emitido e a quantidade de CO₂ utilizado

continue positiva, representando um aumento da concentração do mesmo na atmosfera. Este fato se deve à grande estabilidade química da molécula, o que requer adição de calor (altas temperaturas) e frequentemente altas pressões para sua conversão química (Aresta et al., 2013).

Segundo a Bayer (Bayer, 2013) existem atualmente mais de 40.000 produtos químicos no mundo, os quais são obtidos de aproximadamente 400 intermediários, vindos de 40 produtos químicos básicos que por sua vez são produtos da reação de 4 fontes clássicas de carbono. Essas fontes clássicas são petróleo, gás natural, biomassa e carvão. Para a Bayer, o dióxido de carbono não deve entrar no topo dessa árvore (ver Figura 14) como sendo mais um dentre os 40000 produtos químicos, mas sim entrar na base dessa estrutura, deslocando o uso de fontes clássicas de carbono.

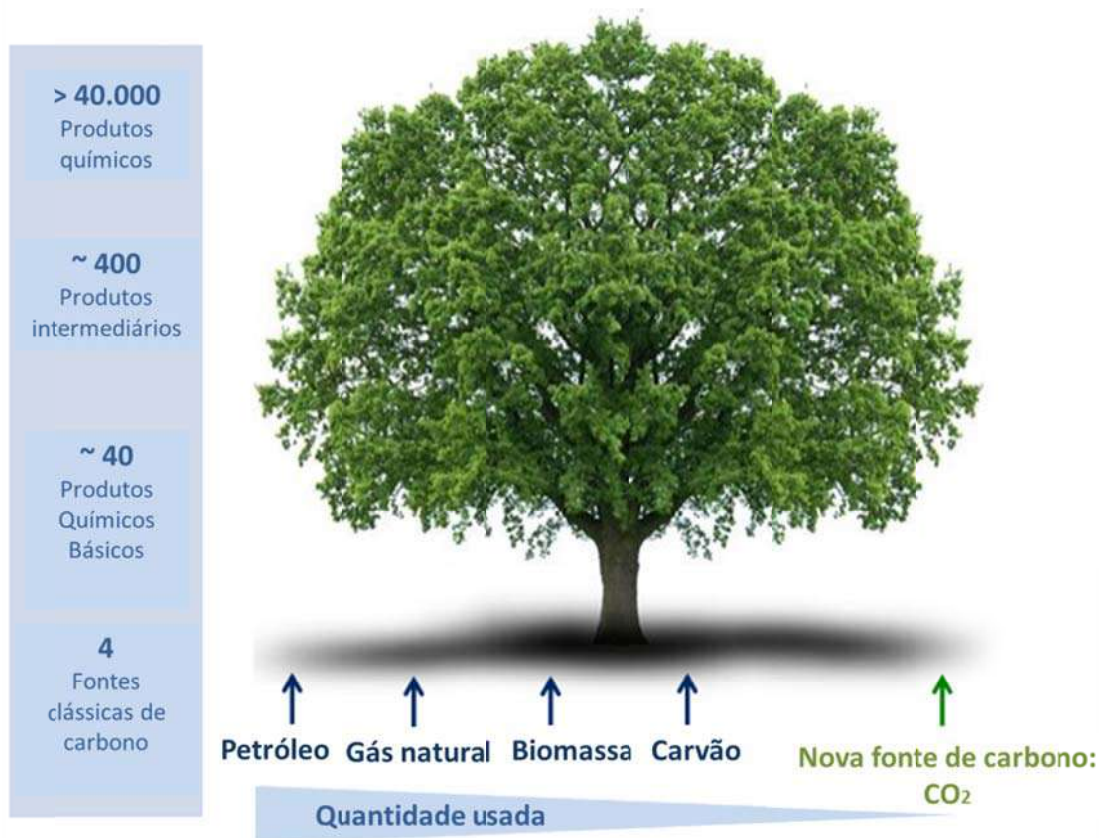


Figura 14: A base da indústria química. Adaptado de Bayer (2013)

Ao ser emitido por uma termoeletrica ou por uma indústria de processos, o CO₂ deve ser separado dos demais componentes do gás exausto (exceção para os gases emitidos por tecnologia de captura oxi-combustão na qual se tem uma corrente de CO₂

com elevado grau de pureza). As tecnologias de utilização de CO₂ são tão mais econômicas quanto mais impuro puder ser alimentado o CO₂, pois, dessa forma, reduz-se o gasto energético com a etapa de separação. Para casos em que o CO₂ deve ser utilizado com certo grau de pureza, devem-se buscar métodos que permitam uma maior eficiência de separação.

A utilização do dióxido de carbono tem se tornado uma questão global devido ao aumento significativo e contínuo das concentrações de CO₂ na atmosfera, ao crescimento acelerado em todo o mundo do consumo de energia vinda do carbono, esgotamento dos recursos energéticos a base de carbono e à baixa eficiência dos sistemas de energia atuais. As principais barreiras à utilização do CO₂ incluem:

- o custo de captura, purificação e transporte do CO₂ para outras localizações;
- a necessidade de energia para as conversões químicas do CO₂ (acrescido do custo de correagentes);
- limitações do tamanho do mercado, pequenos investimentos/incentivos e falta de comprometimento industrial para aumentar os produtos químicos a base de CO₂; e
- a falta de forças motivadoras socioeconômicas.

Os objetivos estratégicos incluem:

- O uso de CO₂ para transformações físicas e químicas benignas ao meio ambiente, que agreguem valor ao processo;
- Usar o CO₂ para produzir produtos químicos úteis à indústria e com valor agregado que reduzam a penalidade representada pelos custos do processo de captura;
- Usar o CO₂ como um fluido benéfico para o processamento ou como um meio para recuperação de energia e redução de emissões;
- Usar a reciclagem de CO₂ como fonte renovável de energia para conservar as fontes de carbono, visando desenvolvimento sustentável.

Existem diversas pesquisas e processos que utilizam o CO₂ tanto como matéria-prima (fonte de carbono), quanto como créditos de CO₂, sendo rotas de valorização do CO₂. De forma a melhor organizá-los, este trabalho os agrupa conforme mostrado na Figura 15.

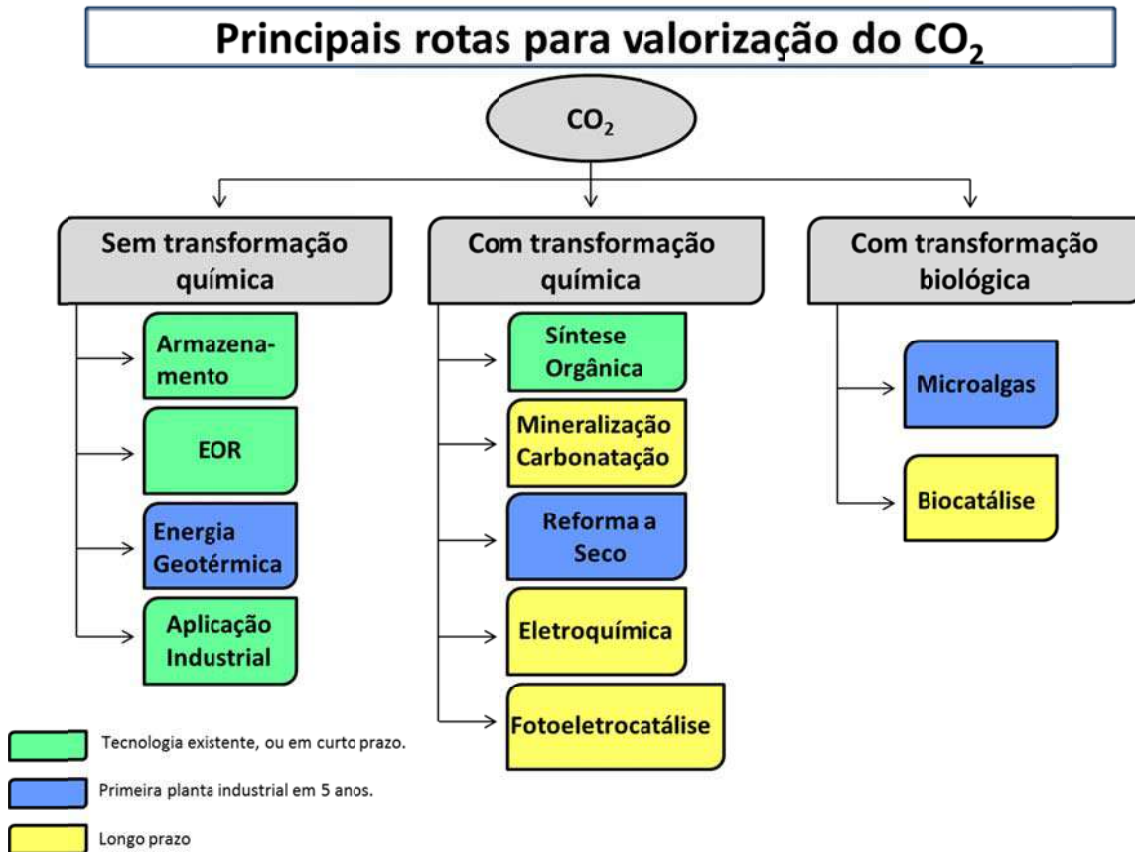


Figura 15: Tecnologias de Utilização. Adaptado de Gresser (s.d.)

2.7.1. Utilização de CO₂ Sem Transformação Química

Armazenamento

O dióxido de carbono emitido por unidades industriais, após ter sido capturado e transportado para os locais apropriados, pode ser estocado na crosta terrestre (Figura 16). Ao fazê-lo, deve-se monitorar o poço, de curto a médio prazo, após a injeção de CO₂, pois é nesse período que podem surgir complicações. Com o tempo, o CO₂ irá se dissolver, precipitar ou ficar preso na formação geológica, e a pressão se reduz (Blunt, 2010). Essa é uma tecnologia já conhecida e existem mais de 100 sítios no mundo onde

o CO₂ foi injetado. Os maiores cuidados devem ser adotados no momento da injeção, para evitar a ocorrência de vazamentos e ruptura do solo (Blunt, 2010).

Diversas formações geológicas estão sendo consideradas para o armazenamento de CO₂. Alguns exemplos são: aquíferos salinos profundos; reservatórios de óleo e gás tanto após a produção ter acabado (reservatórios esgotados) quanto durante a produção, auxiliando na produção (EOR/EGR); reservas de carvão não exploráveis; armazenamento em formações minerais ultrabásicas (IFP, s.d.).

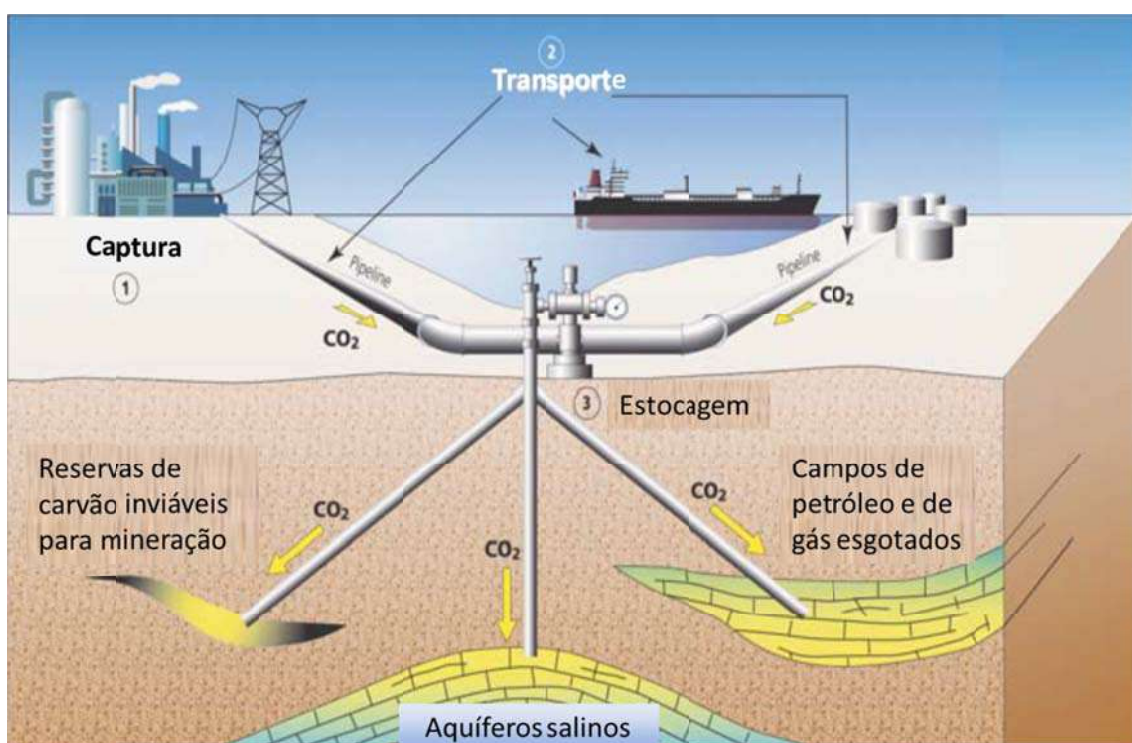


Figura 16: Métodos de estocagem de CO₂. Adaptado de IFP (s.d.)

As reservas de carvão não exploráveis são aquelas que são muito profundas ou muito pobres em carvão para a exploração comercial. O armazenamento de CO₂ nessas reservas pode ajudar a liberar metano que fica adsorvido nos poros do carvão, sendo esse processo conhecido por *Enhanced Coal Bed Methane Recovery* (ECBM). O carvão pode absorver dois mols de CO₂ para cada mol de CH₄ liberado (IEA ETSAP, 2010). Os recursos para se fazer ECBM estão localizados em sua maioria na América do Norte, China, Rússia, Índia, África do Sul, e Europa Central. A capacidade de armazenamento mundial de CO₂ é estimada entre 100 e 200 Gt. Atualmente, existem alguns projetos de demonstração em pequena escala operando ou já planejados.

Em termos de escala, apenas os aquíferos salinos profundos e os reservatórios de petróleo e gás esgotados terão capacidade suficiente para armazenar as quantidades necessárias de CO₂. Estima-se que o potencial de armazenamento em reservatórios esgotados seja em torno de 900 Gt, porém a sua distribuição global não desfavorece certos países para a utilização dessa tecnologia. (IFP, s.d.)

Aquíferos são rochas sedimentares saturadas em água (e.g., arenito ou carbonato). Não há informações precisas quanto ao seu potencial de estocagem, mas é provável que a sua capacidade de estocagem seja significativamente maior do que a dos reservatórios de petróleo e gás esgotados, sendo estimada em torno de 1.000 a 10.000 Gt. Por saber-se pouco a seu respeito, os desafios são ainda maiores. Serão necessários muitos levantamentos de maneira a identificar as zonas que possam conter grandes volumes de CO₂ por períodos de centenas de anos (IEA ETSAP, 2010).

O mecanismo de aprisionamento em aquíferos salinos inclui uma fase de CO₂ livre na parte superior do aquífero, CO₂ aprisionado no espaço dos poros, CO₂ dissolvido em água e carbonatos minerais precipitados. Frequentemente, até 30% do CO₂ injetado pode se dissolver durante o período de injeção enquanto o restante se dissolverá em um momento posterior ou reagirá com as rochas do aquífero. De acordo com a porosidade e permeabilidade da rocha, o CO₂ pode se propagar por uma grande área delimitada pelas rochas. A criação de poços pode causar vazamentos mas ainda está incerto se esse mecanismo de vazamento causa problemas graves (IEA ETSAP, 2010).

O armazenamento geológico de CO₂ representa o segmento da cadeia de CCS que receberá maior foco devido à sua grande capacidade de armazenamento. A tecnologia tem que se mostrar segura tanto em curto prazo (após algumas décadas de monitoramento da injeção e armazenamento) quanto em longo prazo (centenas a milhares de anos) de maneira a ser estabelecida como uma solução permanente e viável. (IFP, s.d.)

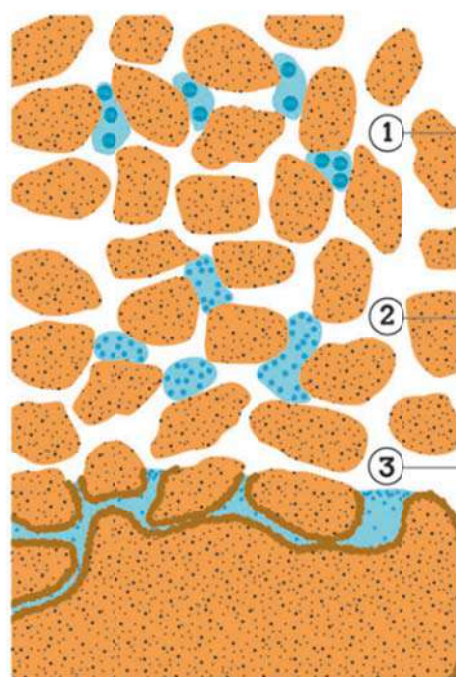
O armazenamento de CO₂ utiliza tecnologias comprovadas e empregadas no ramo da indústria de petróleo por várias décadas. No entanto, apesar de reservatórios de petróleo terem mostrado sua capacidade para conter fluidos por milhões de anos, ainda deve ser demonstrado se eles e/ou os reservatórios geológicos reagiriam de maneira

negativa à injeção de dióxido de carbono. Ao se dissolver na água, o CO₂ forma um ácido fraco que pode ter um impacto na mineralogia e na estrutura das rochas, podendo levar a alterações das suas propriedades mecânicas e petrofísicas. (IFP, s.d.)

O instituto *IFP Energies Nouvelles* tem experiência no ramo de produção em reservas de óleo e gás e está muito bem posicionado para desenvolver as tecnologias necessárias para assegurar a implementação de forma segura o armazenamento geológico de CO₂. As pesquisas nesta área consistem no desenvolvimento de softwares e sensores que permitam simular e monitorar as soluções propostas para o armazenamento, assim como otimizar os processos de injeção e estocagem. Até agora, o monitoramento dos armazenamentos realizados mostram que não há vazamentos e que o CO₂ tem se comportado conforme esperado. No entanto, necessita-se de mais experiência para entender o comportamento do CO₂ injetado e para caracterizar as formações geológicas em larga escala de maneira segura e de longo prazo.

Os mecanismos de armazenamento de CO₂ incluem (ver Figura 17) (IEA ETSAP, 2010):

- Aprisionamento físico (residual); imobilização imediata do CO₂ na fase gasosa ou supercrítica nas formações geológicas (aprisionamento estático de gás em estruturas porosas);
- Aprisionamento químico (por dissolução); dissolução ou aprisionamento iônico em fluidos como água e/ou hidrocarbonetos. Uma vez dissolvido, o CO₂ pode reagir com os minerais, levando à adsorção na superfície mineral ou à mineralização;
- Aprisionamento hidrodinâmico (mineral); uma lenta migração do CO₂ da superfície para camadas impermeáveis que ocorre no decorrer de milhares de anos. Em todos os casos, a estocagem de CO₂ deverá ter duração de milhares de anos sem vazamentos significativos.



A segurança do CO₂ armazenado aumenta com o tempo, devido a três mecanismos naturais:

Aprisionamento Residual

O CO₂ é aprisionado em pequenos poros de rocha e não se move.

Aprisionamento por Dissolução

O CO₂ se dissolve na água salgada que se encontra ao redor.

Aprisionamento Mineral

O CO₂ rico em água migra para o fundo do reservatório e reage formando minerais.

Figura 17: Etapas do aprisionamento de CO₂. Adaptado de ZEP (2012).

Embora o armazenamento geológico seja um método que se acredita ser bastante promissor, ainda há dúvidas quanto ao impacto ambiental, custo e regulamentos, além da capacidade de armazenamento.

A Statoil da Noruega opera, dentre outras, uma planta construída com o objetivo de capturar o CO₂ e armazená-lo em formações geológicas na região Sleipner do Mar do Norte. A planta estocou entre 1996 e 2010, aproximadamente 12 milhões de toneladas de CO₂ (Statoil, 2014). Outras empresas que também investem no setor são a BP, Petrobras, Chevron, Eni, Suncor e ConocoPhillips, através do The Carbon Capture Project. (Thomas, 2001)

EOR

Na indústria de óleo e gás, o CO₂ exerce um papel fundamental no que diz respeito à recuperação melhorada de petróleo (EOR). Normalmente, apenas 30% do óleo de um reservatório podem ser recuperados através de métodos que utilizam a pressão do reservatório. A recuperação secundária envolve a introdução de água ou gás no reservatório a fim de manter a pressão no seu interior. Já a recuperação terciária, conhecida por EOR (*Enhanced Oil Recovery*), compreende as técnicas que permitem aumentar a quantidade de óleo extraída.

A EOR é um processo já utilizado atualmente em diversos campos petrolíferos. No entanto, a capacidade de estocagem de CO₂ através do método de EOR é questionada. Para utilizar o CO₂ neste processo, uma dada quantidade é injetada no poço e quando esse óleo é extraído, faz-se uma separação e o CO₂ é recuperado e reinjetado no poço. Assim sendo, o processo em um primeiro momento serve para armazenar uma dada quantidade de CO₂ e depois apenas pequenas quantidades serão necessárias de forma a recuperar possíveis perdas. A Figura 18 ilustra o processo de recuperação avançada com CO₂.

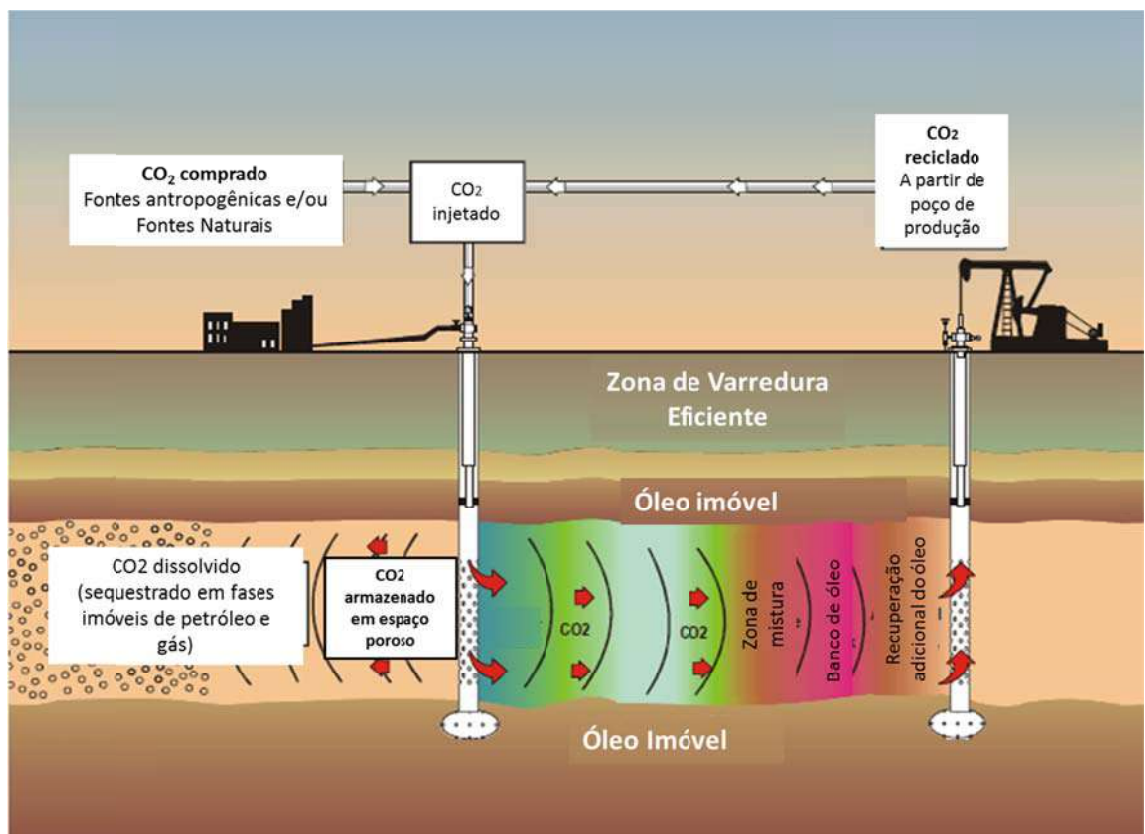


Figura 18: Utilização de CO₂ em EOR. Adaptado de Godec (2011)

Três categorias de EOR são as mais utilizadas comercialmente, sendo elas (Godec, 2011):

- Recuperação térmica: Envolve a introdução de vapor, que permite aquecer o meio, reduzindo a viscosidade e facilitando o escoamento do óleo;

- Injeção química: uso de polímeros para aumentar o efeito da introdução de água ou o uso de surfactantes para redução da tensão superficial, que muitas vezes dificulta o escoamento do óleo pelo reservatório;
- Injeção de gás: utilização de gás natural, nitrogênio ou CO₂ que se expandem e facilitam a extração do óleo ou o uso de outros gases que se dissolvem no óleo e diminuem a sua viscosidade, facilitando a recuperação do mesmo.

