Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro

UM ESTUDO SOBRE ALTERNATIVAS DE SEQÜESTRO DE CARBONO: MODELOS, MÉTRICAS E OTIMALIDADE

UFRJ/CT/EQ/TPQBq

2009

Um Estudo Sobre Alternativas De Seqüestro De Carbono: Modelos, Métricas e Otimalidade

Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Orientadores
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D
José Luiz de Medeiros, D. Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
2009

Um Estudo Sobre Alternativas De Seqüestro De Carbono: Modelos, Métricas e Otimalidade

Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

Aprovada por:

_____
Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D – Orientadora

_____
Prof. José Luiz de Medeiros, D. Sc – Orientador

_____
Giovani Cavalcanti Nunes, D. Sc

_____
Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc

_____
Alexandre Salem Szklo, D. Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
2009

Monteiro, Juliana Garcia Moretz-Sohn.

Um Estudo Sobre Alternativas de Seqüestro de Carbono: Modelos, Métricas e Otimalidade/ Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro. – Rio de Janeiro, 2009.

vi, 138 f.: Il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, TPQBq – EQ, 2009.

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros

1. Seqüestro de Carbono. 2. Métricas de Sustentabilidade.
3. Captura de CO_2. 4. Simulação de Processos. I. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes, Medeiros, José Luiz de (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. TPQBq.
III. Título

Agradecimentos

Aos professores, orientadores e chefes Ofélia e José Luiz. Por terem orientado não apenas esta Dissertação, mas todas as decisões da minha vida profissional. Agradeço pela confiança em meu trabalho e pelas oportunidades a mim oferecidas.

À equipe do H2CIN.

A meus pais, minha irmã, minha avó e minhas tias. Por educar, acompanhar, cuidar, torcer, proteger, direcionar e, sobretudo, amar.

A meus amigos. Andréa, Paula, Queca, Adriana, Sarah, Ivi, Raquel, Fábio, Goiana, Ashtar e Diego: vocês são o meu barco “para a vida de não doer”.

Resumo

MONTEIRO, Juliana Garcia Moretz-Sohn. **Um Estudo Sobre Alternativas de Seqüestro de Carbono: Modelos, Métricas e Otimalidade**. Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQBq, 2009. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)

Esta Dissertação enfoca, de modo comparativo, tanto qualitativa quanto quantitativamente, um conjunto de alternativas para a destinação do CO_2, gerado em ampla escala pela Sociedade Industrial. Claramente, tal questão é complexa, urgente, sujeita a inúmeras considerações locais e aspectos de integração diversos, de dinâmica variável e imprevisível e, por fim, de natureza planetária. Assim sendo, não se aspira a alguma pretensão de completude na análise apresentada, mas sim a avaliar criticamente cada uma das alternativas abordadas, a partir da proposição de *modelos* e da utilização de *métricas* que possibilitem tangenciar a idéia de otimalidade.

Avaliam-se as tecnologias de: captura, compressão e transporte de CO_2; injeção deste fluido para fins de recuperação avançada de petróleo (EOR) ou armazenamento geológico; e utilização do CO_2 como matéria-prima em estratégias de seqüestro químico e bioquímico do mesmo. Para tanto, são propostas métricas de sustentabilidade e metodologias para a aplicação destas métricas. Cada alternativa é então avaliada através da simulação de casos em ambiente UNISIM DESIGN.

A tecnologia de EOR mostra-se como a única alternativa, atualmente, capaz de associar o seqüestro em escala industrial de CO_2 à geração de lucros. Do ponto de vista da sustentabilidade, e lembrando que este conceito apóia-se tanto em aspectos econômicos quanto ambientais e sociais, a adoção da recuperação avançada de petróleo é justificada. O armazenamento geológico de CO_2, por outro lado, tem capacidade seqüestrante ilimitada, e pode ser adotado como medida emergencial para evitar as emissões deste gás para a atmosfera. Com o avanço das tecnologias de seqüestro químico e bioquímico, no entanto, estas podem assumir parcial ou completamente o mercado de seqüestro de CO_2.

Abstract

MONTEIRO, Juliana Garcia Moretz-Sohn. **Um Estudo Sobre Alternativas de Seqüestro de Carbono: Modelos, Métricas e Otimalidade**. Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQBq, 2009. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)

This work focuses on, trough quantitative and qualitative comparisons, a set of alternatives for sequestration of CO_2 – which is generated in large quantities by the Industrial Society. This issue is clearly complex, urgent, and affected by countless site-specific considerations and various integrations aspects. Therefore, the objective is not to present a complete analysis, but to critically evaluate the alternatives presented, proposing models and applying metrics that build a trail for an optimal solution.