Atualmente, a maior barreira para se alcançar níveis mais elevados de EOR por CO₂ é o suprimento insuficiente de CO₂ a preços acessíveis. Outra preocupação é a degradação dos equipamentos por conta da corrosão que o CO₂ causa, além das modificações que ocorrem quanto à viscosidade do óleo, sendo necessário um controle de processo mais minucioso. A Figura 19 mostra como a demanda de CO₂ para utilização em processos de EOR sofreu um aumento de 2004 até 2009. O gráfico diz respeito à Bacia *Permian* localizada nos Estados Unidos, mas o conceito pode ser estendido a outras partes do mundo. Assim sendo, é possível ver que existe um mercado para utilização de CO₂ hoje, e que melhorias nos processo de captura e redução nos preços dessa matéria-prima farão com que a utilização de CO₂ para EOR seja uma solução real para CCS na atualidade.

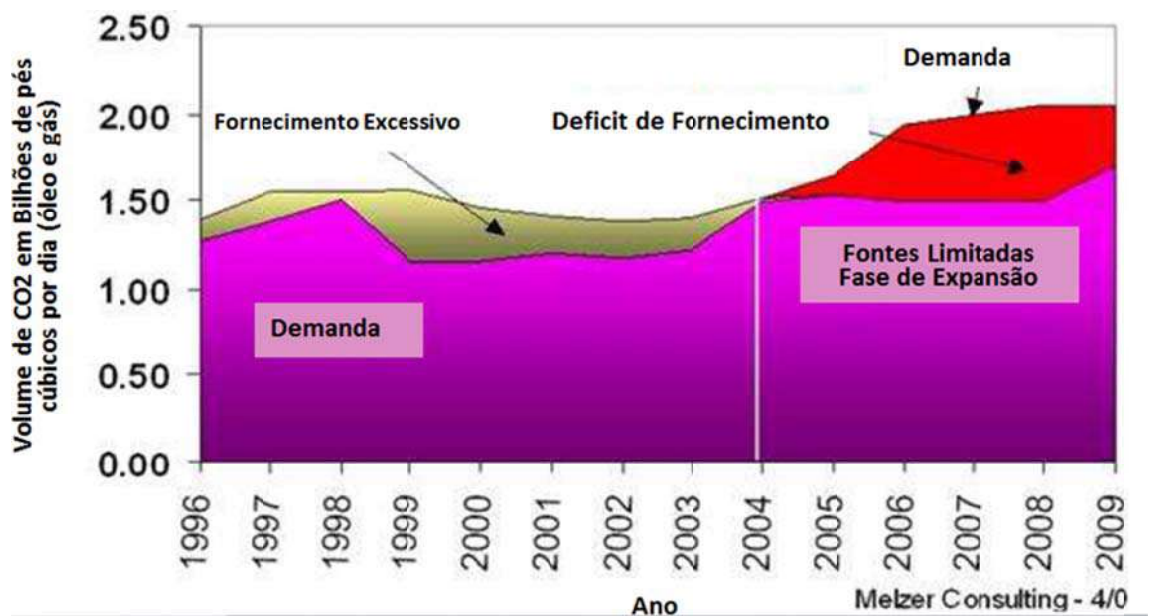


Figura 19: Oferta e procura de CO₂ para aplicação em EOR na Bacia *Permian* (EUA). Adaptado de Godec (2011).

Além do EOR, tem sido desenvolvida a EGR (*Enhanced Gas Recovery*), que envolve processo semelhante ao EOR. A EGR é uma tecnologia menos madura que a EOR, e ainda precisa ser demonstrada em escala comercial, mas permite aumentar a recuperação de gás de reservatórios de gás (Burton et al., 2012).

Geração de Energia Geotérmica

A geração de energia geotérmica (ver Figura 20) consiste em utilizar-se o calor da Terra para gerar vapor para mover turbinas em uma usina elétrica. Normalmente, esse processo utiliza água que circula sofrendo ciclos de aquecimento (na crosta terrestre) e resfriamento em trocadores de calor nas usinas. O projeto de utilização de CO₂ neste contexto consiste em substituir os fluidos aquosos utilizados na geração de energia por Geotermia por fluidos compostos de dióxido de carbono. O processo se assemelha ao original exceto pelo fato de ter-se CO₂ circulando como meio de transferência de calor. Esse processo permite não só a redução da utilização de água para a produção de energia geotérmica, mas também um modo de armazenamento de CO₂, gerando créditos de carbono, por exemplo. (Burton et al., 2012)

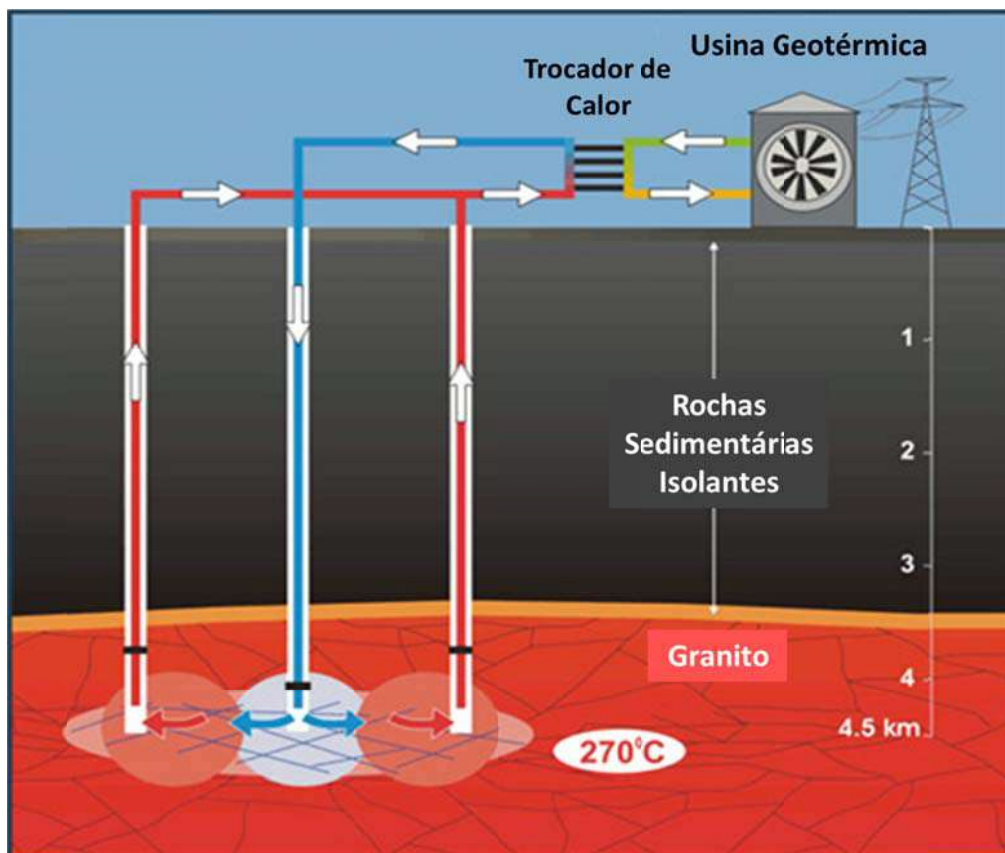


Figura 20: Geração de energia geotérmica. Adaptado de Tecnologia (2013)

Utilização Industrial

A indústria de alimentos é a que mais utiliza CO₂ líquido, devendo este ter um elevado grau de pureza (>99,8% de CO₂) (Praxair, 2014). O CO₂ permite um rápido resfriamento dos alimentos, evitando a desidratação dos mesmos e reduzindo os riscos de crescimento microbiano que causariam a degradação do produto. É utilizado também na conservação de alimentos, principalmente na sua forma de gelo seco. Para aplicações na indústria de alimentos, o nitrogênio líquido compete com o gás carbônico líquido (Suresh et al., 2010). Misturas de CO₂ e nitrogênio são utilizadas para constituir atmosferas controladas/modificadas em embalagens, aumentando o tempo de prateleira de produtos como queijos, carnes e alimentos preparados.

O gás carbônico é usado também na fabricação de refrigerantes, na produção de cervejas, em vinícolas e na produção de águas artificialmente gaseificadas. Outros exemplos da aplicação do CO₂ para usos industriais são para a melhoria das propriedades reológicas dos hidratos de carbono para a aplicação refrigerante, ele possui também o potencial para substituir produtos tóxicos como solventes e fluidos refrigerantes. (Suresh et al., 2010)

Outros exemplos de usos do CO₂ sem transformação química são:

- metalurgia: utilizado como gás de blindagem de soldagem
- inerte e pressurizador: utilizado em certos tipos de extintores por cortarem o abastecimento de O₂ ao fogo. Em 2008 a Linde introduziu um processo que injeta CO₂ líquido através de bicos especialmente projetados para acabar com incêndios de grande escala
- aplicações como solvente e líquido supercrítico: utilizado para extrações, limpeza, recuperação de solventes, formação de partículas e separação cromatográfica.

2.7.2. Utilização de CO₂ com Transformação Química

Neste item, o gás carbônico é tratado como matéria-prima para processos de produção de outros produtos como polímeros, combustíveis, *commodities* químicas (ver Figura 21, Figura 22 e Tabela 5).

O CO₂ pode ser usado para gerar gás de síntese, ácido fórmico, metanol, dimetiléter, e como reagente na síntese de hidrocarbonetos via Fischer-Tropsch, entre outras reações químicas. Para utilizar-se o CO₂ como matéria-prima e até mesmo como forma de armazenar energia elétrica como energia química, é preciso que esses processos se tornem economicamente viáveis em escala comercial. Como o CO₂ é uma molécula energeticamente estável, tornam-se necessários desenvolvimentos para que se consiga reduzir a energia de ativação das reações que levam à formação dos produtos derivados de CO₂. Alternativas para se superar a barreira termodinâmica do CO₂ baseiam-se em: (a) utilizar-se temperaturas elevadas; (b) utilizar-se energia perene (solar ou eólica) ou nuclear para conduzir reações eletroquímicas (eletrólise); (c) utilizar-se radiação solar para as reações fotoquímicas (fotoquímica, fotoeletrocatalise) ou (d) microrganismos (biocatalise). (Centi et al., 2013 e Yoshida, 2011)

Se não fosse a necessidade de grandes quantidades de insumo energético para utilizar-se o CO₂ como matéria-prima, certamente ele já seria utilizado na maior parte dos processos atuais. O que acaba sendo a fonte motivadora para a introdução do CO₂ como uma matéria-prima na indústria é a temática deste trabalho: a redução das emissões de CO₂ na atmosfera, buscando-se formas para utilizá-lo e transformar o que antes era rejeito, em uma substância de valor.

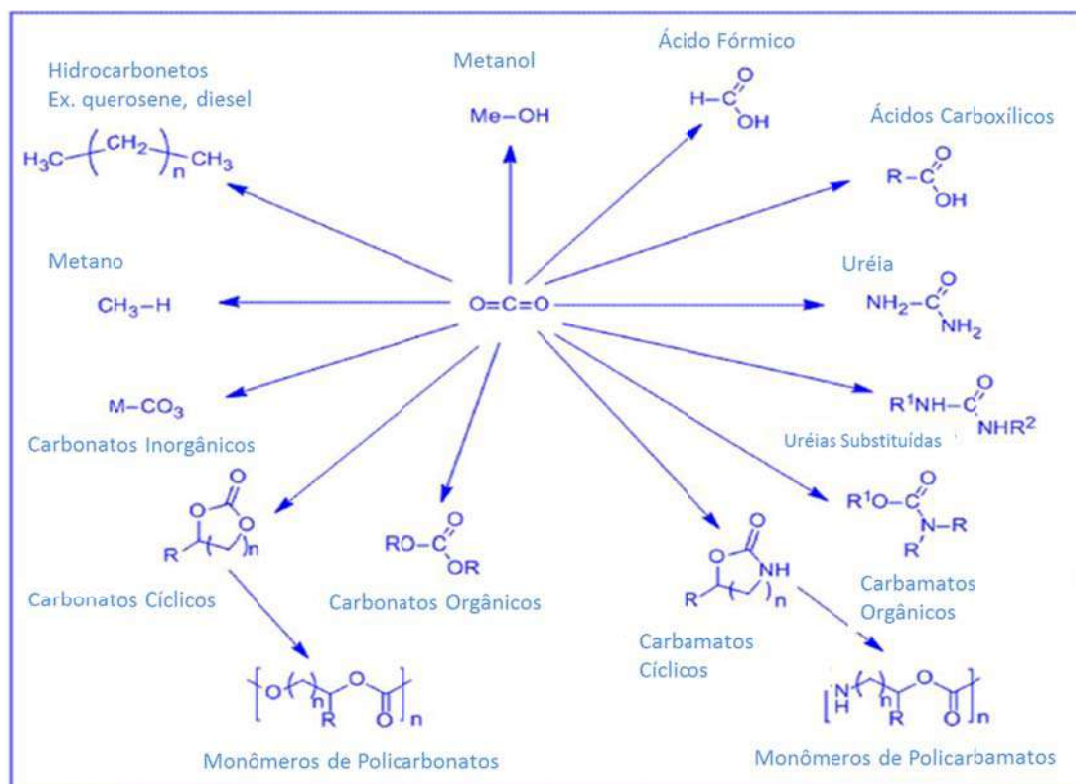


Figura 21: Produtos químicos obtidos a partir do CO₂. Adaptado de Styring (2012)

Além das utilizações já citadas neste texto, o CO₂ é também empregado na produção de produtos químicos como matéria-prima. É utilizado na fabricação de salicilato de sódio, bicarbonato de sódio, carbonatos de potássio e de amônio, carbonato de cálcio, dentre outros. O grupo Linde fornece 40000 toneladas por ano de CO₂ do processamento de gás natural da ExxonMobil a produtores locais de produtos químicos. Alguns exemplos destes produtos químicos são:

- Ureia (principal fertilizante nitrogenado no mundo). Obtida a partir da reação entre o CO₂ e a amônia. Ela é utilizada também para a produção de plásticos. Aresta et al. (2013) estimam a produção mundial de ureia em 155Mt anuais;
- Ácido salicílico (utilizado em fármacos). É obtido a partir da carboxilação de um fenol;
- Carbonato de propileno e carbonato de etileno para a produção de carbonatos cíclicos, que são usados na produção de poliuretanos (processo da Bayer), e de policarbonato (DSM, Asahi Kasei);

- Geração de gás de síntese por reforma com CO_2 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$). O gás de síntese é intermediário para uma gama de produtos químicos e combustíveis (via reação Fischer Tropsch);
- CH_4 e metanol que podem ser transformados em etileno e propileno, permitindo a obtenção dos polímeros correspondentes. Destaca-se que esta reação é de grande potencial de aplicação para na utilização de gás natural não convencional, rico em CO_2 , como o gás associado das reservas do Pré-sal;
- O metanol pode ser obtido por hidrogenação direta de CO_2 (Mitsui).

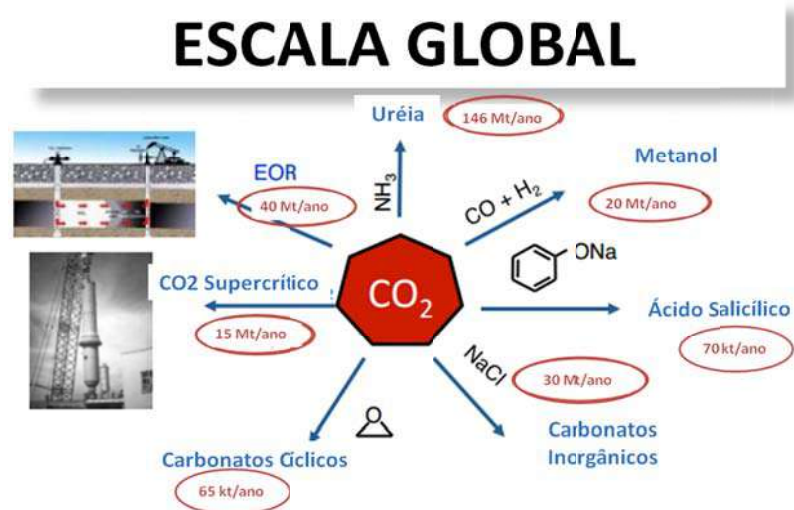


Figura 22: Utilização do CO_2 . Adaptado de IASS-Potsdam (2013)

Tabela 5: Reagentes e produtos obtidos por reação com o CO_2 . Adaptado de Kargari e Ravanchi (2012)

Reagente	Produtos com CO_2	Reagente	Produtos com CO_2
Alcano	Syngas, ácidos, ésteres, lactonas	Hidrocarboneto substituído ^c	Ácidos, ésteres, lactonas, policarbonatos
Cicloalcano	Ácidos, ésteres, lactonas	Alquino	Lactonas, carbonatos orgânicos insaturados
Compostos com H ativo	Ácidos, ésteres, lactonas	Epóxido	Carbonatos, (co)polímeros (policarbonatos)
Monoalqueno	Ácidos, ésteres, lactonas	NH_3 e amina	Uréias simétricas, aminoácidos, (co)polímeros
Dieno ^a	Ácidos, ésteres, lactonas ^b	Diamina	Uréias, carbamatos, (co)polímeros (poliuréias)
cicloalqueno	Ácidos, ésteres, lactonas, (co)polímeros	Iminas	Carbamatos, (co)polímeros (uretano)

^a Alenos e 1,3-dienos; ^b com cadeia carbônica mais longa do que o monômero original; ^c Dialogênio substituído.

A seguir, são apresentados alguns exemplos.

Sínteses Orgânicas

Neste tópico são tratadas as conversões químicas que o CO_2 pode sofrer para gerar outros produtos químicos orgânicos. A Figura 23 mostra sinergia de conversões relevantes para a obtenção de metanol, DME e produtos da rota MTO (*Methanol to Olefins*).

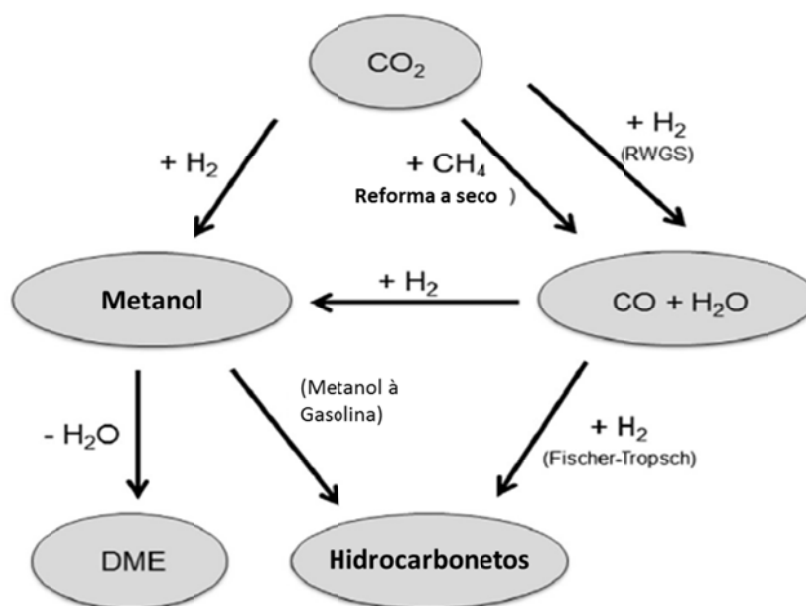


Figura 23: Sínteses químicas a partir do CO_2 . Van-Dal et al. (2013)

Avanços nestas aplicações de CO_2 como matéria-prima permitem o desenvolvimento da química verde. Tanto os policarbonatos quanto os carboxilatos e os carbamatos são processos que estão bem desenvolvidos e que verão a sua produção utilizando CO_2 em um curto prazo. Os carbamatos são utilizados na síntese de pesticidas, de polímeros como o poliuretano e também na síntese de produtos farmacêuticos.

Por enquanto, o CO_2 requerido para as sínteses orgânicas deve ser de elevada pureza, mas com o tempo os processos (principalmente os catalisadores) serão aperfeiçoados de modo a permitir utilizar CO_2 com certas impurezas, reduzindo assim os custos com a separação de gases. Outras melhorias esperadas são de se aumentar a eficiência dos catalisadores, promovendo maior conversão e seletividade, e em separação dos produtos obtidos a partir das sínteses realizadas.

CO₂ a metanol

O metanol tem sido utilizado tradicionalmente como matéria-prima para a produção de uma variedade de produtos químicos incluindo ácido acético, formaldeído e MTBE (éter metil-terc-butílico) (Olah, 2009). Mais recentemente, o metanol tem sido usado também em outros mercados como para a produção de dimetiléter (DME) e olefinas pelo processo conhecido por *methanol to olefins process* (MTO) ou ainda como aditivo para combustíveis. Como combustível, o metanol é interessante principalmente para uso em células combustíveis (Olah, 2009). É também um combustível limpo, livre de enxofre e pode ser queimado em turbinas a gás para gerar eletricidade, sendo necessário também na produção de biodiesel.

Ele pode ser obtido a partir da hidrogenação de CO₂ (Van-Dal et al., 2013) como mostrado na Figura 23. A hidrogenação permite que se armazene energia na forma de carburantes líquidos, sendo uma das etapas desse processo. Desta forma, pode-se desenvolver tecnologias que permitam estocar energia de fontes perenes/intermitentes como a eólica, e solar. No entanto, esses processos possuem um consumo elevado de energia, utilizado na etapa de produção de hidrogênio. O processo pode tornar-se mais atrativo de um ponto de vista econômico com integração energética. Van-Dal et al. (2013) mostraram que uma planta de produção de metanol pode fornecer até 36% da energia térmica requerida no processo de captura do CO₂, reduzindo consideravelmente os custos com a captura se os processos forem integrados.

Entre as novas tecnologias, em termos de aplicações potenciais, a hidrogenação catalítica do CO₂ a metanol parece ser a de mais alto grau de comercialização. Ela já pode ser comercialmente interessante quando fontes baratas de H₂ renovável são disponíveis, ou para armazenar excesso de energia elétrica, como uma alternativa aos sistemas atuais. Estima-se que esta reação pode alcançar o estágio industrial em menos de cinco anos. Este desenvolvimento pode ser acelerado através de experiências em projetos piloto ou plantas industriais pré-comerciais, como a planta da empresa Mitsui Chemicals Inc. (planta piloto no Japão capaz de produzir 100 t de metanol por ano, e uma unidade de larga escala planejada para Cingapura). A planta piloto da Mitsui usa CO₂ da planta de produção de Etileno do complexo petroquímico da Osaka Works (ADEME, 2010). Esta planta da Mitsui sintetiza metanol hidrogenando CO₂ realizando, simultaneamente, a reação de shift.

A empresa Carbon Recycling International (CRI) captura CO₂ de emissões industriais e o converte a metanol renovável (RM). Esse RM pode ser misturado com diferentes tipos de gasolina que podem ser utilizadas em automóveis convencionais e em veículos híbridos. Neste processo, o metanol é considerado renovável, pois é originado de CO₂. A Carbon Recycling International (CRI) é capaz de produzir 3.000ton/ano de metanol (ADEME, 2010). Essa unidade tem a capacidade de aproximadamente 10 toneladas de metanol a partir de 18 toneladas de CO₂ (Carbon Recycling International, 2009), com CO₂ oriundo da planta de energia geotérmica de Svartsengi e uma planta de produção de alumínio. O hidrogênio é gerado a partir da eletrólise da água usando uma fonte renovável de geração de energia.

É relevante a notícia de que, em julho de 2013, a empresa Methanex anunciou um investimento de \$5 milhões na empresa CRI (CRI, 2013). A Methanex é a maior empresa fornecedora de metanol no mundo, fornecendo para mercados na América do Norte, Ásia, Europa e América Latina. Adicionalmente, metanol sintetizado a partir de emissões de CO₂, sob a marca registrada de nome Vulcanol (da empresa CRI) já está sendo comercializado em alguns países da Europa misturado com gasolina.

Alternativamente, gás de síntese com as razões apropriadas de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, pode ser convertido em metanol: $CO + 2 H_2 = CH_3OH$, $CO_2 + 3 H_2 = CH_3OH + H_2O$.

CO₂ a metano

A conversão do CO₂ a metano pode ser feita pela reação conhecida como a reação Sabatier ($CO_2 + 4 H_2 = CH_4 + 2 H_2O$). Ela necessita de uma razão $H_2/CO_2 = 4/1$, superior à razão para formar ácido fórmico, metanol e produtos da reação de Fischer-Tropsh (Centi, 2013). Deste modo, o avanço das tecnologias para obtenção de hidrogênio a partir da fotólise da água pela radiação solar será uma vantagem também para a reação de Sabatier e a geração de metano.

CO₂ a polímeros

Os policarbonatos são polímeros que possuem resistência à luz, são isolantes elétricos e transparentes. São elastômeros termoplásticos biodegradáveis podendo ser utilizados em diferentes áreas.

A Bayer, junto com a empresa RWE (fornecedora de CO₂ para o processo), desenvolveram um método para a utilização de CO₂ como matéria-prima para produção de polióis policarbonato poliéter (PPPs - polyether polycarbonate polyols). O PPP é em seguida processado a poliuretano como precursor de espumas de alta qualidade, que podem ser utilizadas em colchões. A produção atual é inferior a 10.000 toneladas por ano. (Bayer, 2013)

A empresa Novomer iniciou em 2013 a comercialização de carbonato de polipropileno feito a partir de CO₂ e óxido de propileno, e carbonato de polietileno feito a partir de CO₂ e óxido de etileno. Esses dois produtos contém entre 43% e 50% de CO₂ em peso. A Novomer inaugurou no início de 2013 a primeira unidade em larga escala de produção de carbonato de polipropileno, produzindo várias toneladas de produto final. A empresa SK Innovation também comercializa o carbonato de polipropileno obtido a partir de CO₂, já tendo se estabelecido no mercado. Já a empresa Cardia Bioplastics mistura o carbonato de polipropileno, que pode ser obtido por utilização de CO₂ como feito pelas empresas Novomer e SK Innovation citadas acima, com amido para formação da resina “Cardia Bioplastics CO₂S”. Oakbio, um grupo americano, propôs a captura do CO₂ do gás de combustão através de um processo de fermentação, convertendo em seguida esse CO₂ em plástico e produtos químicos (Guzman, 2013). Existem cinco plantas comerciais no mundo usando o processo Asahi Kasei de conversão do CO₂ a policarbonatos, localizadas em Taiwan (150,000 t/ano), Coréia (2 plantas de 65,000 t/ano), Rússia (65,000 t/ano) e Arábia Saudita (Shinsuke et al., 2010).

CO₂ a outros insumos químicos

O carbonato de dimetila (DMC) (OC(OCH₃)₂) é um agente de metilação de anilinas, fenóis e ácidos carboxílicos, classificado como carbonato de éster, sendo incolor e inflamável. A sua síntese convencional utiliza fosgênio (COCl₂ + CH₃OH → CH₃OCOCl + HCl). Devido ao fosgênio ser uma substância altamente tóxica, buscam-se maneiras de obter a síntese do DMC por rotas alternativas. Uma delas é a síntese usando CO₂ e metanol ao invés de utilizar o fosgênio (Chunshan Song, 2006; Souza et al., 2013). O DMC pode em seguida ser utilizado para a síntese de policarbonatos e poliuretanos, processos nos quais é empregado como solvente substituindo o fosgênio. O DMC pode ser também utilizado como aditivo para o diesel.

Uma alternativa ainda em baixo grau de maturidade (escala laboratorial) consiste em se usar o carbono como agente redutor de CO_2 , para produzir CO. Esse CO pode, em seguida, ser utilizado para gerar outros produtos químicos. As pesquisas focam tanto na capacidade de tornar a reação de redução economicamente interessante e permitir as maiores conversões quanto nos processos para transformar esse CO gerado em outros produtos químicos, gerando commodities químicas. Observa-se que há diferenças das propriedades químicas e físicas do carbono dependendo da sua origem. O carbono proveniente de biomassa ou de despejos sólidos são os mais reativos. Foram testados também carbono de despejos industriais (emissões gasosas) e combustíveis fósseis (Rodosta et al., 2013).

Ostapowicz et al. (2013) mostraram ser possível a síntese de ácidos carboxílicos diretamente de reação entre CO_2 , H_2 e olefinas simples através de reação do tipo hidrocarboxilação. Exemplos de ácidos carboxílicos são os ácidos acético e acrílico, que são utilizados como solventes e como precursores para a síntese de adesivos, colas e revestimentos.

Mineralização/Carbonatação

A carbonatação é uma reação que pode ocorrer de maneira natural ao injetar CO_2 em aquíferos salinos profundos, reservatórios esgotados de óleo e gás e leitos de carvão não explorados, em longo período de tempo, ou ser realizada dentro de reatores. Os carbonatos obtidos podem ser armazenados na crosta terrestre ou utilizados para outros fins industriais. Nesse processo, o CO_2 reage com Mg e/ou Ca e forma os carbonatos correspondentes (carbonato de cálcio e carbonato de magnésio) (Styring et al., 2011). A reação é exotérmica e a quantidade de calor liberada depende de fatores como o metal. Como é uma reação exotérmica ela é favorecida a baixas temperaturas, enquanto altas temperaturas, por sua vez, favorecem a reação inversa.

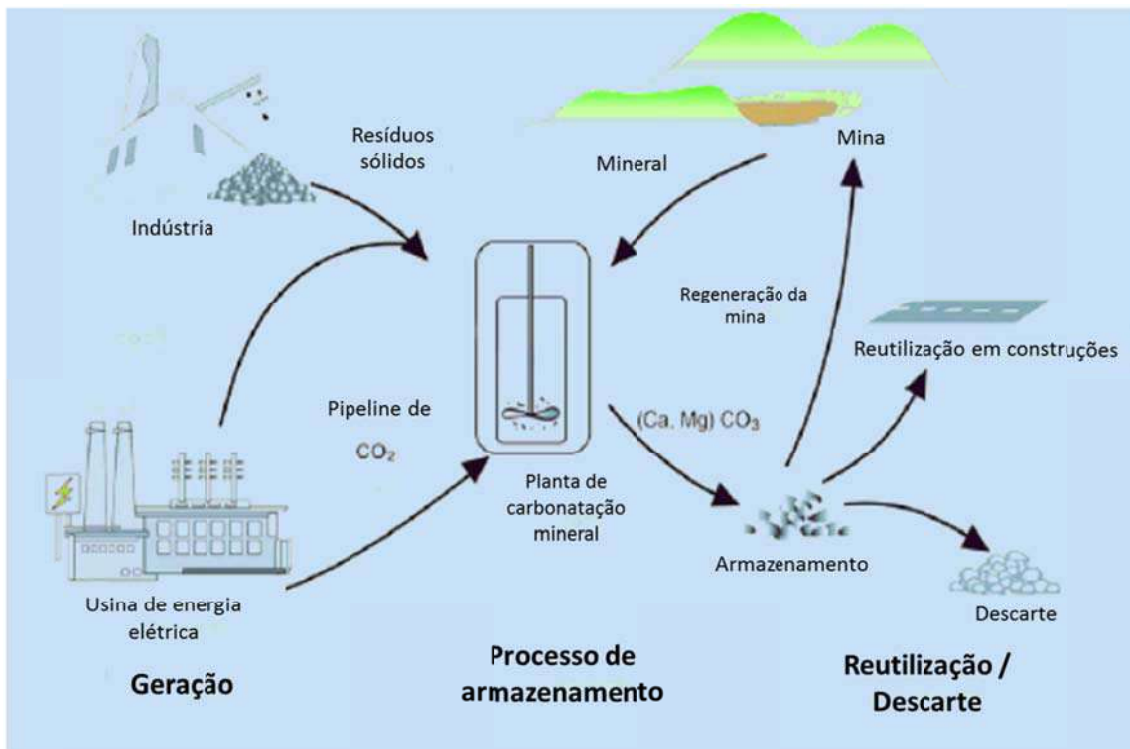


Figura 24: Processo de carbonatação e os possíveis usos dos carbonatos gerados. Adaptado de Styring (2011)

Segundo Styring et al. (2011), essa é a única forma de estocagem de CO₂ que é permanente, levando a uma fixação sem problemas de vazamentos e sem a necessidade de monitoramento a longo prazo. Tem uma capacidade grande, pois os depósitos de rochas minerais de carbonato de cálcio e de magnésio na terra são capazes, teoricamente, de fixar todo o CO₂ que poderia ser produzido pela combustão de todos os tipos de reservas de combustíveis fósseis existentes (Lackner et al., 1995).

As reações químicas de carbonatação são todas exotérmicas indicando que a princípio não é requerida energia para que as reações ocorram e que essa energia poderia até ser usada para geração de calor. É tecnicamente possível operar o processo de carbonatação diretamente com gases de combustão, fazendo com que a etapa de captura de CO₂, uma etapa cara no processo de CCS se torne desnecessária (Styring et al., 2011).

No entanto, esse processo apresenta também desvantagens como os grandes volumes de minerais que são necessários e precisam ser transportados do local da exploração mineral para as plantas de carbonatação podendo essa distância de transporte ser minimizada se a planta de carbonatação for localizada no mesmo sítio da mina. Para

se fixar 1 tonelada de CO₂ são necessários 1,6 a 3,7 toneladas de rocha. Deste modo, para poder-se fixar todo o CO₂ emitido da combustão de uma quantidade de carvão, é necessária uma quantidade de rocha seis vezes maior do que a quantidade inicial de carvão queimado. Mesmo que em princípio não seja necessária energia para que a reação de carbonatação ocorra, a eficiência de estocagem será inferior a 70% devido à energia consumida na mineração, transporte e pré-processamento dos minerais. Por fim, são necessárias operações de mineração extensivas, que certamente provocarão impactos ambientais. (Styring et al., 2011)

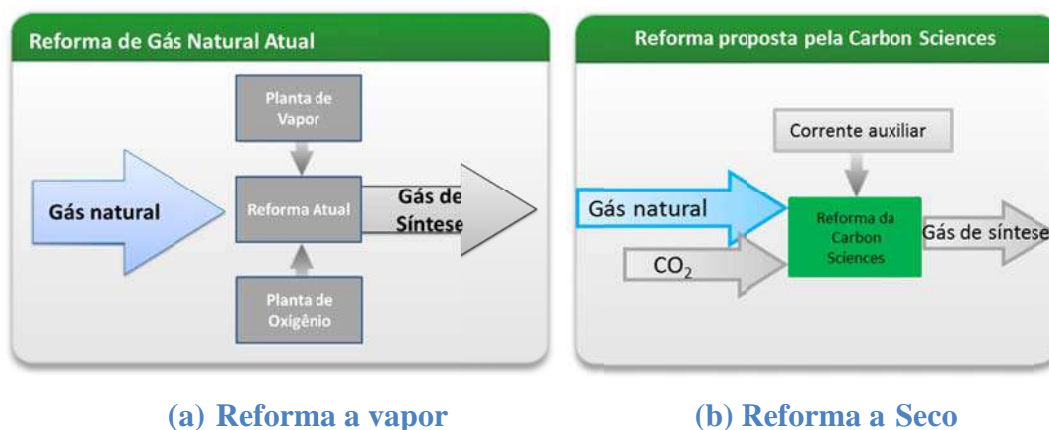
A empresa Calera propõe um processo de utilização do CO₂ para formar cimento. Atualmente, a cada 1 tonelada de cimento produzido, gera-se 1 tonelada ou mais de CO₂. O processo proposto utilizaria 0,5 tonelada de CO₂ para gerar 1 tonelada de cimento. O processo mimetiza o que se passa na natureza para a formação de cimento marinho: transforma o CO₂ em ácido carbônico para depois levá-lo a carbonato, utilizando CO₂ e água do mar como matérias-primas principais. Já a empresa Carbon Science possui um processo semelhante, mas que usaria a água vinda de operações de mineração que são frequentemente ricas em magnésio e cálcio (Scientific American 2008, Biello). Através desses processos (ver também Figura 24) pode-se reduzir a quantidade de rejeitos sólidos de diversas fontes, além de levar à criação de novos tipos de cimento que poderão ser utilizados em materiais de construção, em estradas e outros.

De modo a trazer melhorias a esses processos, têm-se buscado o aprimoramento da cinética das reações, as etapas de dissolução e de precipitação, demonstração da viabilidade técnica dos processos (em escala de demonstração para a mineralização direta), redução do consumo energético e redução das temperaturas de reação. O principal fator que dificulta o avanço neste ramo é a quantidade de investimentos necessários, fazendo com que esse processo seja visto como uma aplicação a longo prazo.

Reforma a Seco

Gás de síntese é uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. Um dos maiores interesses em se obter gás de síntese é para transformá-lo em combustíveis como gasolina, diesel e óleo combustível através da reação de Fischer-Tropsch gas-to-liquids (GTL). Esse gás de síntese pode ser obtido a partir da reforma do gás natural (seu principal componente é o metano).

A reforma de gás natural é realizada convencionalmente com vapor. Ela permite a conversão de um hidrocarboneto (neste caso o metano) em uma mistura de hidrogênio, CO, CO₂ e metano: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$, $\Delta H^{298} = 206$ (kJ/mol). A reação ocorre a elevadas temperaturas, quebrando o metano diretamente em gás de síntese (hidrogênio e monóxido de carbono) em razão H₂/CO de 3:1. A Figura 25a mostra um esquema da reforma a vapor.



(a) Reforma a vapor

(b) Reforma a Seco

Figura 25: Reforma de Gás Natural. Adaptado de Carbon Sciences, 2013

A Figura 25b mostra a reforma a seco ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$), que utiliza CO₂ ao invés de água, e permite obter-se gás de síntese com uma razão H₂/CO de 1. O processo ocorre a temperaturas entre 900°C e 1000°C e pressões entre 1 a 20 atm. Os metais do grupo VIII são os mais adequados para serem utilizados na reforma, mas os custos desses metais aumentam consideravelmente o investimento para utilização desta tecnologia. De um ponto de vista econômico, a reforma a seco do gás natural compete com a reforma a vapor, utilizada atualmente. A reforma a seco se torna mais cara quando se utiliza CO₂ recuperado de gases de combustão, mas se esse custo for reduzido de 35 a 40%, a reforma do gás natural utilizando CO₂ recuperado torna-se economicamente viável. (Naqvi, S., 2003)

Uma das vantagens desse processo é que ele pode ser feito utilizando-se diretamente os gases de combustão. No entanto, é um processo endotérmico que ocorre a elevadas temperaturas (900 a 1000°C), em equilíbrio com reações paralelas como: $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, e $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$. Essas duas reações paralelas levam à formação de carbono, que é responsável pela formação de coque que culmina por envenenar o catalisador, um aumento da pressão no reator e uma redução da transferência de calor. (Centi, 2013)

Devido à elevada temperatura da reação e à energia necessária (reação endotérmica), esse processo tem um custo elevado. No entanto, quando o calor para a reação for fornecido por radiação solar térmica, a reforma a seco torna-se mais vantajosa do que outros processos como a reforma tripla devido à sua maior produtividade.

A reforma tripla do metano, em escala laboratorial, é um exemplo de utilização de gases sem que seja necessária uma etapa a montante de separação. Ela é um híbrido da reforma a seco com a reforma a vapor (com água e oxidação) e consiste em se utilizar o CO_2 juntamente com o H_2O e o O_2 dos gases de combustão, uma combinação de reforma com CO_2 , reforma a vapor e oxidação parcial, gerando gás de síntese com a razão H_2/CO desejada para aplicações industriais (Song, 2006). As reações que ocorrem são: (a) $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, (b) $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$, (c) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$. Um esquema desse processo pode ser visto na Figura 26.

Processo de Reforma Tripla Usando Gás de Combustão

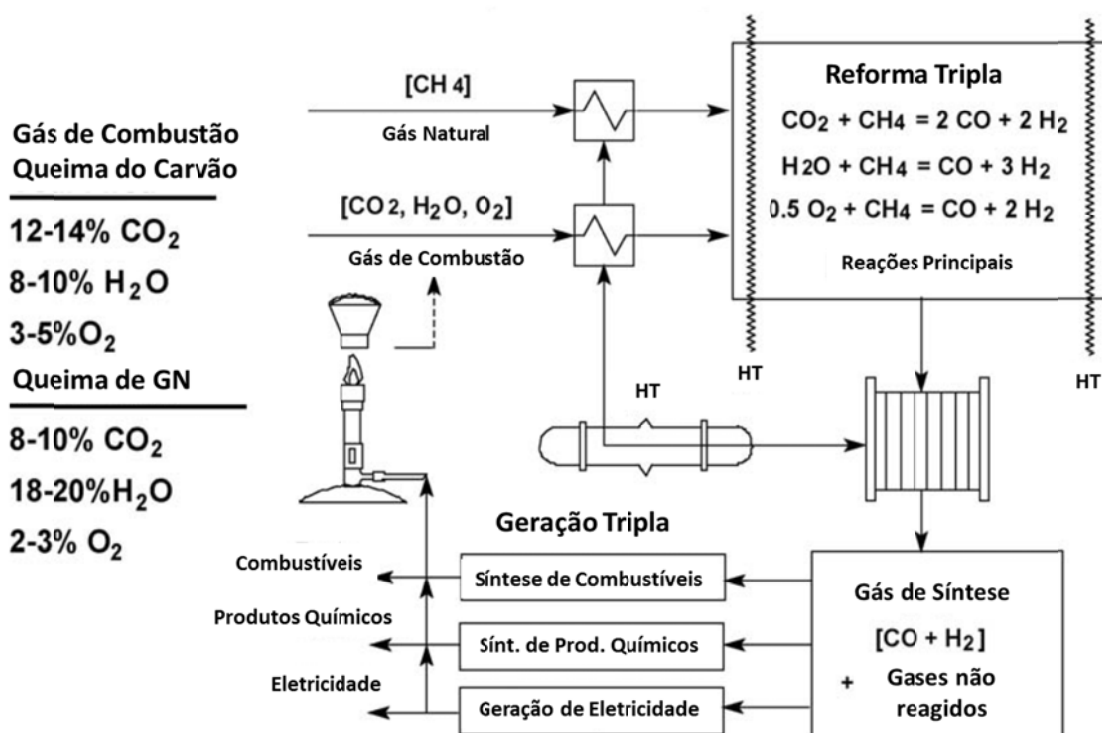


Figura 26: Reforma Tripla. Adaptado de Song (2006)

Um aspecto relevante no cenário mundial eleva o potencial e catalisa o desenvolvimento da reforma a seco: os Estados Unidos, entre outros países no mundo, possuem uma quantidade significativa de gás de xisto. O gás de xisto possui elevados teores de CO₂, assim como o gás natural associado do pré-sal. Estes gases ricos em CO₂ têm na reforma a seco uma alternativa para reduzir os custos de separação, reagindo o gás rico para gerar CO e H₂. No entanto, a reação ainda possui baixo rendimento (~55%) e depósito de carbono que acaba por inativar o catalisador. A empresa Brookhaven National Laboratory propõe associar a essa reação de reforma a seco a reação de *shift* reversa (RWGS) utilizando catalisador La₂NiO₄: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

A empresa BASF juntamente com o grupo Linde tem a produção em escala industrial de gás de síntese a partir de grandes volumes de resíduos de CO₂. Já o grupo americano Carbon Sciences propõe a produção de gás de síntese através da reforma a seco do CO₂ utilizando um catalisador desenvolvido pela própria empresa (patente) (ver Figura 27).