The technologies evaluated are: CO_2 capture, compression and transportation; CO_2 injection for enhanced oil recovery (EOR) or geological sequestration; and CO_2 uses as raw material for both chemical and biochemical sequestration. This work proposes sustainability metrics and methodologies for the application of such metrics. For each alternative, a case-study simulated in UNISIM DESIGN is presented.

EOR is currently the only alternative that associates CO_2 sequestration to profits. As sustainability is based not only in environmental but also economical aspects, it is correct to state that EOR is nowadays the most sustainable way for sequestrating CO_2. However, geological sinks have endless storage capacity and this alternative can be employed as an urgent solution for mitigating emissions. With the development of new technologies it is expected that chemical and biochemical solutions assume partial or even totally the carbon sequestration market.

Conteúdo

1. Introdução 5
1.1. Contextualização 6
1.2. Aquecimento Global: o Fenômeno e o Discurso 8
1.3. Sustentabilidade e Ecologia Industrial 12
1.4. Estrutura e Objetivos desta Dissertação – Modelos, Métricas e Otimalidade 15
2. Métricas de Sustentabilidade 18
2.1. A Tríade Economia-Meio Ambiente-Sociedade 18
2.2. Análise do Ciclo de Vida 23
2.3. Proposta de Métrica de Sustentabilidade para a Avaliação de Eco-tecnologias 26
3. Processos de Captura de CO_2 32
3.1. Caracterização das Fontes Emissoras de CO_2 32
3.2. Tecnologias de Captura 37
3.3. Absorção química de CO_2 38
3.4. Separação de CO_2 por membranas 41
3.5. Processos híbridos (permeação em membranas + absorção por aminas) 45
3.6. Simulação do processo de captura de CO_2 51
4. Condicionamento, Transporte e Injeção 56
4.1. Comportamento Termodinâmico do CO_2 57
4.2. Sistemas de condicionamento 63
4.3. Sistemas de Compressão CO_2 64
4.4. Sistemas de Transporte de CO_2 66
4.5. Injeção de CO_2 68
4.6. Simulação dos processos de compressão, transporte e injeção de CO_2 71
5. Seqüestro Químico de CO_2 80
5.1. Estudo de Caso: Síntese de Dimetil Carbonato (DMC) 82
6. Seqüestro Bioquímico de CO_2 86
6.1. Biofixação de CO_2 para a Produção de Biocombustíveis 86
6.2. Processamento da biomassa 92
6.3. Simulação do processo de gaseificação de biomassa 100
6.4. Processamento Secundário da Biomassa 109
6.5. Simulação do Processamento Secundário de Biomassa 111
7. Parque Industrial Carbono-Seqüestrante (PICS) 116
7.1. Estudo de Caso: Projeto e Otimização de um PICS 117
Capítulo 8 – Conclusões 124
Referências 129