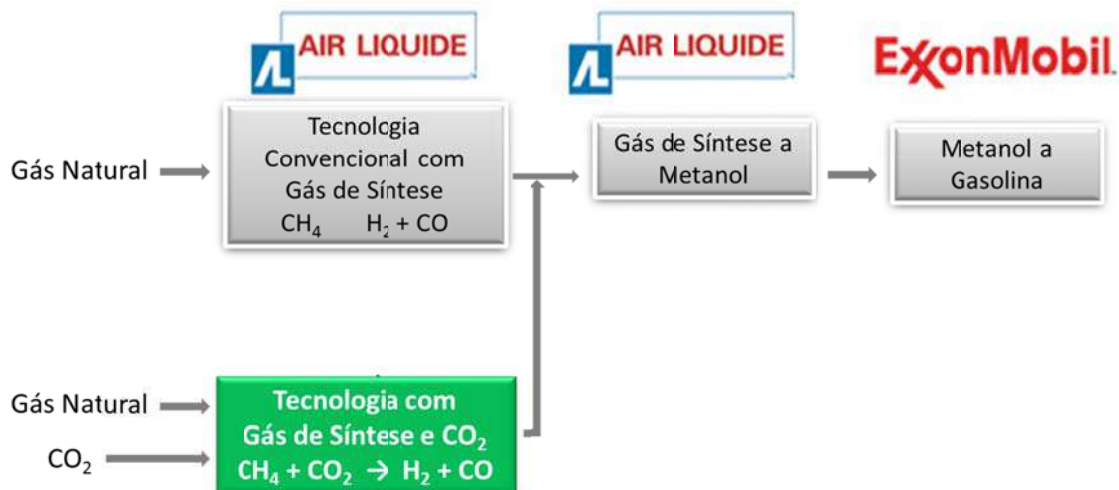


Figura 27: Reforma a seco proposta pela Carbon Sciences. Adaptado de Carbon Sciences, 2013

Para todas as aplicações do syngas, a etapa de reforma do gás natural é a mais onerosa, podendo chegar a representar 65% do custo total de produção de produtos da GTL (combustível, nafta, parafinas) quando utilizada a reforma a vapor. Existe então um grande interesse em se buscar novas formas de reforma do gás natural além da reforma a vapor e a reforma autotérmica, assim como pesquisar novas rotas para a fabricação de syngas.

Com o seu processo, a empresa Carbon Sciences pretende utilizar esse gás de síntese para produzir combustíveis e produtos químicos utilizando esse novo catalisador, reduzindo os custos e aumentando a produção de syngas através da redução significativa do uso intensivo de vapor, eliminando o custo de uma planta de produção de oxigênio, usando menos energia, o que diminui conseqüentemente a quantidade de CO_2 emitida e consumindo CO_2 de modo a permitir a exploração de reservas de gás de elevado conteúdo de CO_2 . O grupo Carbon Sciences planeja produzir gasolina através da mistura de gás natural e CO_2 (Carbon Sciences, 2013) pelo processo mostrado na Figura 28. Ao reduzirem os custos de produção de syngas a partir da reforma a seco do metano, a utilização de gás natural ao invés de petróleo para a obtenção de gasolina, óleo combustível, diesel, dentre outros, configura-se uma opção mais limpa e ecologicamente correta.

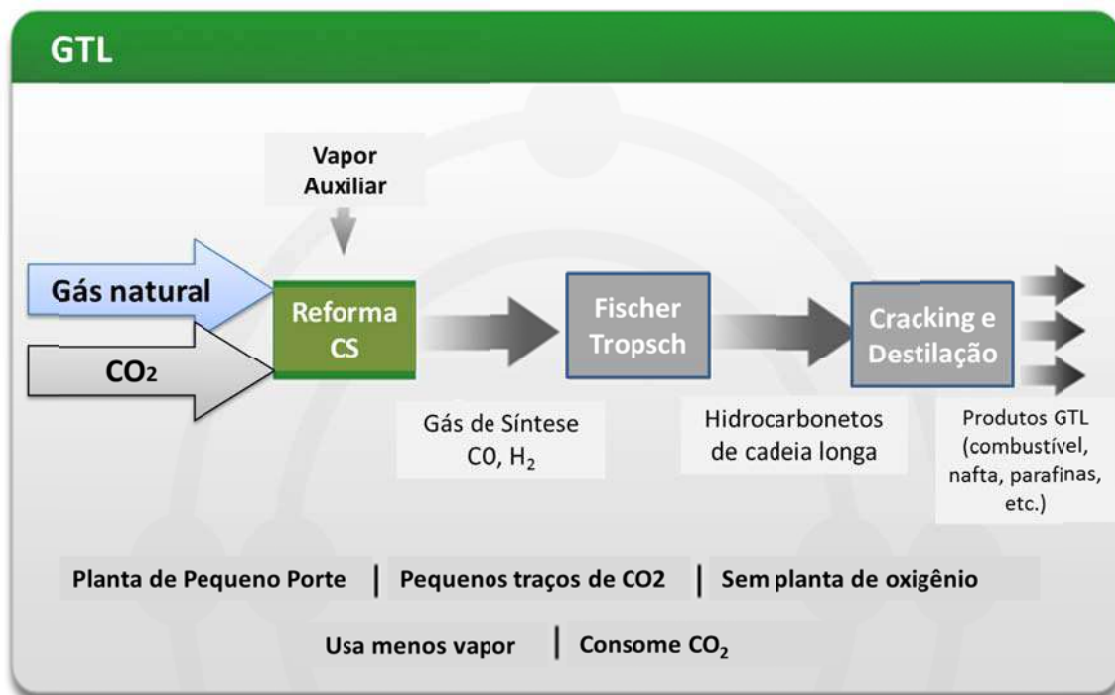


Figura 28: GTL através da reforma a seco. Adaptado de Carbon Sciences, 2013

Rota Eletroquímica de Redução de CO₂

A redução eletroquímica do CO₂ na superfície de eletrodos de cobre permite a obtenção de combustíveis e produtos químicos. É possível identificar até mesmo 16 espécies químicas diferentes, sendo as com maiores eficiências os hidrocarbonetos metano e etileno enquanto os outros compostos são oxigenados contendo, em sua maioria, 2 a 3 carbonos na estrutura, sendo eles aldeídos, cetonas, alcoóis e ácidos carboxílicos, por exemplo. Ao se estudar a seletividade da redução do CO₂, pode-se buscar maneiras de aperfeiçoar esse processo de maneira a passá-lo a uma escala industrial (Kuhl et al., 2012).

Dependendo do material utilizado para os eletrodos, a reação eletroquímica pode levar à obtenção de diferentes produtos como mostrado na Figura 29.

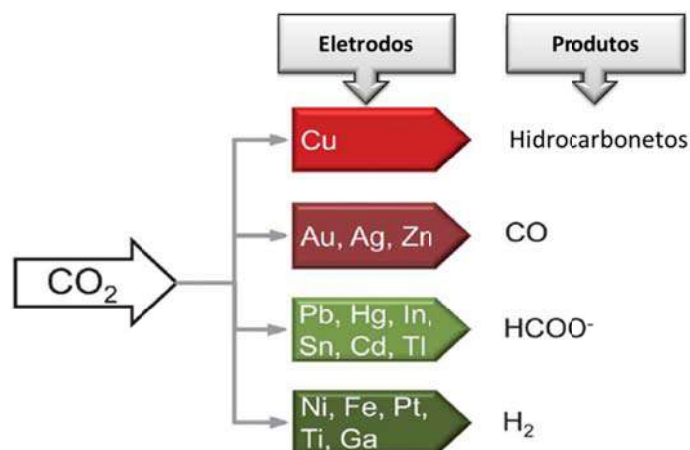


Figura 29: Materiais dos eletrodos e os produtos obtidos a partir da redução do CO₂. Adaptado de Hori (2010)

Esse processo pode ser também um mecanismo de armazenamento de energia renovável ao converter energia elétrica em energia química pela produção de combustíveis a partir de CO₂, e.g. metanol, ácido fórmico e formiatos (sais com grupamento fórmico) como mostrado na Figura 30. A energia estocada pode ser liberada em um momento posterior pela oxidação do combustível em células de combustível ou em motores de queima de combustível. (Narasi Sridhar e Davion Hill, 2011)

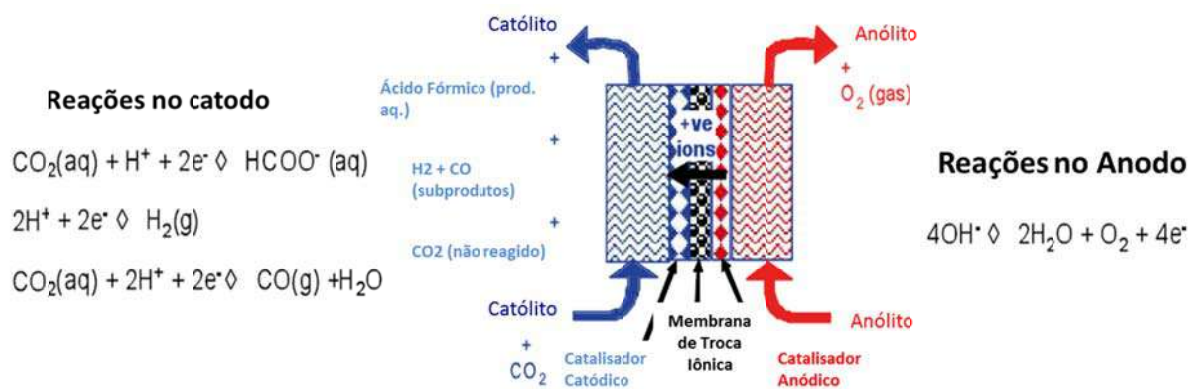


Figura 30: Processo para converter CO₂ em formiato/ácido fórmico. Adaptado de Sridhar e Hill (2011).

A densidade de energia recuperável que estaria disponível via combustão de metanol, etileno ou metano ou a utilização de ácido fórmico em células combustível é maior do que a de tecnologias convencionais de estocagem de energia como pode ser visto na Figura 31 (eixo vertical em escala log) (DNV, 2011).

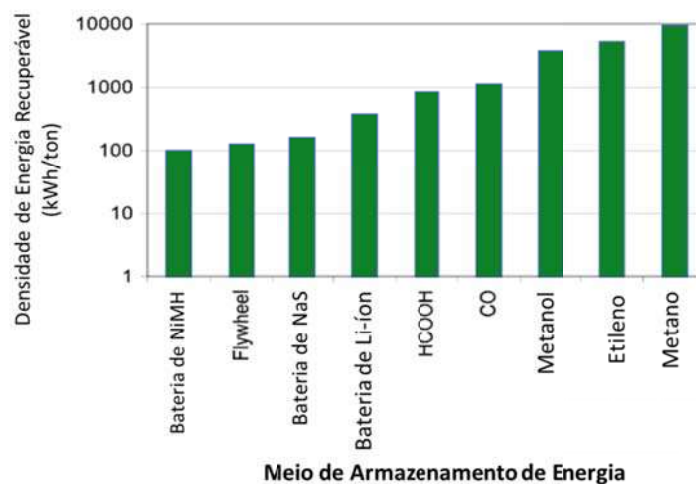


Figura 31: Densidade de energia recuperável. Adaptado de Sridhar e Hill (2011)

O grupo norte americano Mantra Venture construiu um protótipo de um reator capaz de processar 1kg de CO₂ por dia (em 2008) e depois começou a construção do primeiro reator em escala piloto industrial. A transformação feita por esse reator se chama eletrorredução do dióxido de carbono (*Electroreduction of carbon dioxide - ERC*). Combina o CO₂, capturado de gases efluentes, com água para produzir materiais de elevado valor agregado, como sais de formiato, ácido fórmico, formiato de amônio, ácido oxálico e metanol, que normalmente seriam obtidos do processamento termoquímico de combustíveis fósseis. A Figura 32 mostra um esquema do processo. Uma das vantagens do processo ERC é que opera a temperaturas próximas à temperatura ambiente, tem elevada seletividade por formiato e ácido fórmico (até 90%) e é movida por energia elétrica que pode vir, por exemplo, da energia solar, eólica, hidráulica ou nuclear (Mantra Venture Group, 2011).

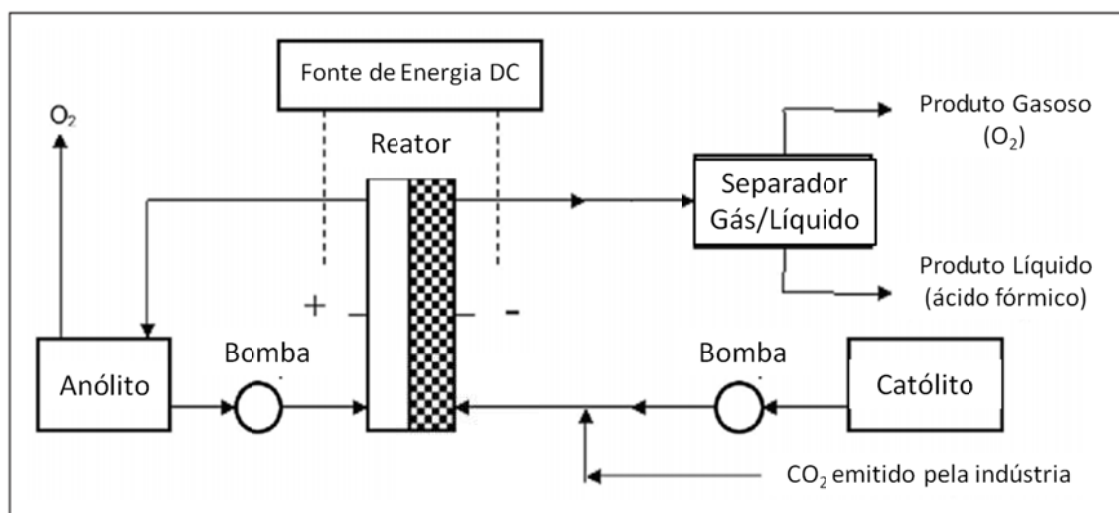


Figura 32: Esquema do processo ERC. Adaptado de Mantra Venture Group, 2011

Graves et al. 2011 propuseram um processo que permite utilizar-se o CO₂ da atmosfera para em seguida reagir-lo com água e, através de energia vinda de fontes renováveis, obter-se gás de síntese e oxigênio. Esse gás de síntese segue, então, para uma etapa de reação de Fischer-Tropsch gerando hidrocarbonetos e água residual. A fim de reduzir os custos com energia para as reações, o processo apresenta uma importante integração energética (ver Figura 33).

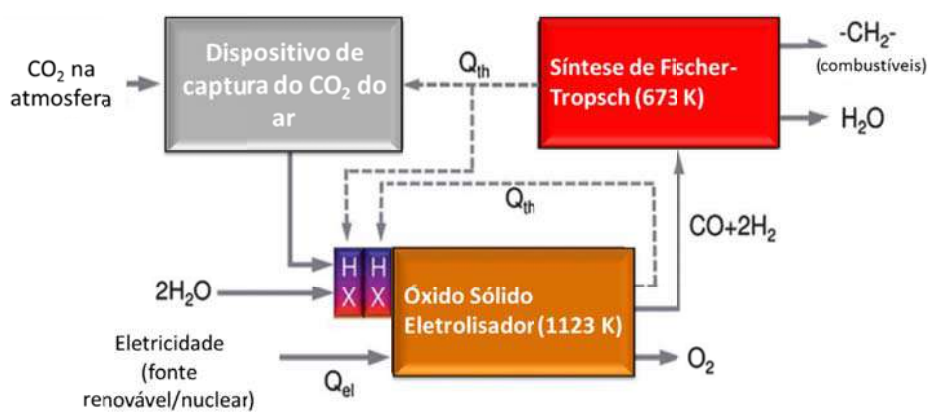


Figura 33: Diagrama de processo para a conversão de CO₂ a combustível líquido utilizando processo eletroquímico. Adaptado de Graves et al. (2011)

As principais vantagens dos processos eletroquímicos é que a maior parte opera a temperaturas e pressões ambientes e são tecnologias compactas. No entanto, trata-se de uma tecnologia emergente, que precisa de elevados investimentos. As principais melhorias para esses processos são aumentar a performance dos eletrocatalisadores, a

produtividade dos reatores, a recuperação dos produtos e a eficiência global dos processos. A redução dos custos dos materiais utilizados assim como o aumento da vida útil dos mesmos é interessante de um ponto de vista econômico a fim de reduzir os custos operacionais do processo.

Fotoeletrocatalise

A fotocatalise utiliza energia solar para quebrar a barreira termodinâmica, que dificulta a utilização de CO₂. Na conversão fotocatalítica heterogênea, o CO₂ pode ser convertido em metano, metanol e monóxido de carbono, utilizando agentes redutores como água, hidrogênio e metano (Yoshida, 2011). A fotocatalise da água é um processo interessante tanto de um ponto de vista ambiental quanto industrial. Através dele, seria possível obter-se H₂ a partir da água, sendo essa reação catalisada pela energia solar. Desta forma, seria possível a obtenção de hidrogênio limpo e em abundância para ser utilizado nos mais diversos processos.

Dentre diferentes projetos que buscam utilizar fontes renováveis de matéria-prima, o grupo Mitsui Chemicals está desenvolvendo uma tecnologia para a imobilização do CO₂. O processo baseia-se na utilização do CO₂, emitido de indústrias, e de H₂, obtido da fotólise da água, para gerar metanol que pode em seguida dar origem a olefinas e compostos aromáticos. O grupo avança nas tecnologias para a separação de CO₂ e estabelecer a tecnologia de síntese e o desenvolvimento da decomposição da água por fotocatalise a fim de alcançar a escala industrial. (Mitsui Chemicals, 2013). O processo proposto pode ser visto na Figura 34.

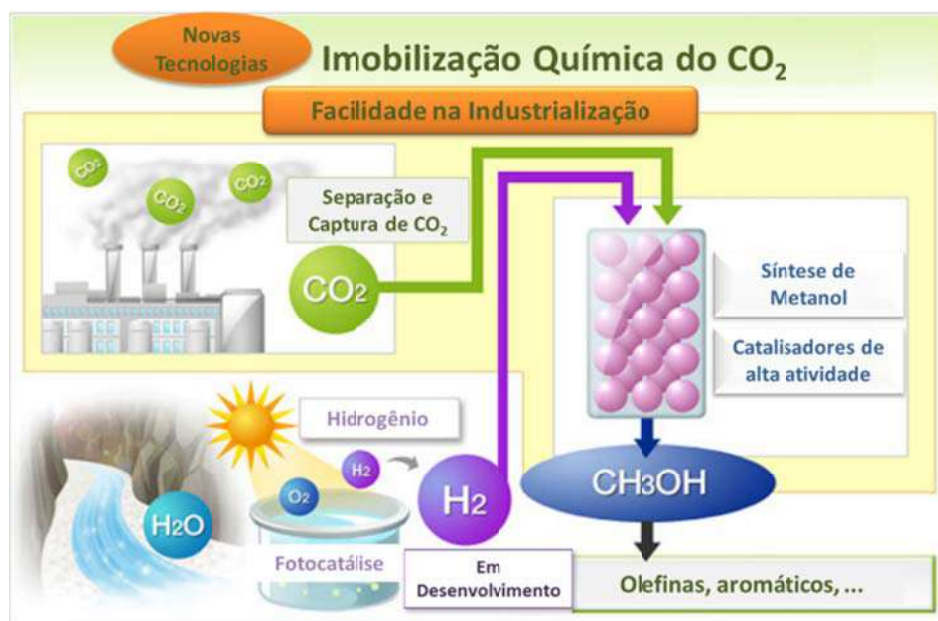


Figura 34: Processo de valorização do CO₂ por fotoeletrocatalise. Adaptado de Mitsui Chemicals, 2013

As pesquisas e avanços na área encontram-se em uma fase exploratória baseada em pesquisas acadêmicas, existindo uma relação indústria-universidades. É um processo novo, complexo e ainda preliminar, que necessita melhoria de desempenho dos fotocatalisadores, melhoria do rendimento global do processo e na recuperação dos produtos. As vantagens baseiam-se no fato de utilizar-se energia solar diretamente através da energia dos fótons, reduzindo emissões de CO₂ pela redução de consumo de energia de fontes não limpas.

2.7.3. Utilização de CO₂ com Transformação Biológica

Os processos envolvendo a transformação biológica podem tanto ser a captação do CO₂ por microrganismos e sua transformação em outro produto, quanto a captação de CO₂ como fonte de carbono, permitindo o seu crescimento (geração de biomassa). O CO₂ pode ser utilizado para converter a energia solar em biomassa e em seguida a vários combustíveis renováveis, sendo amplamente apoiado tanto pela indústria quanto pelos governos de forma a garantir uma fonte de energia segura para o futuro e reduzir as emissões de dióxido de carbono para a atmosfera.

A seguir serão vistos exemplos de utilização do CO₂ por microrganismos.

Microalgas

A fotossíntese é feita pelas plantas, microalgas e por todos os seres vivos clorofilados. Nesse processo, o CO_2 é utilizado como fonte de carbono para o crescimento dessas espécies. Elas captam a energia solar que permite a reação entre o CO_2 capturado e a água, levando à geração de glicose. Desta maneira, a microalga acumula energia para uso no seu metabolismo, formando a adenosina trifosfato (ATP). Assim sendo, a fotossíntese pode ser considerada um processo de fixação do CO_2 .

Em alguns estudos, dutos transportando gases de combustão conectam-se aos tanques de crescimento das microalgas (geralmente em sistemas fechados como o mostrado na foto à direita da Figura 35). As microalgas então consomem o CO_2 e os gases restantes podem ser liberados à atmosfera. No entanto, os gases de alimentação aos tanques devem estar isentos de substâncias que poderiam interferir no crescimento das algas e quanto maior a concentração de CO_2 , melhor será a geração de biomassa.



Figura 35: Exemplos de cultivos de microalgas. À esquerda tanques abertos e à direita tanques fechados. Fonte: Styring, 2011

A fotossíntese leva ao aumento da contração de compostos clorofilados. Deste modo, pode-se utilizar essa biomassa para a geração de energia ou como matéria-prima para a produção de combustíveis de transporte, matérias-primas para sínteses químicas, produtos bioquímicos e para a alimentação de animais. A Figura 36 mostra diversos produtos que podem ser obtidos a partir de microalgas. A primeira prova da rentabilidade da produção de biocarburantes foi obtida a partir de planta piloto em Israel. (ADEME, 2010)

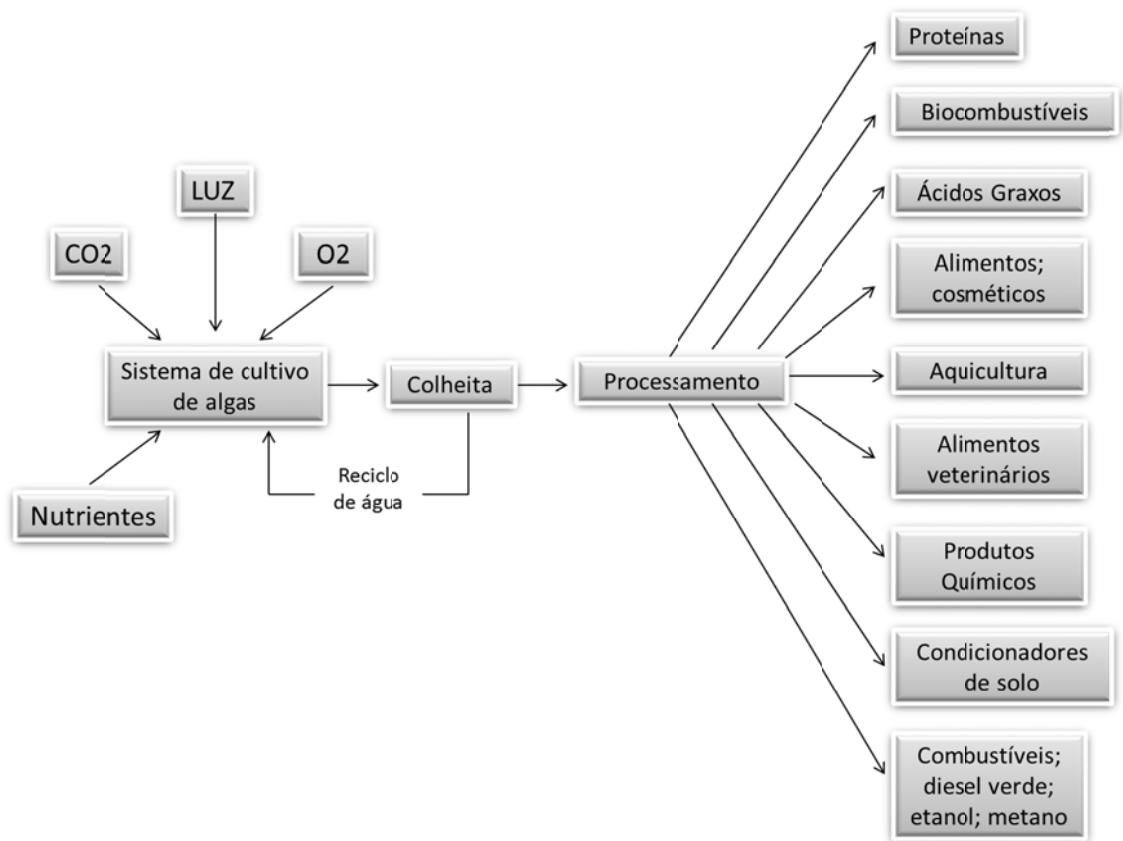


Figura 36: Utilização de microalgas. Adaptado de Styring, 2011

Destaca-se a grande variedade de espécies de algas existentes e a necessidade de procedimento de seleção, considerando-se a finalidade desejada para a biomassa (Picardo et al 2013a,b).