Índice de Figuras

Figura 1 – Projeção do Aquecimento da Superfície Global, através de vários modelos. 10
Figura 2 - Membros do Programa IEA GHG (países e empresas) 11
Figura 3 – Esquerda: Protesto do Greenpeace, em Brasília; Direita: Protesto "Bye bye CO_2", em Essen .. 12
Figura 4 – Estrutura da Dissertação 17
Figura 5 – Ciclos de vida do CO_2: (a) seqüestro químico ou bioquímico; (b) seqüestro geológico 25
Figura 6 - Conjunto de Soluções Não-Inferiores 28
Figura 7 – Determinação da Fronteira de Pareto 29
Figura 8 – Projetos de Captura de CO_2 em larga escala (operacionais e planejados). 33
Figura 9 – Distribuição, por setor industrial, das emissões estacionárias de CO_2 no mundo. 34
Figura 10 – Concentração do CO_2 em gases de combustão de diferentes indústrias. 34
Figura 11 – Mapa das emissões de CO_2 no Brasil por fontes estacionárias. 35
Figura 12 – Rotas de processos de combustão associados à captura de CO_2. 37
Figura 13 – Fluxograma simplificado do processo de captura de CO_2 por absorção química. 39
Figura 14 – Membrana permeo-seletiva para separação entre CO_2 e CH_4 42
Figura 15 – Módulo de membrana com elemento do tipo fibra-oca 43
Figura 16 – Elemento de membrana do tipo espiral 44
Figura 17 – Montagem de um módulo de membrana 44
Figura 18 – Esquemas de módulos de membrana com operação em 1 ou 2 estágios 45
Figura 19 – *Skid* de membranas Cynara® utilizado em plataforma *offshore* 45
Figura 20 – Comparação de *footprint* requerido por unidades de membranas e absorção por aminas. .. 47
Figura 21 – Avaliação econômica do processo híbrido 48
Figura 22 – Esquema-guia para a escolha do sistema de captura de CO_2 49
Figura 23 – Exemplo de sistema híbrido para tratamento de gás natural 50
Figura 24 – Simulação da absorção de CO_2 de gás de combustão por aminas 52
Figura 25 – Simulação da absorção de CO_2 de gás natural por aminas 54
Figura 26 – Carboduto da Anadarko 57
Figura 27 – Diagrama de Fases de CO_2 Puro 59
Figura 28 – Comportamento termodinâmico do CO_2 supercrítico: densidade 60
Figura 29 – Comportamento termodinâmico do CO_2 supercrítico: viscosidade 60
Figura 30 – Envelope de fases de misturas entre CO_2 e CH_4 62
Figura 31 – Sistemas de compressão 64
Figura 32 – Caminhos operacionais de dois sistemas de compressão 65
Figura 33 – Reinjeção de CO_2 *offshore*, Projeto Sleipner, Noruega. 69
Figura 34 – Injeção de gás ácido (CO_2 + H_2S) em Alberta, Canadá. 70
Figura 35 – Representação esquemática do projeto injeção de CO_2 em Alberta, Canadá. 70
Figura 36 – Trajetória do carboduto proposto 72
Figura 37 – Trajetória do carboduto proposto - elevações 72
Figura 38 – Comparação entre os diâmetros de carbodutos previstos por diferentes modelos 74
Figura 39 – Sistema 1, solução A: transporte Rio-SP-Maringá 76
Figura 40 – Sistema de compressão de São Paulo 77
Figura 41 – Sistema de compressão do Rio de Janeiro 77
Figura 42 – Sistemas de compressão e injeção da plataforma Sleipner 78
Figura 43 - Árvore de Derivados de CO_2 81
Figura 44 – Produção de Policarbonato a partir de DMC e Fenol 82
Figura 45 - Rotas de produção de DMC 83
Figura 46 – Cultivo de *Dunaliella* e utilização da microalga para fins alimentícios 89

Figura 47 – Fotobiorreator tubular (*biofence*)....90
Figura 48 – Opções de processamento primário de biomassa avaliadas por Araújo et al., 2008....92
Figura 49 – Gaseificador de Leito Fixo Operando em Contra-corrente....95
Figura 50 – Gaseificador de Leito Fixo Operando em Co-corrente....96
Figura 51 – Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante....97
Figura 52 – Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante....98
Figura 53 – Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante em 2 Estágios....99
Figura 54 – Metodologia de "Lumps" e Cálculo do PCI da Biomassa Modelo....101
Figura 55 – Dependência do gás de saída com relação à temperatura....102
Figura 56 – Dependência do gás de saída com relação à pressão....103
Figura 57 – Dependência do gás de saída com relação à vazão de oxigênio....103
Figura 58 – Integração entre os processos de fotobiorreação e gaseificação da biomassa....105
Figura 59 –Processos Integrados de Fotobiorreação e Gaseificação da Biomassa....106
Figura 60 – Rendimento em Gás de Síntese de Cada uma das Microalgas Selecionadas....108
Figura 61 – Volume Relativo do Fotobiorreator (*I. galbana* = 1) e Taxa de Crescimento de cada uma das Microalgas Selecionadas....109
Figura 62 – Volume Celular Aproximado de cada uma das Microalgas Selecionadas....109
Figura 63 – Mercado de gás de síntese....110
Figura 64 – Opções de Rotas Tecnológicas para o Processamento da Biomassa....110
Figura 65 – Produção de olefinas leves (rota MTO)....112
Figura 66 – Rendimento em Olefinas Leves....114
Figura 67 – Distribuição Mássica dos Produtos....115
Figura 68 - Parque Industrial Carbono-Seqüestrante....116
Figura 69 – PICS proposto em Monteiro *et al*. (2009c)....117
Figura 70 – Mapa das soluções do PICS e contorno da Fronteira de Pareto....122
Figura 71 – Utilização da função de sustentabilidade para identificar pontos da Fronteira de Pareto....122