Algumas desvantagens dessa tecnologia é que ela depende da localização geográfica, não sendo economicamente viável para instalação em todas as regiões. Para a construção de áreas de cultivo tanto na forma de tanques abertos quanto na de reatores fechados, deve-se ter superfícies planas e ensolaradas, causando uma forte obstrução e degradação de paisagens.

Biocatálise

Pode-se considerar biocatálise qualquer processo que é acelerado, sofre melhorias ou é feito por micro-organismos. No mundo atual, tem-se buscado alternativas aos processos puramente químicos, que têm consumo elevado de energia e geram muitos rejeitos. Os avanços nas áreas de biotecnologia e bioprocessos buscam maneiras de reduzir-se esse consumo de energia utilizando-se, por exemplo, enzimas e

micro-organismos que fazem as conversões desejadas e que levam muitas vezes à substituição de um meio agressivo em temperaturas e pressões a reações feitas a temperatura e pressão ambientes em solução fisiológica.

As empresas CO₂ Solutions e CLEAN Technologies BV desenvolveram um processo no qual se utilizam enzimas nas colunas de captura e recuperação de CO₂ pela absorção com amina, utilizando, por exemplo, MDEA. A utilização dessas enzimas permite multiplicar por 50 a taxa de absorção do CO₂ pela MDEA e, conseqüentemente, reduzir a altura da coluna de absorção de CO₂ em 90%, reduzindo-se assim os custos com o processo, tornando-o ainda mais eficiente (CO₂ Solutions, 2013). Além de reduzir os custos com energia (e consumo de energia está intimamente relacionado à geração de CO₂ para a maior parte das usinas elétricas no mundo), a utilização dessas enzimas permite um aumento considerável da absorção do CO₂. O processo é, assim, duplamente interessante de um ponto de vista de redução de emissão de CO₂ à atmosfera. Tanto a Figura 37 quanto a Figura 38 mostram, respectivamente, um esquema do processo e a influência das enzimas nos resultados obtidos.

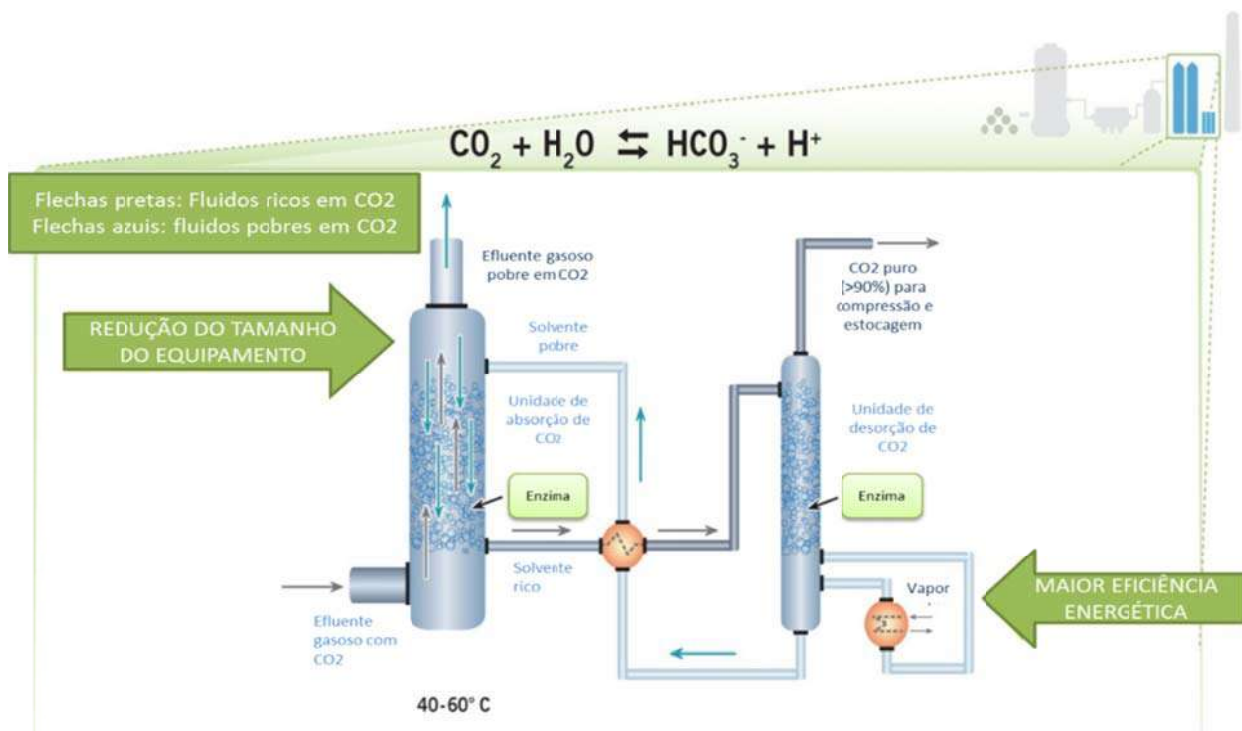


Figura 37: Esquema de processo utilizando enzimas para a melhoria do processo de captura e recuperação de CO₂ por absorção com aminas. Adaptado de CO₂ Solutions, 2013

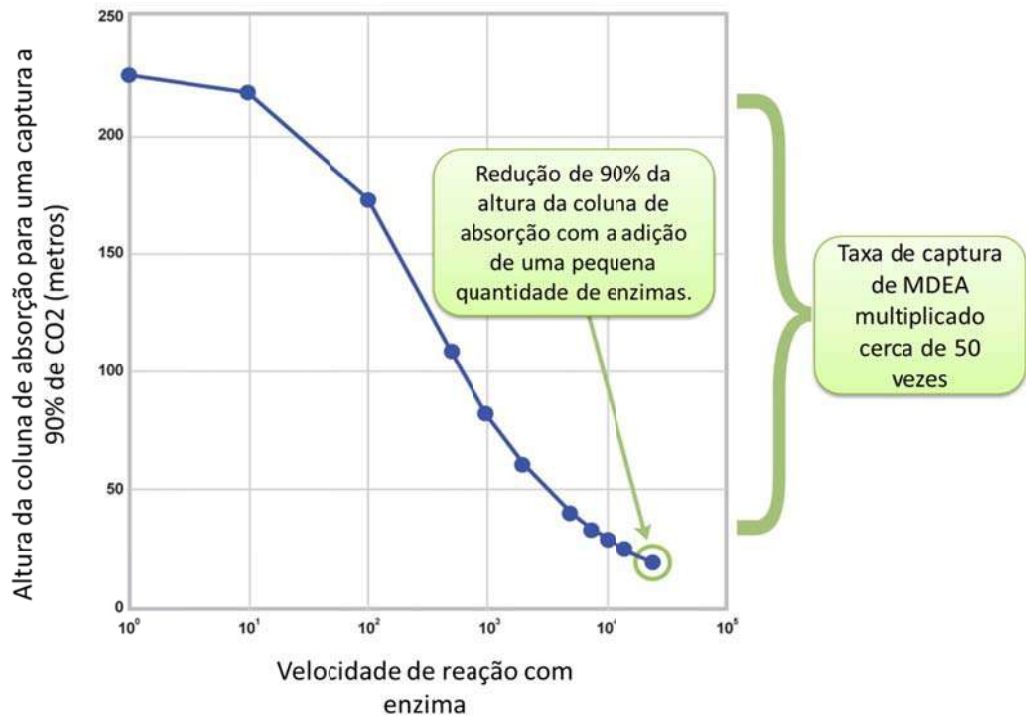


Figura 38: Influência da utilização de enzimas na velocidade de reação e na altura da coluna de absorção em processo de captura utilizando o método de absorção química em aminas. Adaptado de CO₂ Solutions, 2013

A empresa Syngas Biofuels Energy, Inc. desenvolve tecnologia para a produção em escala comercial de biocombustíveis e produtos químicos. Eles utilizam microrganismos específicos para fermentar syngas (gás de síntese), reduzindo CO e CO₂ a acetil-CoA e depois em ácido acético ou ácido acético e álcool ou ainda em ácido acético/etanol mais ácido butírico e butanol (Syngas Biofuels Energy, 2013). A produção de etanol a partir de resíduos de CO₂ de usinas de ferro e aço é feita pela empresas LanzaTech (tecnologia de fermentação) com a Siemens. O processo está em fase industrial/pré-comercial e tem uma produção de 300 ton/ano de etanol. Além do etanol, obtém-se também ácido acético, acetona, isopropanol, n-butanol e 2,3 butanediol (Guzman, 2013).

2.8. Iniciativas Governamentais e Empresariais

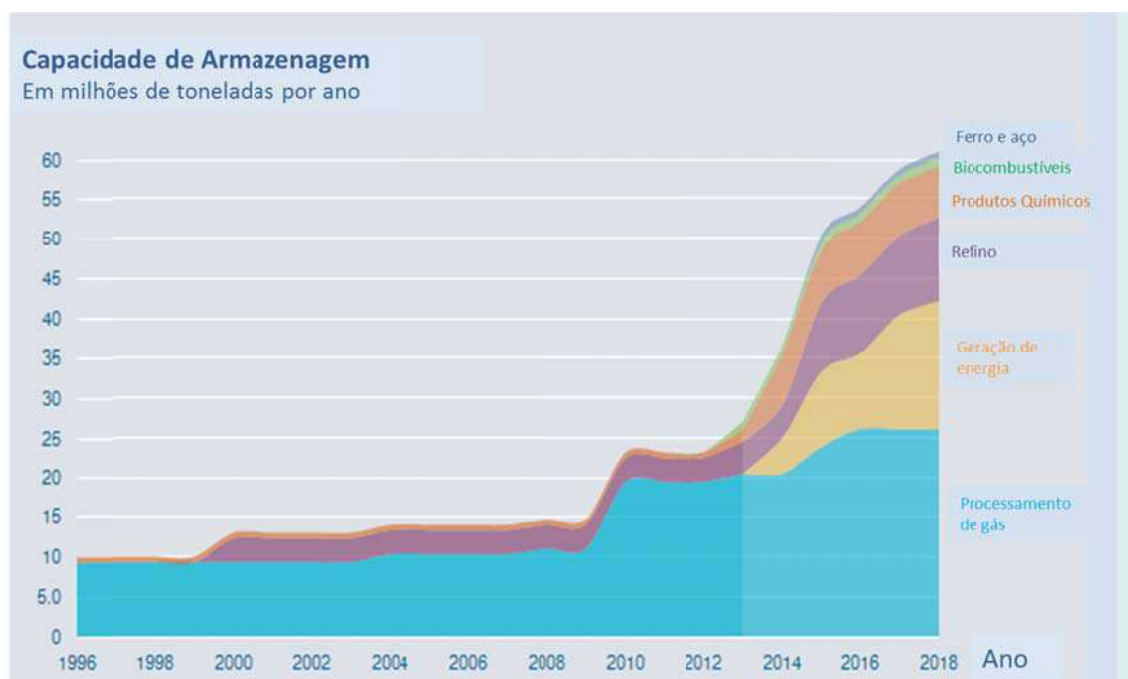


Figura 39: Capacidades das instalações de captura de CO₂ por setores industriais. Adaptado de IEA CCS, 2013

A Figura 39 mostra o desenvolvimento e a perspectiva de crescimento das capacidades de captura de CO₂ das tecnologias de CCS até 2018 (IEA, 2013 a). Como é possível observar, as indústrias de processamento de gás, de geração de energia e refino serão as que terão as maiores capacidades de captura, seguidas da indústria de produção de produtos químicos. Neste tópico, são abordados projetos e investimentos tanto da parte de governos quanto da parte de empresas e conselhos regionais.

A empresa alemã Bayer propôs um processo para a utilização de CO₂ para a produção de polímeros. Segundo eles, como o CO₂ é uma matéria-prima que possui uma energia (ΔH) bem baixa, trata-se de uma molécula praticamente inerte, necessitando assim de catalisadores potentes para conseguir-se formar um produto. Para a sua «Dream Reaction», a Bayer propõe a captura de CO₂ de indústrias emissoras, seguido de processamento e reação com epóxido e catalisador resultando na fabricação de um polioliol. Ao reagir-se esse polioliol com isocianato, obtém-se poliuretano, que pode ser moldado para atender a diferentes usos. Por esse processo, ao invés de utilizar-se matéria-prima vinda do petróleo, fonte não renovável, utiliza-se CO₂ que atualmente é tido como rejeito industrial para gerar-se um bem material de elevado valor agregado.

Em um primeiro momento, a energia para esse processo viria das principais fontes de energia atuais, mas a empresa prevê utilizar, no futuro, energia vinda de fontes renováveis.

As fontes de energia renováveis são atualmente intermitentes, o que faz com que em certos períodos tenha-se um excesso de energia e em outros, não consiga-se atender à demanda. Uma das ideias da Bayer é a de utilizar esses picos de geração de energia para gerar produtos a partir de CO₂. Dessa forma, pode-se armazenar a energia sobressalente em forma de compostos químicos. Um exemplo de processo pode ser visto na Figura 40 na qual a energia eólica em excesso é utilizada para hidrolisar a água e obter hidrogênio.

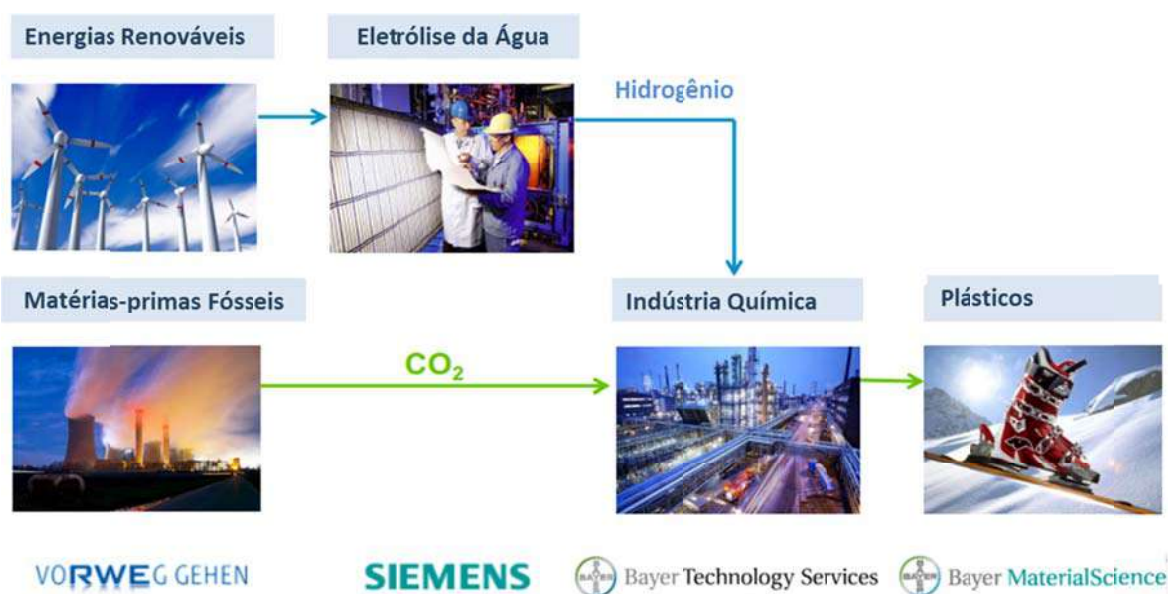


Figura 40: Produção de plásticos a partir de fontes renováveis. adaptado de Bayer, 2013

A seguir, apresentam-se os principais projetos em andamento de captura de dióxido de carbono (Suresh et al., 2010).

- América do Norte (Weyburn-Midale, Dakota do Norte e Saskatchewan, Canadá): O dióxido de carbono é enviado mais de 200 milhas (\cong 322 km) por meio de duto de Great Plains Synfuels para o campo de petróleo no Canadá de Weyburn-Midale para uso em EOR. O volume total é de cerca de 2,8 milhões de toneladas.
- Europa: Statoil tem bombeado mais de um milhão de toneladas métricas de dióxido de carbono por ano a partir de seu campo de gás do Mar do

Norte em Sleipner, Noruega, em um aquífero salino profundo desde 1996. Statoil tem outro projeto em Snøhvit, Noruega, que injeta mais de 700 mil toneladas por ano em uma formação de arenito, no Mar de Barents. Em Vattenfall, na Alemanha, RWE AG e Vattenfall tem capturado dióxido de carbono e estão buscando locais de armazenagem.

- Argélia: a Sonatrach, BP e Statoil injetaram mais de um milhão de toneladas métricas de dióxido de carbono a partir de um campo de gás no deserto do Saara numa formação geológica próxima.

O projeto Sleipner (Noruega, Mar do Norte, *offshore*), da empresa Statoil, começou em 1996 quando da exploração de um campo de gás natural. Ele foi o primeiro projeto comercial de demonstração de CCS, e começou para evitar-se o pagamento da taxa de carbono a um valor de \$55/tCO₂. O CO₂ contido nessa reserva (9% em volume) é separado pelo processo de absorção com amina MDEA e é injetado em aquíferos salinos localizados entre 800 e 1.000 m abaixo do nível do mar a uma taxa de 1MtCO₂/ano. Ao longo do tempo, tem-se feito o mapeamento geológico com cálculos de porosidade e permeabilidade e monitoramento sísmico, microssísmico e modelagem a fim de ser possível um mapeamento e entendimento do comportamento do CO₂ ao longo do tempo. Os estudos têm revelado que a dissolução do CO₂ é muito pequena devido aos baixos teores de carbonato no dado aquífero. Os custos do projeto, incluindo a compressão e monitoramento tem sido estimado a \$16/tCO₂ injetado (IEA ETSAP, 2010).

O projeto Weyburn-Midale entre os Estados Unidos e o Canadá é um projeto *onshore* gerenciado pela empresa petrolífera EnCana e existe desde 2001. Ele consiste na captura de 1.7 a 2.8 MtCO₂/ano de uma planta de gaseificação do carvão para produção de gás de síntese e de produtos químicos que são enviados por 320 km de duto para Saskatchewan no Canadá, para ser utilizado em EOR. Esse foi o primeiro projeto de CCS com estudo sistemático e monitoramento do comportamento do CO₂ debaixo da terra. O aumento da extração de óleo tem sido estimado para ser da ordem de 155 milhões de barris e acredita-se que de 30 a 40 milhões de toneladas de CO₂ serão estocados ao longo do tempo.

Um projeto no Deserto do Saara na Argélia (projeto In-Salah) atua desde agosto de 2004 separando CO₂ (10% em volume) liberado por uma reserva de gás natural. O

processo de captura é feito por absorção química com aminas e o CO₂ capturado é injetado em aquíferos salinos localizados a 2.000m de profundidade na formação geológica Krechba, próxima à reserva. O investimento em CCS deste projeto é estimado em torno de \$6/tCO₂ injetado, incluindo os custos com operação, monitoramento extensivo e análise sísmica, investimento esse significativamente menor do que em casos semelhantes *offshore*. (IEA ETSAP, 2010)

O projeto Snøhvit da Noruega é um projeto *offshore* gerenciado pela Statoil que começou em abril de 2008 enviando o gás natural e o CO₂ extraídos do poço de Snøhvit para a planta de GNL *onshore* de Hammerfest através de 150 km de duto. Na planta *onshore* o CO₂ é separado e enviado de volta ao poço *offshore* para ser injetado nos aquíferos salinos de Tubasen localizados a 2.600m de profundidade. (IEA ETSAP, 2010)

O projeto americano no estado do Colorado é um projeto *onshore* que começou em 1986, denominado “Rangely Project”. O CO₂ oriundo do campo de gás natural de LaBarge (Wyoming) é utilizado para operações de EOR e é estocado no maior poço de óleo dos Estados Unidos, já tendo armazenado entre 23 a 25 Mt de CO₂. O monitoramento do comportamento do CO₂ só começou a ser feito recentemente, mas, de acordo com o modelo analítico, a maior parte do CO₂ é dissolvido nas formações aquosas existentes. (IEA ETSAP, 2010)

O projeto CASTOR é financiado pela Comissão Europeia e realizado pelo Instituto Francês de Petróleo. Os seus objetivos incluem a redução dos custos de captura do CO₂, passando de €40-60/t CO₂ para €20-30/ton CO₂ (Wanga et al., 2011), e de separação de CO₂, desenvolvimento de conceitos de eficiência e segurança dos processos de estocagem geológica, ao mesmo tempo em que busca limitar os impactos ambientais e testar esses processos em escala industrial. Ele envolve a captura e fornece a estocagem geológica de 30% das emissões liberadas por grandes unidades industriais pela Europa, principalmente das termoelétricas. Esses 30% representam 10% das emissões de CO₂ da Europa. Foram feitos estudos para a seleção de solventes assim como a degradação desses solventes em plantas de escala piloto. Os solventes já testados são os a base de MEA e também os solventes desenvolvidos pelo projeto CASTOR-1 e CASTOR-2. (Wanga et al., 2011; Knudsen et al., 2008; IFP, s.d.)

O projeto CASTOR começou em fevereiro de 2004 e conta com onze países da União Europeia, além de empresas industriais como Dong Energy, Vattenfall, Repsol, Statoil, Gaz de France, Rohoel, Alstom power, RWE, etc e 12 instituições de pesquisa dentre elas IFP, BGRM, Imperial College, TNO, BGS. O projeto tinha um orçamento de €15.8 milhões (IEAGHG, 2011). Desse projeto concluiu-se que novos testes deverão ser feitos com diferentes solventes e que devem ser feitas mudanças nos processos quanto às necessidades de vapor e estudos a respeito dos efeitos ao meio ambiente (Knudsen et al, 2009).