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Composição de gases de combustão de caldeiras a diferentes combustíveis 35
Tabela 2 – Estimativa da composição do GN de um campo do Pré-sal 36
Tabela 3 – Projetos industriais de Captura de CO_2 por absorção com aminas 40
Tabela 4 – Comparação entre aminas e membranas 46
Tabela 5 – Comparação entre as tecnologias de captura 50
Tabela 6 – Composição do gás de combustão 51
Tabela 7 – Composição e vazão do gás natural simulado 53
Tabela 8 – Parâmetros da Equação de Estado de Peng-Robinson 58
Tabela 9 – Propriedades do CO_2 58
Tabela 10 – Parâmetros de interação binária (k_{ij}) calculados para a equação de Peng-Robinson 61
Tabela 11 – Dados de carbodutos norte-americanos 71
Tabela 12 – Principais Aplicações Industriais de CO_2 80
Tabela 13 – Grau de importância associado à função k 84
Tabela 14 – Potenciais no seqüestro de carbono 87
Tabela 15 – Comparação entre diferentes culturas para produção de biodiesel 87
Tabela 16 - Balanço de Massa para a Unidade de Biofixação de CO_2 92
Tabela 17 – Principais reações que ocorrem nos gaseificadores de biomassa 93
Tabela 18 – Resumo das Tecnologias de Gaseificadores Analisadas 99
Tabela 19 – Composição adotada para a biomassa modelo. 100
Tabela 20 – PCI da Biomassa Modelo. 101
Tabela 21 – Condições operacionais padrão 102
Tabela 22 – Resultados da fotobiorreação e da gaseificação, por tonelada de CO_2 capturado 106
Tabela 23 – Condições operacionais otimizadas e resultados obtidos 107
Tabela 24 – Balanços de Massa para os processos de Fotobiorreação, Gaseificação, DTO e MTO 114
Tabela 25 – Graus de liberdade do parque industrial simulado 121

1. Introdução

Esta Dissertação enfoca, de modo comparativo, tanto qualitativa quanto quantitativamente, um conjunto de alternativas para a destinação do CO_2, gerado em ampla escala pela Sociedade Industrial. As atividades de nossa Sociedade, tais como as produções de energia, materiais e alimentos e a operação dos diversos meios de transporte, tornaram incompatíveis a capacidade de absorção do Planeta e as taxas monumentais de descarga ambiental. Dentre estas descargas, destaca-se o CO_2.

Claramente, tal questão é complexa, urgente, sujeita a inúmeras considerações locais e aspectos de integração diversos, de dinâmica variável e imprevisível e, por fim, de natureza planetária. Assim sendo, dada a abrangência do tema abordado, comparativamente à escala de uma dissertação, não se aspira à completude na análise apresentada; completude esta que se estende de forma multidimensional com respeito aos inúmeros aspectos pertinentes: extensão do espectro de alternativas; viabilidade tecnológica; viabilidade econômica; viabilidade ambiental; aplicabilidade de métricas cabíveis; sustentabilidade; durabilidade; otimalidade, etc.

Similarmente, dada a natureza multifacetada e dinâmica da questão, não há condições de atingir-se um único fato conclusivo. Com respeito a este quesito, o presente trabalho visa tão-somente a colocar itens em discussão, todos provenientes das alternativas de soluções tecnológicas atualmente em consideração, admitidas as particularidades locais de cada cenário de aplicação. Não obstante, os objetos de discussão são examinados de forma tão analítica quanto possível, objetivando-se aquilatar e medir aspectos quantitativos (como, por exemplo, o consumo de potência mecânica); se possível, hierarquizando-os. Naturalmente, dadas as diferenças intrínsecas entre eles, com respeito a diversos aspectos, utilizaram-se métricas e padrões de comparação específicos, bem como metodologias de modelagem e rigor termodinâmico variáveis caso a caso. Todos os recursos utilizados são provenientes da área de Engenharia de Processos, e foram executados no ambiente do Simulador Profissional UNISIM DESIGN, licenciado para a Escola de Química da UFRJ.