Desde 2008, o Conselho de Pesquisa em Engenharia e Ciências Físicas (*Engineering and Physical Sciences Research Council - EPSRC*) do Reino Unido financiou oito projetos de captura e utilização de CO₂ totalizando £4.9 milhões e £11.8 milhões em tecnologias de estocagem (Styring et al., 2011). Os Estados Unidos, já investiram mais de \$100 milhões em tecnologias de utilização do CO₂ em áreas como a mineralização, transformação dos gases em produtos como carbonatos/bicarbonatos produção de plástico tendo como base o CO₂ e novas tecnologias de combustíveis baseadas em algas e CO₂. Eles investem tanto em tecnologias de CCS quanto em CCU. (Styring et al., 2011)

Em 2009 na Alemanha, o governo dedicou €118 milhões para serem investidos em um período de cinco anos em pesquisas que utilizam o CO₂ como matéria-prima. O projeto desenvolverá novos processos que utilizarão o CO₂ como base química para o desenvolvimento de polímeros de alto valor agregado, por exemplo. A Bayer iniciou uma planta piloto em fevereiro de 2011 para testar em uma escala maior o processo de fabricação de poliuretanos usando CO₂. (Styring et al., 2011)

Na China, o grupo Huaneng, a maior companhia de geração de energia do país tem dois projetos em escala piloto para a separação e estocagem de CO₂. Uma parte do CO₂ capturado é vendida entre outras para indústrias de alimento, o que torna os processos de CCS mais economicamente viáveis uma vez que o produto obtido pode ser vendido e parte do dinheiro gasto no processo é recuperado, além de reduzir os custos das empresas compradoras com a manufatura desse CO₂. (Styring et al., 2011)

A Austrália hospeda o Global CCS Institute e está na frente das pesquisas de CCS. O governo já investiu AU\$40 milhões no projeto de mineralização Calera, no qual

o CO₂ capturado de uma estação elétrica será utilizado para produzir cimento e materiais agregados. O clima e a situação geográfica da Austrália favorecem a utilização de algas para a captura do CO₂. (Styring et al., 2011)

Na Noruega, a empresa DNV publicou em 2011 um documento concluindo que, de maneira a manter a cadeia produtiva de matérias-primas, é essencial utilizar-se o CO₂ como um precursor e uma alternativa à petroquímica. (Styring et al., 2011)

Na União Europeia, a carbonatação mineral é uma alternativa interessante para os países que tem uma capacidade de estocagem geológica de CO₂ limitada como Finlândia, Portugal, Grécia, Hungria, Lituânia e os países da região do Báltico. A fixação de CO₂ através da utilização de algas ocupa grandes superfícies. Desta forma, a melhor região para a instalação dessas unidades seria na área rural, mas acrescentar-se-ia a necessidade de transporte do CO₂ para essas regiões.

O Brasil tem um perfil de emissão de CO₂ distinto de outros países. 75% das emissões são causadas pelo desmatamento, queimadas e uso da terra e apenas 25% vêm da queima de combustíveis fósseis, sendo que apenas 15% desses 25% (ou seja, 3,75%) vêm de fontes estacionárias e seriam possíveis candidatos para a implementação de processos de CCS. Mesmo representando uma pequena fração do CO₂ emitido pelo Brasil, as grandes empresas têm buscado maneiras de evitar as emissões. A Petrobras, através do projeto Lula, implementou processo de captura e injeção de CO₂ para EOR no campo de exploração da Bacia de Santos. O projeto começou a ser operado em junho de 2013 e captura 0.7 Mt/ano de CO₂ do processamento de gás offshore. (Pizarro e Branco, 2012; Global CCS Institute 2013; Petrobras, 2013)

A Figura 41 mostra a quantidade de patentes que foram submetidas no período entre 2000 e 2011 e quantidade de patentes concedidas. Através desse gráfico é possível ver o aumento do interesse pelas tecnologias de CCS, que vem tanto da parte das empresas quanto da parte de instituições de pesquisa e instituições acadêmicas. A taxa de aumento de depósito de patentes entre 2006 e 2011 foi de 46%, o que pode ser explicado também por medidas tomadas por órgãos internacionais para a redução das emissões de CO₂ até 2020. (IEA 2013,a)

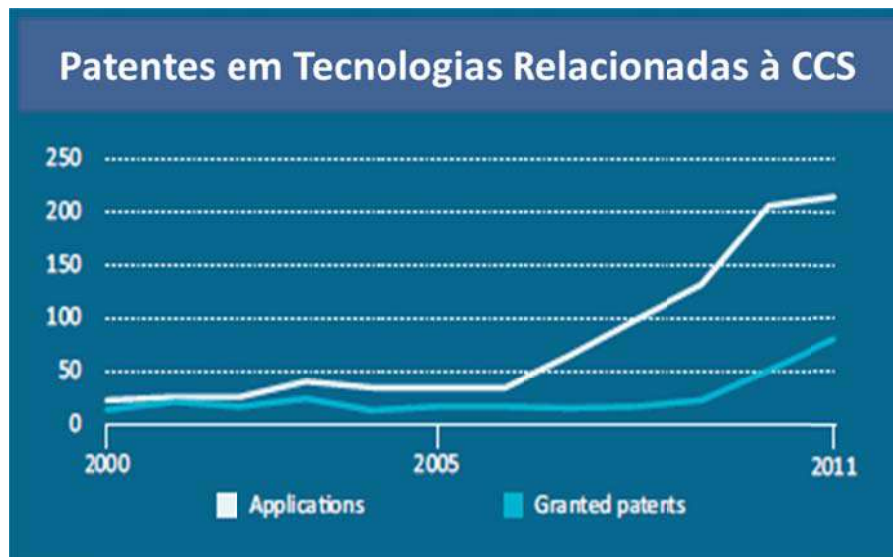


Figura 41: Patentes relacionadas a tecnologias de CCS. Adaptado de IEA, 2013 a

As tabelas 6, 7, 8, 9 e 10 a seguir mostram projetos existentes nas áreas de captura e utilização do CO₂.

Tabela 6: Projetos de CCS em larga escala em plantas de geração de eletricidade no mundo. Adaptado de MIT, 2013. Data da última atualização da tabela 13 de Dezembro de 2013

Projetos de CCS em Larga Escala em Plantas de Geração de Eletricidade no Mundo							
Estados Unidos							
Nome do projeto	Líder	Localização	Matéria-prima	Escala (MW)	Processo de Captura	Destino do CO ₂	Status
Kemper County	Southern	Mississippi	Carvão	582	Pré	EOR	Em construção
HECA	SCS	Califórnia	Petcoke	405	Pré	EOR	Planejamento
FutureGen	FutureGen Alliance	Illinois	Carvão	200	Oxi	Aquíferos salinos	Planejamento
TCEP	Summit Power	Texas	Carvão	400	Pré	EOR	Planejamento
WA Parish	NRG Energy	Texas	Carvão	250	Pós	EOR	Planejamento
Canadá							
Nome do projeto	Líder	Localização	Matéria-prima	Escala (MW)	Processo de Captura	Destino do CO ₂	Status
Boundary Dam	SaskPower	Saskatchewan	Carvão	110	Pós	EOR	Em construção
Bow City	BCPL	Alberta	Carvão	1000	Pós	EOR	Planejamento
União Europeia							
Nome do projeto	Líder	Localização	Matéria-prima	Escala (MW)	Processo de Captura	Destino do CO ₂	Status
Porto Tolle	ENEL	Itália	Carvão	250	Pós	Aquíferos salinos	Planejamento
ROAD	E.ON	Holanda	Carvão	250	Pós	Aquíferos salinos	Planejamento
Magnum	Nuon	Holanda	Various	1200	Pré	EOR/ EGR	Planejamento
Getica	Turceni Energy	Romania	Carvão	330	Pós	Aquíferos salinos	Planejamento
ComPósilla	ENDESA	Espanha	Carvão	323	Oxi	Aquíferos salinos	Planejamento
Peterhead	Shell e SSE	Reino Unido	Gas	385	Pós	Reservatórios de gás esgotados	Planejamento
Teesside Low Carbon	Progressive	Reino Unido	Carvão	400	Pré	Reservatórios de óleo esgotados	Planejamento
Captain	Summit	Reino Unido	Carvão	400	Pós	Reservatórios de óleo	Planejamento

Power		esgotados					
White Rose	Capture Power	Reino Unido	Carvão	426	Oxi	Aquíferos salinos	Planejamento
Killingholme	C.GEN	Reino Unido	Carvão	430	Pré	Aquíferos salinos	Planejamento
Don Valley Power Project	2Co Energy	Reino Unido	Carvão	920	Pré	EOR	Planejamento
Noruega							
Nome do projeto	Líder	Localização	Matéria-prima	Escala (MW)	Processo de Captura	Destino do CO ₂	Status
Longyearbyen	Unis CO ₂	Noruega	Carvão	N/A	Pós	Aquíferos salinos	Planejamento
Resto do mundo							
Nome do projeto	Líder	Localização	Matéria-prima	Escala (MW)	Processo de Captura	Destino do CO ₂	Status
Daqing	Alstom & Datang	China	Carvão	350	Oxi	EOR	Planejamento
Dongguan	Dongguan Taiyangzhou Power Corporation	China	Carvão	800	Pré	EOR	Planejamento
Shengli	Sinopec	China	Carvão	101-250	Pós	EOR	Planejamento
GreenGen	GreenGen	China	Carvão	250/400	Pré	Aquíferos salinos	Planejamento
Lianyungang	Lianyungang Clean Energy	China	Carvão	1200	Pré	Aquíferos salinos ou EOR	Planejamento
Korea CCS	KCRC	Coréia	Carvão	300/500	Oxi	Aquíferos salinos	Planejamento
Taweelah	Masdar	UAE	Gás	2 Mt/ano	Pós	EOR	Planejamento

Tabela 7 : Projetos de CCS (exclusos os projetos para plantas de geração de energia). Adaptado de MIT, 2013. Data da última atualização da tabela 9 de Dezembro de 2013

Projetos de CCS (exclusos os projetos para plantas de geração de energia)						
Estados Unidos						
Nome do Projeto	Líder	Localização	Fontes de CO ₂	Escala (Mt/ano)	Destino do CO ₂	Status
Cranfield	SECARB	Mississippi	Fontes Naturais	1-1.5	EOR	Operacional em 2008
Citronelle	SECARB	Alabama	Captura	0.25	Aquíferos Salinos	Operacional Junho de 2011
Decatur	Archer Daniels Midland	Illinois	Produção de Etanol	1	Aquíferos Salinos	Operacional Novembro 2011
Port Arthur	Air Products	Texas	Vapor - Metano	1	EOR	Operacional Janeiro de 2013
Northern Reef Trend	MRCSP	Michigan	Processamento de gás	0.365	Aquíferos Salinos	Operacional Julho 2013
Kevin Dome	Big Sky	Montana	Fontes Naturais	0.125	Aquíferos Salinos	Planejamento
Wasatch Plateau	SWP	Utah	Fontes Naturais	1	Aquíferos Salinos	Planejamento
Lake Charles	Leucadia Energy	Louisiana	Produção de Metanol	4.5	EOR	Planejamento
Bell Creek	PCOR	Montana	Processamento de gás	1	EOR	Planejamento
Canadá						
Nome do Projeto	Líder	Localização	Fontes de CO ₂	Escala (Mt/ano)	Destino do CO ₂	Status
Weyburn	Pan Canadian	Saskatchewan	Gaseificação do Carvão	1	EOR	Operacional Novembro de 2000
Zama	Apache & PCOR	Alberta	Processamento de gás	0.067	EOR	Operational em julho de 2006
Quest	Shell	Alberta	Vapor - Metano	1.2	Aquíferos Salinos	Planejamento
Alberta Carbon Trunk Line	Enhance Energy	Alberta	Refinaria	up to 14.7	EOR	Planejamento
Fort Nelson	PCOR	British Columbia	Processamento de gás	1.2	Aquíferos Salinos	Planejamento
Europa						
Nome do Projeto	Líder	Localização	Fontes de CO ₂	Escala (Mt/ano)	Destino do CO ₂	Status
Sleipner	Statoil	Noruega	Processamento de gás	1	Aquíferos Salinos	Operacional Agosto de 1996
Ketzin	GFZ	Alemanha	Produção de H ₂	0.06	Aquíferos Salinos	Operado entre 2008 e 2009
Snøhvit	Statoil	Noruega	Processamento de	0.7	Reservatórios de gás	Operacional Outubro de 2007

GNL						
ULCOS Florange	ArcelorMittal	França	Produção de Aço	0.7	esgotados Aquíferos Salinos	Planejamento
Resto do Mundo						
Nome do Projeto	Líder	Localização	Fontes de CO ₂	Escala (Mt/ano)	Destino do CO ₂	Status
In Salah	BP	Algéria	Processamento de gás	1.2	Reservatórios de gás esgotados	Operado entre 2004 e 2011
Otway	CO2CRC	Austrália	Depósito Natural	0.1	Reservatórios de gás esgotados	Operacional Janeiro de 2008
Ordos	Shenhua group	China	Liquefação	1	EOR / Aquíferos Salinos	Operacional Agosto de 2010
Gorgon	Chevron	Austrália	Processamento de gás	3.3	Aquíferos Salinos	Em construção
Yulin	Shenhua & Dow Chemicals	China	Processamento de Carvão a Produtos Químicos		Aquíferos Salinos	Planejamento
ESI CCS Project	Masdar and ESI	EAU	Indústria Siderúrgica	0.8	EOR	Planejamento

Tabela 8: Projetos de EOR em escala comercial usando CO₂ gerado pela ação antropogênica. Adaptado de MIT, 2013. Data da última atualização da tabela 11 de Dezembro de 2013

Projetos de EOR em escala Comercial usando CO ₂ gerado pela ação antropológica						
Estados Unidos						
Nome do Projeto	Líder	Localização	Fontes de CO ₂	Escala (Mt/ano)	Destino do CO ₂	Status
Val Verde	Múltiplos	Texas	Processamento de Gás	1.3	EOR	Operacional em 1972
La Barge	Exxon Mobil	Wyoming	Processamento de Gás	6	EOR	Operacional em 1986
Enid Pertilization	Koch Nitrogen Company	Oklahoma	Produção de Fertilizante	0.68	EOR	Operacional em 2003
Century Plant	Occidental Petroleum	Texas	Processamento de Gás	5	EOR	Operacional em 2010
Coffeyville	CVR Energy	Kansas	Separação Industrial	1	EOR	Operacional em 2013
Lost Cabin	ConocoPhillips	Wyoming	Processamento de Gás	1	EOR	Operacional em 2013
Resto do Mundo						
Nome do Projeto	Líder	Localização	Fontes de CO ₂	Escala (Mt/ano)	Destino do CO ₂	Status
Lula	Petrobras	Brasil	Processamento de Gás	0.7	EOR	Operacional em 2013
Uthmaniyah	Saudi Aramco	Arábia Saudita	Processamento de Gás	0.8	EOR	Planejamento

Tabela 9: Projetos de CCS em escala piloto. Adaptado de MIT, 2013. Data da última atualização da tabela 6 de Dezembro de 2013

Projetos de CCS em escala piloto							
Nome do Projeto	Líder	Localização	Matéria-prima	Escala MW	Processo de Captura	Destino do CO ₂	Status
Schwarze Pumpe	Vattenfall	Alemanha	Carvão	30	Oxi	Reservatórios de gás esgotados	Operacional em Setembro de 2008
ECO₂ Burger	Powerspan	OH, EUA	Carvão	1	Pós	Ventilado	Operou entre 2008- 2010
Pleasant Prairie	Alstom	WI, EUA	Carvão	5	Pós	Ventilado	Operou entre 2008-2009
AEP Mountaineer	AEP	WV, EUA	Carvão	30	Pós	Aquíferos Salinos	Operou entre 2009-2011
Karlshamn	E.ON	Suécia	Óleo	5	Pós	Ventilado	Operou entre 2009
Jilin	PetroChina	China	Processamento de Gás Natural	0.2 Mt/ano	Pós	EOR	Operacional desde 2009
Lacq	Total	França	Óleo	35	Oxi	Reservatórios de gás esgotados	Operacional em 2010
Puertollano	ELCOGás	Espanha	Carvão	14	Pré	Reciclado	Operacional em Setembro de 2010
Shidongkou	Huaneng	China	Carvão	0.1Mt/ano	Pós	Uso comercial	Operacional em 2011
Brindisi	Enel &Eni	Itália	Carvão	48	Pós	EOR	Operacional em Março 2011
Buggenum	Vattenfall	Holanda	Carvão	20	Pré	Ventilado	Operacional em Maio 2011
Ferrybridge	SSE	Reino Unido	Carvão	5	Pós	Reservatórios de óleo esgotados	Operacional em Novembro 2012

Mongstad	StatÓleo	Noruega	Gás	0.1Mt/ano	Pós	Aquíferos Salinos	Operacional em Maio 2012
Plant Barry	Southern Energy	AL, EUA	Carvão	25	Pós	Aquíferos Salinos	Operacional em Agosto 2012
Callide-A Oxi Fuel	CS Energy	Austrália	Carvão	30	Oxi	Aquíferos Salinos	Operacional em Dezembro 2012
Aberthaw	RWE	País de Gales, Reino Unido	Carvão	3	Pós	N/A	Operacional em Janeiro 2013
Jingbian	Yanchang	China	Produtos Químicos	40 Kt/ano	N/A	EOR	2013
Big Bend Station	Siemens	FL, EUA	Carvão	1	Pós	Ventilado	Planejamento
Polk	Tampa Electric	FL, EUA	Carvão	0.3Mt/ano	Pós	Aquíferos Salinos	Planejamento
ComPósilla	ENDESA	Espanha	Carvão	30	Oxi	Aquíferos Salinos	Planejamento

Tabela 10: Projetos de CCS anunciados. Adaptado de MIT, 2013. Data da última atualização da tabela 9 de Dezembro de 2013

Projetos de CCS Anunciados				
Nome do Projeto	Localização	Líder	Escala	Maiores informações
CarbonNet	Austrália	Victorian Government	Network	Site da CarbonNet
Galilee	Austrália	Waratah Coal	450 MW	Governo Federal liberou \$1.25 bilhões para o projeto
South West CO₂ Geosequestration Hub	Austrália	Western Australian Dep. Mines and Petroleum	2.5 Mt/ano	Captura de CO ₂ a partir de diversas fontes industriais, incluindo fertilizantes e geração de energia para EOR onshore.
Coolimba	Austrália	Aviva	400 MW	site da Coolimba project
Wandoan	Austrália	GE Energy and Stanwell Corporation	350 MW	
Shand	Canadá	SaskPower & Hitachi	Desconhecido	SaskPower e Hitachi para a construção de unidade de teste de CCS
Shanxi	China	Shanxi Energy Group	350 MW	Construção de nova planta supercrítica de geração de eletricidade com capacidade de 2-3 Mt/yr
YiHe Coal plant	China	China Energy & Seamwell	1000 MW	\$1.5 bilhões para a construção de uma planta limpa de carvão na Mongólia Interior (Junho de 2011)

Ledvice	República Tcheca	CEZ	660 MW	Recondicionamento de planta de pós-combustão.
Hodonin	República Tcheca	CEZ	660 MW	Considerando 2 locais para as plantas piloto
Nord	França	Total	N/A	A Agência francesa de meio ambiente e gestão de energia (ADEME) selecionou os projetos para E54M
Wilhelmshaven	Alemanha	E.ON	0.57 Mt/ano	Estudo piloto de 70 toneladas/dia.
Saline Joinche	Itália	SEI	2*660 MW	União Europeia anunciou projetos de CCS
Rotterdam Essent	Holanda	Essent	1000 MW	Estudos de viabilidade estão sendo feitos
E.ON Benelux	Holanda	E.ON	1100 MW	Estudos de viabilidade estão sendo feitos
Rotterdam ENECO	Holanda	ENECO	1500 MW	Anuncio de projeto de planta de geração de energia de capacidade de 1500 MW
Eemshaven RWE	Holanda	RWE	0.19 Mt/ano	site da internet do projeto RWE
Husnes	Noruega	Sargas	2.6 Mt/ano	website do projeto
Industrikraft Möre	Noruega	Sargas AS	450 MW	Uma nova planta de geração de energia elétrica construída com capacidade de 1.4 MT/Ano de captura de CO ₂
Turceni	Romênia	Turceni	1.5 Mt/ano	Global Carbon Capture and Storage Institute premiou esse projeto da Romenia em Outubro de 2010

Drym	Reino Unido	Progressive Energy	450 MW	
Caledonia Clean Energy Project	Reino Unido	Summit Power	N/A	Summit Power, National Grid e Petrofac Team Up no Department of Energy and Climate Change Carbon-Capture Programme no Reino Unido (Março de 2010)
Medicine Bowl	EUA	Sinopec	2.5 Mt/ano	Apresentação do Medicine Bowl Project (2011)
Quintana	EUA	Great Northern Power Development	2.1 Mt/ano	
Polk	EUA	Tampa Electric	250 MW	

2.9. Patentes Existentes

Número	Título	Data de Depósito	País da Patente	Aplicante	País	Inventores	Matéria-Prima	Fontes	Produto
US 0022671 A1	PRODUCING METHANOL AND ITS PRODUCTS EXCLUSIVELY FROM GEOTHERMAL SOURCES AND THEIR ENERGY	28/01/2010	EUA		EUA		CO ₂	Fontes de água quente ou vapor	metanol
EP 0 079 207	Process for the production of hydrocarbons and oxygenated derivatives thereof by the catalytic hydrogenation of carbon dioxide	04/11/1982	Europa	The British Petroleum Company	Inglaterra	Ball, Stewart	CO ₂		metanol etanol
EP 0487 102 B1	Recycling system for the recovery and utilization of CO ₂ gas	02/08/1985	Europa	HITACHI	Japão	Mori Yamashita Miyadera Kuroda	Gás CO ₂ contido em gás exausto, como gás de combustão		Metano Metanol
US 0253550 A1	METHOD FOR PRODUCING A SYNTHETIC MATERIAL, IN PARTICULAR A SYNTHETIC FUEL OR RAW MATERIAL, AN ASSOCIATED DEVICE AND APPLICATIONS FOR SAID METHOD	20/10/2011	EUA		Alemanha	Joachim Hoffmann	H ₂ O CO ₂		gás sintético (H ₂ / CO/ CO ₂ /H ₂ O/CH ₄)

CA 1049049	PROCESS FOR THE PREPARATION OF HYDROCARBONS		Canadá	Shell Internationale Research	Holanda	van der Burgt Maarten J.	CO ₂	Queima parcial de produtos com carbono	Hidrocarbonetos
US 4,373,109	BIFUNCTIONAL ACID-BASE CATALYZED CONVERSION OF HETERO-SUBSTITUTED METHANES INTO OLEFINS	08/02/1983	EUA		EUA	George A. Olah	Álcool metílico, éter metílico, metil mercaptan, dimetil sulfeto, metil halogeneto, metanal, metilamina		Olefinas, preferencialmente etileno e propileno
US 5,599,638	AQUEOUS LIQUID FEED ORGANIC FUEL CELL USING SOLID POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE	04/02/1997	EUA	California Institute of Technology	EUA	Subbarao Surampudi, Sekharipuram R. Narayanan, Eugene Vamos, Harvey A. Frank, Gerald Halpert, George A. Olah, G. K. Surya Prakash	Um combustível orgânico, como mistura de metanol e água		
US 5,928,806	RECYCLING OF CARBON DIOXIDE INTO METHYLALCOHOL AND RELATED OXYGENATES FOR HYDROCARBONS	27/07/1999	EUA			George A. Olah, G. K. Surya Prakash	CO ₂		Hidrocarbonetos oxigenados, energia elétrica e química
US 7,363,764 B	GAS TURBINE POWER PLANT AND METHOD OF OPERATING THE SAME	29/04/2008	EUA	ALSTOM Technology	Suíça	Timothy Griffin, Daniel Holmberg, Dieter Winkler	Gás Natural		CO ₂ líquido que pode ser armazenado ou usado para EOR

US 0039538 A1	METHOD FOR PRODUCING METHANOL, DIMETHYL ETHER, DERIVED SYNTHETIC HYDROCARBONS AND THEIR PRODUCTS FROM CARBON DIOXIDE AND WATER (MOISTURE) OF THE AIR AS SOLE SOURCE MATERIAL	14/02/2008	EUA			George A. Olah, Robert Aniszfeld	CO ₂ H ₂ O	ar atmosférico	metanol e dimetil éter
EP 1 207 132 A1	PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCTION OF HYDROGEN BY GASIFICATION OF COMBUSTIBLE MATERIAL AND METHOD FOR ELECTRIC POWER GENERATION USING FUEL CELL AND ELECTRIC POWER GENERATION SYSTEM USING FUEL CELL	22/05/2002	Europa	Ebara Corporation Tokyo	Japão	SU, Qingquan	Gases Combustíveis		Hidrogênio
WO 2007/058608 A1	A METHOD AND A SYSTEM FOR PRODUCING, CONVERTING AND STORING ENERGY	24/05/2007	World Intellectual Property Organization	MORPHIC TECHNOLOGIES AB	Suécia	BORGSTROM DAHLBERG	CO ₂		Álcool metílico

WO 2010/030826 A1	CO ₂ COMMODITY TRADING SYSTEM AND METHOD	18/03/2010	World Intellectual Property Organization	CALERA CORPORATION	EUA	CONSTANTZ KHOSLA SETTON DANZIGER YOUNGS O' NEIL CAMIRE RYAN	CO ₂	Método de comercializa- ção de CO ₂
US 2003/0191199 A1	REDUCTION OF CARBON DIOXIDE EMISSIONS FROM FISCHER-TROPSCH GTL FACILITY BY AROMATICS PRODUCTION	09/04/2002	EUA			Dennis J. O'Rear	CO ₂	Redução de CO ₂ produzido
US 2005/0043417 A1	REDUCING CO ₂ LEVELS IN CO ₂ -RICH NATURAL GASES CONVERTED INTO LIQUID FUELS	24/02/2005	EUA	Chevron U.S.A.	EUA	Dennis J. O'Rear	CO ₂	Redução de CO ₂ produzido
US 2009/0194408 A1	CONVERSION OF CARBON DIOXIDE INTO USEFUL ORGANIC PRODUCTS BY USING PLASMA TECHNOLOGY	06/08/2009	EUA			Chang-Mou Yang Yi-Hsin Chang Chun-Chih Chang	CO ₂	Polímeros, oligômeros, ou moléculas pequenas de baixo peso molecular
WO 2010/141306 A1	METHODS AND APPARATUSES FOR CONVERTING CARBON DIOXIDE AND TREATING WASTE MATERIAL	09/12/2010	World Intellectual Property Organization	IXYS CORPORATION	EUA	ZOMMER	CO ₂	Carbonato, Bicarbonato, ou uma combinação

US 6,863,879 B2	INSTALLATION AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS COMPRISING A REACTOR FOR STEAM REFORMING AND A REACTOR FOR CONVERTING CO ₂ HEATED BY A HOT GAS	08/03/2005	EUA	Institut Français Du Pétrole	França	Alexandre Rojey Ari Minkkinen Reynald Bonneau	CO ₂	Hidrogênio
US 7,094,329 B2	PROCESS OF PRODUCING PEROXO-CARBONATE	22/08/2006	EUA	Permelec Electrode Ltd.,	Japão	Saha Uno Nishiki Furuta Kurosu	CO ₂	peróxido de carbonato
US 7,273,893 B2	PROCESS FOR CONVERTING CARBON DIOXIDE TO OXYGENATES	25/09/2007	EUA	ConocoPhillips Company	EUA	Jianhua Yao James B. Kimble	CO ₂	oxigenato
US 7,846,979 B2	PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS WITH CONVERSION OF CO ₂ INTO HYDROGEN	07/12/2010	EUA	IFP Energies Nouvelles	França	Alexandre Rojey Reynald Bonneau Nicolas Boudet	CO ₂	Hidrogênio
US 2008/0287555 A1	NOVEL PROCESS AND CATALYST FOR CARBON DIOXIDE CONVERSION TO ENERGY GENERATING PRODUCTS	20/11/2008	EUA	Quaid-e-Azam University	Paquistão	Syed Tajammul Hussain Mohammad Mazhar Muhammad Hasib-ur-Rehman	CO ₂	Metanol, propino e oxigênio

US 2009/0293348 A1	EFFICIENT AND SELECTIVE CHEMICAL RECYCLING OF CARBON DIOXIDE TO METHANOL, DIMETHYL ETHER AND DERIVED PRODUCTS	03/12/2009	EUA	University of Southern California	EUA	George A. Oiah G.K. Surya Prakash	CO ₂	METANOL, DIMETIL ÉTER e PRODUTOS DERIVADOS
US 2010/0074811 A1	INTEGRATED PROCESSES FOR GENERATING CARBON MONOXIDE FOR CARBON NANOMATERIAL PRODUCTION	25/03/2010	EUA			MCKEIGUE JIANG KRISHNAMURTH Y	CO	Nanomaterial de CO
US 2010/0258446 A1	SYSTEMS INCLUDING NANOTUBULAR ARRAYS FOR CONVERTING CARBON DIOXIDE TO AN ORGANIC COMPOUND	14/10/2010	EUA	Board of Regents of the Nevada System of Higher Education, on behalf of the University of Nevada	EUA	Susanta Mohapatra Manoranjan Misra	CO ₂	Metanol
US 2010/0280135 A1	HYDROCARBON AND ALCOHOL FUELS FROM VARIABLE, RENEWABLE ENERGY AT VERY HIGH EFFICIENCY	04/11/2010	EUA	DOTY SCIENTIFIC, INC.	EUA	F. David Doty	CO ₂	Hidrocarbonetos e Álcool combustível
US 2011/0015419 A1	SYSTEMS AND METHODS FOR REMOVING CATALYST AND RECOVERING FREE CARBOXYLIC ACIDS AFTER TRANSESTERIFICATION REACTION	20/01/2011	EUA	CERAMATEC, INC.	EUA	Justin Pendleton Sai Bhavaraju Kean Duffey	CO ₂	Ácido Carboxílico

WO 03/008071 A1	METHOD AND DEVICE FOR ABSORPTION OF CO ₂ IN SEAWATER	30/01/2003	World Intellectual Property Organization			FONGEN	CO ₂	CO ₂ absorvido na água do mar
WO 2009/108327 A1	PRODUCTION OF HYDROCARBONS FROM CARBON DIOXIDE AND WATER	03/09/2009	World Intellectual Property Organization			GRIMES	CO ₂	Hidrocarbonetos
WO 2010/078035 A2	PROCESS AND SYSTEM FOR CONVERTING BIOGAS TO LIQUID FUELS	08/07/2010	World Intellectual Property Organization	SYNCH ENERGY CORPORATION	EUA	CORRADINI MCCORMICK	Biogas (50% CO ₂)	Hidrogênio, CO e CO ₂
WO 2010/088524 A2	CONVERSION OF CARBON DIOXIDE TO ORGANIC PRODUCTS	05/08/2010	World Intellectual Property Organization	PRINCETON UNIVERSITY	EUA	BOCARSLY COLE	CO ₂	Produtos orgânicos
WO 2011/022683 A1	A METHOD FOR CONVERSION OF CARBON DIOXIDE TO METHANE USING VISIBLE AND NEAR INFRARED LIGHT	24/02/2011	World Intellectual Property Organization	RESEARCH FOUNDATION OF THE CITY UNIVERSITY OF NEW YORK	EUA	GAFNEY	CO ₂	Metano
WO 2011/035149 A2	CONVERTING CO ₂ TO AN ALCOHOL	24/03/2011	World Intellectual Property Organization	ECO POWER SOLUTIONS (USA) CORP.	EUA	LITTLEFORD	CO ₂	Álcool

3. Metodologia

3.1. Ferramentas computacionais

A ferramenta computacional utilizada para este trabalho foi o Visio 2013. Este software permite a construção de mapas tecnológicos de maneira fácil e interativa, tendo sido avaliado como a melhor escolha para a extensão e detalhes do mapa desenvolvido.

3.2. Escolha das Camadas/Palavras-Chave

A escolha das camadas do *Roadmap* foi feita baseada nos principais assuntos e motivadores abordados pela temática deste trabalho.

A primeira camada é a dos motivadores. Eles são os motivos pelo qual empresas e governos têm colaborado e desenvolvido parcerias, buscando atender às necessidades de um desenvolvimento econômico industrial, ao mesmo tempo em que buscam formas de agredir menos o meio ambiente. Os motivadores podem ser resumidos pelo o que se tem, e o que é preciso ser feito para reduzir as emissões de CO₂ e buscar uma melhor utilização dos recursos naturais, inserido em um contexto internacional.

As camadas de tecnologias de captura, transporte e utilização foram escolhidas de forma a permitir uma organização das tecnologias existentes e localização no tempo, a fim de estabelecerem-se as tecnologias maduras e as em desenvolvimento. Elas são compostas dos resultados de diversas pesquisas e investimentos e continuará a crescer e a se orientar na direção das tecnologias mais promissoras.

A camada de produtos foi inserida no mapa tecnológico e está relacionada à tecnologia de captura, mas principalmente à de utilização. Esta camada pode ajudar e orientar as partes interessadas a escolher uma, ou outra tecnologia de utilização de acordo com os seus interesses. Ela mostra também o valor agregado à cada tecnologia, podendo os produtos obtidos serem comercializados de modo a tornar os processos de captura, separação e transporte economicamente viáveis.

3.3. Estrutura do Mapa Tecnológico

As informações para este Roadmap foram organizadas seguindo uma escala de tempo dividida em:

- hoje, representando a realidade atual e as tecnologias que são utilizadas atualmente;
- de 1 a 5 anos, que incluem as tecnologias que estão atualmente em estado avançado de testes em escala próxima à comercial;
- de 5 a 10 anos, nos quais se enquadram projetos que estão em demonstração e em escala piloto, apresentando processos e tecnologia que mostraram ser eficientes; e
- de 10 a 15 anos, sendo projetos ainda em teste, cuja eficiência ainda não foi comprovada, em escala de bancada, podendo se estender para um futuro de longo prazo no caso de tecnologias publicadas em artigos recentemente.

As tecnologias de captura e estocagem (CCS – *Carbon captura and storage*) oferecem um grande potencial para a redução de emissões de CO₂ na atmosfera. No entanto, a fim de poder selecionar as tecnologias mais promissoras para 10 a 15 anos, deve-se analisar a fase em que cada projeto se encontra atualmente. Elas podem ser classificadas em quatro grupos (IPCC, 2006):

- Mercado maduro: são as tecnologias que são utilizadas atualmente como as de separação industrial, transporte em duto, EOR e utilização industrial;
- Economicamente viável: como exemplos pode-se citar a captura em processos de pós-combustão, pré-combustão, transporte petrolífero;
- Fase de demonstração: tecnologias que ainda estão sendo testadas e/ou em fase piloto dentre as quais se pode citar a oxidação;
- Fase de pesquisa: os exemplos são o armazenamento de CO₂ no mar e a carbonatação mineral.

A escolha das tecnologias para a redução das emissões de CO₂ varia de um país a outro e os seguintes fatores devem ser analisados (Styring et al., 2011):

- Mercado: a demanda por produtos obtidos pelas tecnologias de CCU, a disponibilidade de tecnologia, domínio das tecnologias;
- Política: incentivos para redução de emissões de CO₂, barreiras comerciais, investimentos;
- Localização/Meio: localização geográfica, adequação climática, disponibilidade de recursos naturais.

A escolha das tecnologias a serem aplicadas e o seu estado de desenvolvimento são evidenciados por certos fatores como:

- Existência de balanços de massa e de energia. São essenciais para a implementação de um novo processo. No entanto, seja devido ao fato das tecnologias analisadas não se encontrarem em estado avançado de aplicação industrial, ou devido à multidisciplinaridade de suas aplicações, não foram encontrados na bibliografia balanços de massa e nem de energia para as tecnologias analisadas.
- Utilização da infraestrutura existente. Como a tecnologia de captura a ser implementada se encaixa no processo atual? Deve-se sempre buscar formas de utilizar a estrutura já existente e fazer as adaptações necessárias para que a captura do CO₂ possa ser feita de maneira eficiente. É preciso ter conhecimento da eficiência do processo, assim como o seu comportamento diante de impurezas como SO_x, NO_x, água, metais e outros. Deve-se analisar a capacidade de recuperação e a seletividade pelo CO₂ do processo escolhido, nas condições de operação ao qual ele será aplicado.
- Embora o custo de implementação de um novo projeto seja de grande importância, ele não deve ser um fator definitivo para a escolha do processo que será aplicado. No entanto, deve-se fazer estudos para analisar a viabilidade econômica do mesmo.
- O impacto social e ambiental da implementação do projeto deve ser analisado. Ele deve atender às necessidades e leis que entrarão em vigor nos

anos decorrentes à implementação. A capacidade de aumentar-se o rendimento do processo deve ser levada em conta como fator positivo à escolha da tecnologia uma vez que há uma tendência à implementação de leis ambientais cada vez mais restritivas.

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), as tecnologias e destinos do CO₂ que serão os mais desenvolvidos, utilizados e responsáveis pela redução das emissões de CO₂ são EOR e estocagem geológica desse CO₂ (ver Figura 42). Assim sendo, essas são as tecnologias selecionadas como sendo as principais para a utilização do CO₂ em um curto prazo, estando atualmente em escala comercial, mas com estudos sendo feitos a respeito da eficiência de retenção do CO₂, para o caso de EOR, e de monitoramento geológico, para caso da estocagem.

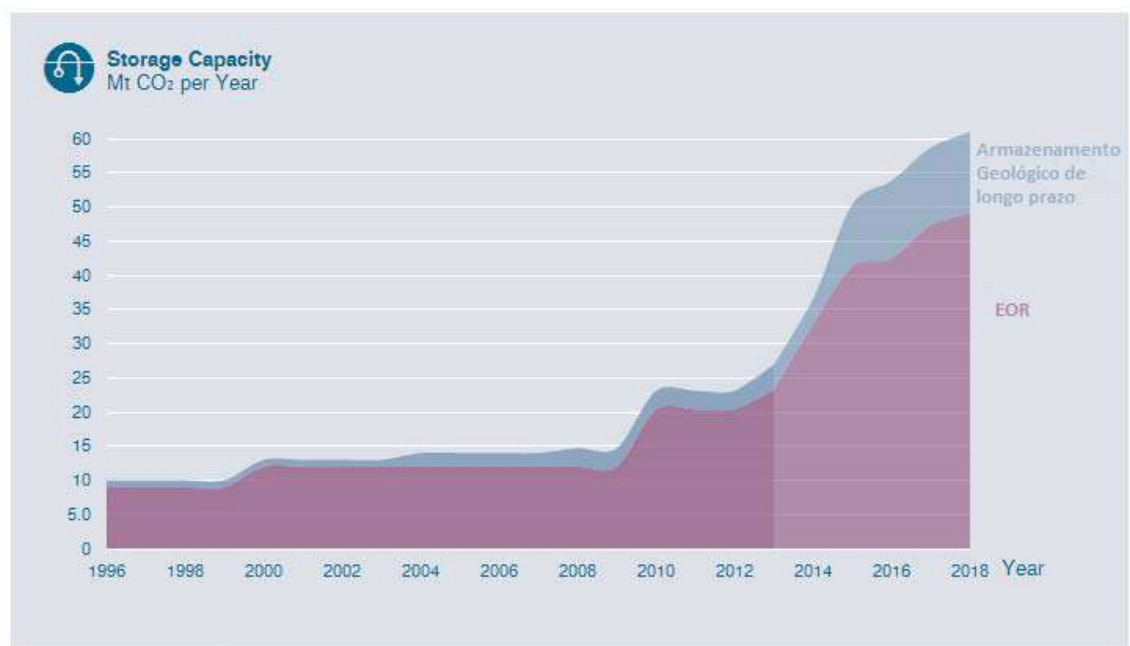
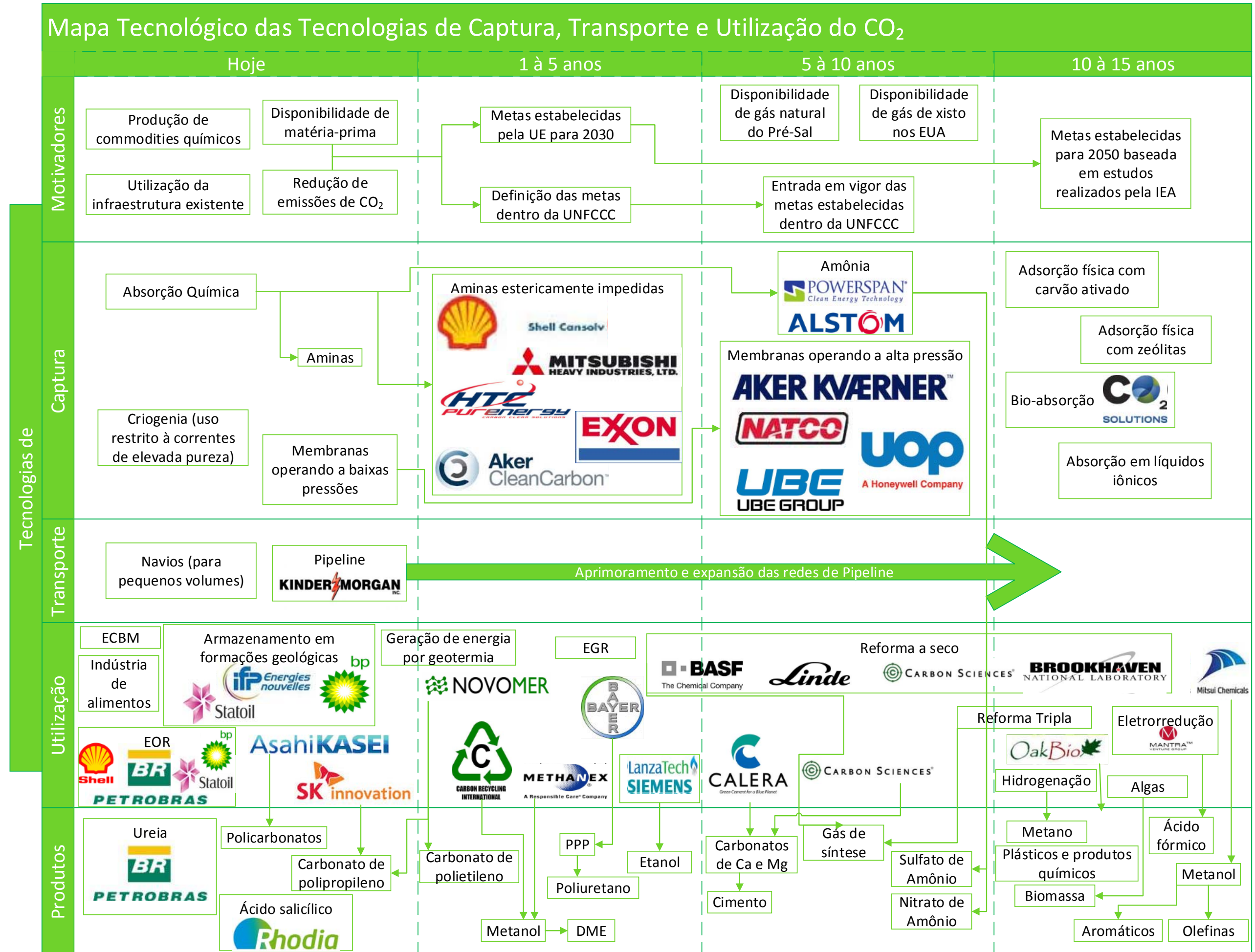


Figura 42: Tecnologias de utilização do CO₂ ao longo do tempo. Adaptado de IEA CCS, 2013

O mapa tecnológico foi construído com base nos conceitos explicitados nesta seção e na de revisão bibliográfica, representando uma tendência de âmbito mundial para as tecnologias de captura, transporte e utilização do CO₂.

4. Resultado: O Mapa Tecnológico



5. Conclusão

O custo de uma tecnologia de captura e estocagem, assim como de utilização de CO₂ deve ser analisado a fim de tornar o projeto viável. A escolha da fonte de captura de dióxido de carbono e/ou a tecnologia selecionada deve ser levada em conta, assim como diversas variáveis como o projeto do processo, as variáveis de operação, os parâmetros econômicos e financeiros, a escolha dos limites do sistema e o tempo que será analisado. Todos esses dados permitirão calcular a partir de quanto tempo o novo processo trará retorno de um ponto de vista econômico e se tornará viável.

Como pôde ser visto no Capítulo 4, as tecnologias mais promissoras para a captura do CO₂, para a escala de tempo analisada, é a captura feita por absorção química com aminas.

Quanto às tecnologias de transporte não há dúvidas de que os dutos são o presente e serão o futuro para o transporte do CO₂, assim como tem sido para o gás natural atualmente. É uma forma segura, que já possui uma maturidade significativa quanto ao comportamento e estrutura (devido às semelhanças com dutos para transporte de gás) e mais barata quando comparada às outras formas de transporte analisando-se a tonelagem de CO₂ transportada.

Para as tecnologias de utilização do CO₂ as pesquisas indicam que os destinos EOR e armazenamento geológico são os métodos para os quais se tem o maior conhecimento adquirido e que são/serão capazes de absorver grandes volumes de CO₂, tendo um efeito significativo na redução das emissões de CO₂. O retorno financeiro obtido com o aumento da capacidade de extração de óleo pagará pelos custos de separação, transporte e estocagem do CO₂, permitindo que esses processos sejam aprimorados e se tornem cada vez mais baratos e de maior eficiência.

No Brasil, a conversão de biomassa em combustíveis pode ser uma rota promissora para a utilização do CO₂ com transformação química/bioquímica uma vez que permite reduzir as emissões de CO₂ e é uma alternativa aos combustíveis fósseis. No entanto, vale lembrar que essas não são as únicas vias para a utilização do CO₂ e que cada empresa e país deve analisar dados como localização, o tipo de indústria, e etapa de desenvolvimento das tecnologias antes de implementá-las.