As alternativas consideradas neste estudo são basicamente centradas em componentes de tecnologias CCGS (*Carbon Capture & Geological Storage*), EOR (*Enhanced Oil Recovery*) e processos químicos auto-contidos, capazes de utilizar CO_2 como matéria-prima à luz dos princípios da sustentabilidade e, portanto, aptos a integrar PICS (*Parque Industrial Carbono-Seqüestrantes*).

1.1. Contextualização

Dadas a presença da Questão Ambiental em nosso cotidiano e as recentes e notórias transformações sócio-econômicas pelas quais passa o País, particularmente em conexão com os desdobramentos locais da assim chamada Crise Econômica Mundial de 2008, emerge a possibilidade de apresentar-se a contextualização deste trabalho com base em fatos e notícias recentes, muitos particularmente de cunho nacional, publicadas em jornais e revistas, de modo a confirmar a atualidade, a relevância para o País, e a pertinência não apenas científica, mas social, do tema a ser explorado ao longo da Dissertação.

O Prenúncio de uma "Nova Era"

"Campo de Tupi pode emitir até 3,3 bilhões de t de CO_2". Assim anunciou o jornal *O Estado de S. Paulo*, em 25 de maio de 2009. A reportagem em questão defende a substituição de combustíveis fósseis por outros, de origens renováveis; tese suportada na idéia de que, "se o mundo quiser manter o aumento da temperatura do planeta abaixo de 2°C, não poderá queimar mais do que um quarto das reservas já disponíveis de combustíveis fósseis (óleo, carvão e gás) até 2050".

Ainda de acordo com *O Estado de S. Paulo*, a Petrobras estima que as reservas do campo de Tupi contenham entre 5 e 8 bilhões de barris recuperáveis de petróleo. E, se de fato forem recuperados, processados e queimados 8 bilhões de barris desse petróleo, as emissões de CO_2 serão de 3,3 bilhões de toneladas.

O volume recuperável estimado somando-se todos os blocos exploratórios da camada do pré-sal ainda não é conhecido (ou não foi divulgado). Ressalta-se que Tupi é apenas um dos campos recém descobertos desta camada; o campo de Iara, por exemplo, tem volume estimado entre 3 e 4 bilhões de barris de óleo (PETROBRAS, 2009a).

Com a exploração dos campos de Tupi, Iara, Guará, Júpiter, Parati, Carioca, Azulão, Bem-Te-Vi e Caramba, estima-se que a produção nacional de óleo aumente em até 50% (PETROBRAS, 2009a). Atualmente, o setor de petróleo responde por 8 a 10% do PIB nacional, mas "este número tem tudo para crescer substancialmente nos próximos anos, com a geração de renda, de alta tecnologia e de capacitação de mão-de-obra". A ampliação será devida a projetos tanto na área de exploração quanto na de refino, uma vez que o parque nacional terá que ser ampliado para atender ao aumento da produção (VIANA, 2009).

A não ser que sejam adotadas medidas de mitigação, o aquecimento da economia e a maior participação do setor petrolífero implicarão a elevação das emissões de CO_2. É importante considerar, também, que a emissão de CO_2 atribuída à exploração da camada pré-sal pode não estar restrita àquela resultante da queima do petróleo produzido. Isso porque, nos campos desta camada, há um grande volume de gás associado ao óleo, com teor de CO_2 entre 10% e 15% (SOARES, 2009) mas, que, em alguns casos, pode ultrapassar 30% (PETROBRAS, 2009b).

"Para evitar que todo o gás [CO_2] pare na atmosfera, (...) a companhia [Petrobras] quer reinjetar o CO_2 extraído do pré-sal nos próprios reservatórios", informa Soares (2009), na reportagem "Petrobras estuda 'sumir' com CO_2 da camada pré-sal", publicada na *FolhaOnline* em 31 de maio de 2009. Ainda segundo o autor, a adoção da reinjeção como medida de mitigação "se justifica pelo grande passivo ambiental que seria gerado caso o CO_2 fosse liberado".

Devido aos números bastante expressivos das reservas do pré-sal, a Petrobras encara o início da produção de petróleo em Tupi como "um marco na história da Petrobras e na indústria mundial de petróleo e gás", sendo 2009 "o ano I de uma nova era" (PETROBRAS, 2009a). O presidente Lula, enfático, comparou este marco a uma "segunda independência do Brasil", o início de uma "nova história de nosso país" (PETROBRAS, 2009b).

Nesta anunciada "nova era", sob o contexto de crescentes pressões ambientais e, em particular, do aquecimento global, trava-se uma batalha entre as necessidades econômicas