Referências Bibliográficas

- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), Panorama des voies de valorisation du CO₂ <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=72052&p1=30&ref=12441> (2010).
- Anderson, J.L., J.K Dixon e J.F. Brennecke, "Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to other ionic liquids," *Acc. Chem. Res.*, **40:11**, 1208, (2007).
- Aresta, M., A. Dibenedetto, A. Angelini ; "The changing paradigm in CO₂ utilization" ; Journal of CO₂ Utilization ; setembro de 2013
- Aresta, M., A. Dibenedetto, *Catal. Today* 98 (2004) 455–462
- Arne, M.; "Process Economics Program Report 180C - ADVANCED CARBON CAPTURE"; 2009
- Bayer, 2013 ; Use of Carbon Dioxide for the Production of Plastics http://www.materialscience.bayer.com/~media/Bms/Documents/Publications/CO2-Projekte_kurz_EN.ashx, data de consulta 30 de novembro de 2013
- Bhattacharya, S., A. Nayak, M. Shiavone e S.K. Bhattacharya, "Solubilization and concentration of carbon dioxide: Novel spray reactors with immobilized carbonic anhydrase," *Biotech. Bioeng.*, **86:1**, 37 (2004)
- Biello, D. "Cement from CO₂: A Concrete Cure for Global Warming"; *Scientific American*; 2008; <http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=cement-from-carbon-dioxide>, data de consulta 02/12/2013
- Blanchard, L.A., D. Hancu, E.J. Beckman e J.F. Brennecke, "Green processing using ionic liquids and CO₂," *Nature*, **399:6731**, 28, (1999).
- Blunt, Martin; "Carbon dioxide storage"; Imperial College London, 2010

Burchell, T.D., R.R. Judkins e K.A Wilson, "Device for separating CO₂ from fossil-fueled power plant emissions," *US Patent 6,357,716*, (2002).

Burton, Elizabeth, Kevin O'Brien William Bourcier, and Niall Mateer. 2012. Research Roadmap of Technologies for Carbon Sequestration Alternatives California Energy Commission. Publication Number: CEC-500-2013-024.

Cansolv, <http://www.shell.com/global/products-services/solutions-for-businesses/globalsolutions/shell-cansolv/about-shell-cansolv.html>, data de consulta 16 de novembro de 2013.

Carbon Sciences, <http://www.carbonsciences.com/technology.html> data de consulta 26/11/2013

Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, Apresentação para o RITE International Workshop on CO₂ Geological Storage, em Tóquio, Japão, 20 de fevereiro de 2006

Centi, G., E. Alessandra Quadrelli e S. Perathoner; "Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries"; *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 1711

Chen, D.S., H.G. Hsiue, J.D. Schultze, B.H. Song e J. Springer, "Gas sorption properties and molecular-states of a liquid-crystal," *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 237, 85, (1993).

Chen, G.H. e J. Springer, "Sorptions and diffusion of gases in liquid crystalline substances," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 339, 31-44, (2000).

Cheng, L., L. Zhang, H. Chen e C. Gao, "Carbon dioxide removal from air by microalgae cultured in a membrane-photobioreactor," *Sep. & Purif. Tech.*, **50:3**, 324, (2006).

Ciferno, J.P., P. DiPietro e T. Tarka, "An economic scoping study for CO₂ capture using aqueous ammonia," Relatório final, National Energy Technology Laboratory, US Department of Energy, Pittsburgh, PA, (2005).

CO₂ Solutions, 2013 ; <http://www.CO2solutions.com/fr/le-procede>, data de consulta 3/12/2013

CO₂ Storage, <http://www.CO2storage.org.uk/what-is-ccs/capture.html> data de consulta 04/12/2013

Comissão Europeia, 2011 ; "COMUNICAÇÃO DA COMISSÃO AO PARLAMENTO EUROPEU, AO CONSELHO, AO COMITE ECONÔMICO E SOCIAL EUROPEU E AO COMITÉ DAS REGIÕES - Roteiro de transição para uma economia hipocarbónica competitiva em 2050", Bruxelas, Bélgica, 2011

Comissão Europeia, 2012 ; <http://www.europarl.europa.eu/news/en/news-room/content/20120126STO36324/html/Environment-Committee-backs-roadmap-to-low-carbon-economy>; data de consulta 16/12/2013

CRI, 2013; <http://www.carbonrecycling.is/>, data de consulta 03/12/2013

Cristóbal, J. et al.; "Multi-objective optimization of coal-fired electricity production with CO₂ capture", 2012

DOE/NETL 2010, Carbon Dioxide Capture and Storage RD&D Roadmap, December 2010, http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/refshelf/CCSRoadmap.pdf

Emissões de CO₂ ; http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_carbon_dioxide_emissions, data de consulta 16/12/2013

Tecnologia (2013), <http://tec.nologia.com/2008/08/20/energia-geotermica-en-australia-para-26000-anos/> data de consulta 11/12/2013

Energy Technology Perspectives 2008, Scenarios & Strategies to 2050, EIA, 2008.

G1, <http://g1.globo.com/globo-news/cidades-e-solucoes/platb/2013/05/22/400-ppm-de-co2-recorde-historico-na-atmosfera/> data de consulta 20/12/2013

Garcia, M. L., O. H. Bray; “Fundamentals of Technology Roadmapping”; Strategic Business Development, Department Sandia National Laboratories, SAND97-0665; 1997

Gharnatia, L., Muskoa, N. E., Jensena, A. D., Kontogeorgisb, G. M., Grunwaldta, J. D. Fluid phase equilibria during propylene carbonate synthesis from propylene oxide in carbon dioxide medium. The Journal of Supercritical Fluids, 82: 106–115 (2013)

Global CCS Institute (2011), The status of CCS projects: 2010, Global CCS Institute, Canberra, Australia, www.globalccsinstitute.com.

Global CCS Institute 2013, The Global Status of CCS: 2013, Melbourne, Australia.

Godec, M. L. "GLOBAL TECHNOLOGY ROADMAP FOR CCS IN INDUSTRY - Sectoral Assessment CO₂ Enhanced Oil Recovery", United Nations Industrial Development Organization, 2011

Graves, C., S. D. Ebbesen, M. Mogensen and K. S. Lackner, “Renewable Sustainable Energy Rev.”, 2011, 15, 1.

Gresser, R.,(s.d.) “CO₂ valorization: a new opportunity for a sustainable industry”; Rhodia

Guzman, D., <http://greenchemicalsblog.com/2013/07/25/bayer-to-commercialize-CO2-based-polyols/> data de consulta 03/12/2013

Guzman, D., <http://greenchemicalsblog.com/2013/02/22/novomer-produces-CO2-based-polyols/>, data de consulta 03/12/2013

Hakka, L. E. e M. A. Ouimet, “Method for recovery of CO₂ from gas streams”, United States Patent and Trademark Office grantedpPatent, Cansolv Technologies Inc. (2006).

Herzog, H., J. Meldon, A. Hatton ; “Advanced Post-Combustion CO₂ Capture” ; 2009

Hori, K., “Handbook of Fuels Cells CO₂-Reduction”, Catalyzed by Metal Electrodes, 2010.

Hsiue, G.H., D.S. Chen, e C.J. Hsieh, “Gas sorption properties in a smectic liquid-crystal,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a- Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **241**, 187, (1994).

Huijgen, W.J.J., 2007, Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation, Thesis, Energy research Centre of the Netherlands, The Netherlands, ISBN: 90-8504-573-8.

IASS-Potsdam (2013), http://www.iass-potsdam.de/sites/default/files/files/quadrelli_-_presentation.pdf, data de consulta 19/12/2013

IEA, Energy Technology Perspectives (2008) ;
<http://fbds.org.br/fbds/IMG/pdf/doc-506.pdf>; data de consulta : 14/12/2013 ; Fundação Brasileira para o Desenvolvimento Sustentável – FBDS, 1º Seminário Brasileiro sobre CCS Carbon Dioxide Capture and Storage : Um debate sobre os desafios dessa nova tecnologia

IEA, 2011. Clean Energy Progress Report: IEA input to the Clean Energy Ministerial. Paris: International Energy Agency.

IEA, 2013 a <http://www.iea.org/etp/tracking/figures/ccs/> ; data de consulta 04/12/2013

IEA, 2013 b <http://www.iea.org/publications/scenariosandprojections/>; data de consulta 07/01/2014

IEA CCS, 2013 <http://www.iea.org/etp/tracking/ccs/index.html>; data de consulta 14/12/2013

IEA ETSAP “CO₂ Capture and Storage”; - Technology Brief E14 – October 2010 - www.etsap.org

IEA GHG(1993), “The capture of carbon dioxide from fossil fuel fired power stations. ”
Cheltenham, UK: IEA GHG; IEA GHG/SR2.

IEAGHG (2011). Potential for Biomass and Carbon Dioxide Capture and Storage

IEAW (2010), CO₂ Emissions from Fuel Combustion – Highlights ; website da
International Energy Agency, extraído em 06/10/2010

IFP (s.d.), “The geological storage of CO₂” - IFP Energies nouvelles solutions for safe
deployment, IFP Energies Nouvelles, <http://www.ifpenergiesnouvelles.com> data de
consulta 14/12/2013

International Journal of Biological, Ecological and Environmental Sciences (IJBEES)
Vol. 2, No. 3, 2013 ISSN 2277 – 4394

IPAM, 2014; <http://www.ipam.org.br/saiba-mais/abc/mudancaspergunta/Qual-e-o-objetivo-da-Convencao-Quadro-das-Nacoes-Unidas-sobre-Mudanca-do-Clima-UNFCCC-/19/9>; data de consulta 09/01/2014

IPCC, 2005,. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge
University Press, Cambridge, UK

IPCC (2006). Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Edward S.
Rubin,

J. M. Smith, H. C. Van Ness e M. M. Abbott, “Introdução à Termodinâmica da
Engenharia Química”, sétima edição, editora LTC, 2007

Judkins, R. e T. Burchell, “Gas separation device based on electrical swing adsorption,”
US Patent 5,972,077, (1999).

Judkins, R. e T. Burchell, “Electrical swing adsorption gas storage and delivery
system,” US Patent 5,912,424, (1999).

Kargari, A. and Maryam Takht Ravanchi (2012). Carbon Dioxide: Capturing and Utilization, Greenhouse Gases - Capturing, Utilization and Reduction, Dr Guoxiang Liu (Ed.), ISBN: 978-953-51-0192-5, InTech, disponível em: <http://www.intechopen.com/books/greenhouse-gases-capturing-utilization-and-reduction/carbon-dioxidecapturing-and-utilization>

Kinder Morgan CO₂ Company, tradução livre de texto da página da Internet <http://www.kindermorgan.com/business/co2/transport.cfm>, em 22/12/2013.

Kishimoto, S., T. Hirata, M. Iijima, T. Ohishi, K. Higaki e R. Mitchell, "Current status of MHI's CO₂ recovery technology and optimization of CO₂ recovery plant with a PC fired power plant," Anais da 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (2008).

Knudsen, J.N., J.N. Jensen, P-J Vilhelmsen and O. Biede, "Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents," Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, in press, (2008).

Knudsen JN, Jensen JN, Vilhelmsen P, Biede O. (2009), "Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents. " Energy Procedia;1(1):783-90

Konduru, N., P. Lindner e N.M. Assaf-Anid, "Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with zeolite 13X," AIChE JI, 53:12, 3137, (2007).

Kuhl, K. P., Etosha R. Cave, David N. Abram e Thomas F. Jaramillo; "New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces" ; Energy Environ. Sci., 2012, 5, 7050

Lackner, K.S., Wendt, C.H., Butt, D.P., Joyce, JR, E.L., Sharp, D.H., 1995, Carbon dioxide disposal in carbonate minerals, Energy 20: 1153-1170.

Lee, J.B., C.K. Ryu, J.-I. Back, J.H. Lee, T.H. Eom e S.H. Kim, "Sodium-based dry regenerable sorbent for carbon dioxide capture from power plant flue gas," *Ind. Eng. Chem. Res*, **47:13**, 4465, (2008).

Li, P., B. Ge, S. Zhan, S. Chen, Q. Zhang, e Y. Zhao, "CO₂ capture by polyethylenimine-modified fibrous adsorbent," *Langmuir*, 24:13, 6567, (2008).

Li, P., S. Zhan, S. Chen, Q. Zhang, J. Pan, e B. Ge, "Preparation and adsorption properties of polyethylenimine containing fibrous adsorbent for carbon dioxide capture," *J. Appl. Polym. Sci*, **108:6**, 3851, (2008).

Manovic, V. e E.J. Anthony, "Thermal activation of CaO-based sorbent and self-reactivation during CO₂ capture looping cycles," *Environ. Sci. Tech*, **42:11**, 4170, (2008).

Mantra Venture Group; "An alternative to carbon sequestration: Electroreduction of CO₂"; Mantra Venture Group em conjunto com The University of British Columbia; 2011

McCoy, S.T. The economics of CO₂ transport by pipeline and storage in saline aquifers and oil reservoirs. PhD Thesis, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, USA, (2008).

de Medeiros, J.L., Versiani, B., Araújo, O.Q.F. A model for pipeline transportation of supercritical CO₂ for geological storage. *The Journal of Pipeline Engineering*, 4th Quarter, 253-279 (2008).

Medeiros, J.L., Barbosa, L.C., Araújo, O.Q.F. An Equilibrium Approach for CO₂ and H₂S Absorption with Aqueous Solutions of Alkanolamines: Theory and Parameter Estimation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 9203-9226 (2013, a).

de Medeiros, J.L., Nakao, A., Grava, W.M., Nascimento, J.F., Araújo, O.Q.F. Simulation of an Offshore Natural Gas Purification Process for CO₂ Removal with Gas Liquid Contactors Employing Aqueous Solutions of Ethanolamines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 7074-7089 (2013, b)

MIT 2008—Massachusetts Institute of Technology (2008). Carbon Capture & Sequestration ; Technologies Program. Carbon Dioxide Capture and Storage Projects. <http://sequestration.mit.edu/tools/projects/index.html>

MIT 2013, <http://sequestration.mit.edu/tools/projects/>; data de consulta 14/12/2013

Mitsui Chemicals, 2013 ; http://www.mitsuichem.com/techno/strategy_01.htm; data de consulta 03/12/2013

Murlidhar Gupta, I. Coyle e K. Thambimuthu; "CO₂ Capture Technologies and Opportunities in Canada - Strawman Document for CO₂ capture and Storage (CC&S) Technology Roadmap"; 1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop, 18-19 September 2003, Calgary, Alberta, Canada

Nakao, A. Modelagem de Contactores Gás-Líquido para Separação de CO₂ de Gás Natural com Solução Aquosa de Etanolaminas. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (TPQB), 2010.

Ochoa-Fernandez, E., M. Ronning, X. Yu, T. Grande e D. Chen “Compositional effects of nanocrystalline lithium zirconate on its CO₂ capture properties,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47:2, 434, (2008).

Olah, G.A., Goeppert, A., Prakash, S., Czaun, M., G.K.S., Bi-reforming of Methane from Any Source with Steam and Carbon Dioxide Exclusively to Methane (CO+2H₂) for Methanol and Hydrocarbon Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2), 648–650, (2013).

Oliveira, C.; http://saude.abril.com.br/edicoes/0297/medicina/conteudo_288651.shtml; data de consulta 20/12/2013

Ostapowicz, T. G., M., M. Krystof, J. Klankermayer e W. Leitner, "Carbon Dioxide as a C1 Building Block for the Formation of Carboxylic Acids by Formal Catalytic Hydrocarboxylation"; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 1 – 6

Petrobras, 2013; <http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/comeca-a-producao-na-area-de-lula-nordeste-no-pre-sal-da-bacia-de-santos/>, data de consulta 10/01/2014

Phaal, R. (s.d.); Centre for Technology Management, University of Cambridge, UK

Picardo, M.C., de Medeiros, J.L., Monteiro, J.G.M., Chaloub, R.M., Giordano, M., Ofélia, Q.F. A methodology for screening of microalgae as a decision making tool for energy and green chemical process applications. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 15, 275-291, (2013a).

Picardo, M.C., de Medeiros, J.L., Ofélia, Q.F., Chaloub, R.M. Effects of CO₂ Enrichment and Nutrients Supply Intermittency on Batch Cultures of *Isochrysis galbana*. *Bioresource Technology*, 143, 242-250, (2013b).

Pizarro, J, Branco, C, 2012, Planning and implementing an EOR project for the pre-salt Lula field, *World Oil*, 233(8).

Powerspan, 2013, <http://powerspan.com/projects/firstenergy-eCO2-pilot-facility/>; data de consulta 18 de novembro de 2013

Praxair, 2014; <http://www.praxair.pt/gases/buy-liquid-or-compressed-carbon-dioxide-gas>; data de consulta 10/01/2014

Propriedades termodinâmicas, 2013 ; <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAP6sAF/propriedades-termodinamicas-CO2-r744> , data de consulta 07/12/2013

Radosz, M., X. Hu, K. Krutkramelis e Y. Shen, “Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: towards a low-cost multifunctional carbon filter for ‘green’ energy producers,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47:10**, 3783, (2008).

Rodosta, T., D. Damiani, B. Turk; <http://www.netl.doe.gov/publications/factsheets/project/FE0004329.pdf> ; US Department of Energy; data de consulta 30/11/2013

Romeo, L.M., J.C. Abanades, J.M. Escosa, J. Pano, A. Gimenez, A. Sanchez-Biezma e J.C. Ballesteros, “Oxyfuel carbonation/calination cycles for low cost CO₂ capture in existing power plants,” *Energy Conv. Mgmt*, (2008)

Scovazzo, P., J. Pshusta, D. DuBois, C. Koval e R.D. Noble, "Electrochemical separation and concentration of <1% carbon dioxide from nitrogen," *J. Electrochem. Soc.*, **150**:5, D91, (2003).

Shinsuke, F., Isaburo, F., Masahiro, T., Kazuhiro, O., Hiroshi, H., Muneaki, A., Kazumi, H., Kyosuke, K. A Novel Non-Phosgene Process for Polycarbonate Production from CO₂: Green and Sustainable Chemistry in Practice. *Catalysis surveys from Asia*, 14(3-4), 146-163, (2010).

Song, C.; 2006, "Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing", *Catalysis Today* 115 (2006) 2–32

Souza, L.F.S., Ferreira, P.R.R., de Medeiros, J.L.M., Alves, R.M.B., Araújo, O.Q.F. Production of DMC from CO₂ via Indirect Route: Technical–Economical–Environmental Assessment and Analysis *Sustainable Chem. Eng.*, [dx.doi.org/10.1021/sc400279n](https://doi.org/10.1021/sc400279n), (2013).

Sridhar, N. e D. Hill; DNV, 2011; "Carbon Dioxide Utilization - Electrochemical Conversion of CO₂ – Opportunities and Challenges" *Research and Innovation, Position Paper 07 - 2011*

Stangeland A. (2007). A model for the CO₂ capture potential, *International Journal of greenhouse gas control*, 1,418–429

Statoil, 2010.

<http://www.statoil.com/annualreport2010/en/sustainability/health,safety,climateandtheenvironment/climate/carboncaptureandstorage/pages/ourccsprojects.aspx>; data de consulta 10/01/2014

Styring, P., D. Jansen, H. de Coninck, H. Reith and K. Armstrong, julho 2011; *Carbon Capture and Utilisation in the green economy*, relatório no. 501; Publicado por: *The Centre for Low Carbon Futures 2011 and CO₂ Chem Publishing 2012*; ISBN: 978-0-9572588-1-5

Suresh P. Babu ; Transition to Cleaner and Clean Energy; Brookhaven National Laboratory ; July 31, 2013

Suresh, B., S. Schlag e T. Kumamoto; " CARBON DIOXIDE"; CEH Marketing Research Report, 2010

Syngas Biofuels Energy, 2013 ; <http://www.syngasbiofuelsenergy.com/>, data de consulta 03/12/2013

Tang, J., H. Tang, W. Sun, M. Radosz e Y. Shen, "Poly(ionic liquid)s as new materials for CO₂ absorption" J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem, 43:22, 5477, (2005a).

Tang, J., H. Tang, W. Sun, H. Plancher, M. Radosz e Y. Shen, "Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO₂ absorption," Chem. Commun, **26**, 3325, (2005b).

TCGR, Catalyst Group, 2012

Thomas, D. C.; "Carbon Management: Implications for R & D in the Chemical Sciences and Technology (A Workshop Report to the Chemical Sciences Roundtable)", pg 33; 2001; <http://www.nap.edu/catalog/10153.html>; 2001.

Trilla, M., R. Pleixats, T. Parella, C. Blanc, P. Dieudonné, Y. Guari e M.W.C. Man, "Ionic liquid crystals based on mesitylene-containing bis- and trisimidazolium salts," Langmuir, 24:1, 259, (2008).

Ultrachemistry, <http://www.freewebs.com/ultrachemistry/diagrama%20fase%20CO2.gif> ; data de consulta 07/12/2013

UNIDO, 2010; "Global Technology Roadmap for CCS in Industry, Sectoral Workshops Report" – Annexes; 30 June – 1 July 2010 à Abu Dhabi, United Arab Emirates

Van-Dal, E. S., et al.; "Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation"; 2013

Venegas, M.J., E. Fregoso-Israel, R. Esamilla e H. Pfeiffer, “Kinetic and reaction mechanism of CO₂ sorption on Li₄SiO₄: study of the particle size effect,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46:8, 2407, (2007).

Wagener, D.H.V., Rochelle, G.T. Alternative Stripper Configurations for CO₂ Capture by Aqueous Amines. AIChE Spring Meeting, (2010).

Wagener, D.H.V., Rochelle, G.T. Stripper configurations for CO₂ capture by aqueous monoethanolamine. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 1639–1646, (2011).

Wanga, M., A. Lawala, P. Stephensonb, J. Siddersb, C. Ramshawa e H. Yeunga ; “Post-combustion CO₂ Capture with Chemical Absorption: A State-of-the-art Review” ; *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 89, edição 9, setembro de 2011, páginas 1609 a 1624

We Energies, 2013, http://www.we-energies.com/home/we_projects.htm, data de consulta 18 de novembro de 2013

Yeh, A.C. and H. Bai, “Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO₂ greenhouse gas emissions,” *Sci. Total Environ.*, 228:2-3, 121, (1999).

Yoshida, H., "Heterogeneous Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide", Nagoya University, Japão; 2011

You, J.K., H. Park, S.H. Yang, W.H. Hong, W. Shin, J.K. Kang, K.B. Yi e J.-N. Kim, “Influence of additives including amine and hydroxyl groups on aqueous ammonia absorbent for CO₂ capture,” *J. Phys. Chem. B*, 112:14, 4323, (2008)

Younes, M., D. Clodic e A. Bill, “Test results of CO₂ capture by anti-sublimation: Capture efficiency and energy consumption for boiler plants,” *Proceedings of the 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Trondheim, Noruega, O. Bolland, H. F. Svendsen, P. Zweigel e J. Gale. (eds.), Elsevier (2006).

ZEP; European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants (ZEP), “The costs of CO₂ transport, Post-demonstration, CCS in the EU”, in, 2011.

ZEP (2012) – Zero Emissions Platform ; “ Biomass with CO₂ Capture and Storage (Bio-CCS) ”; European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants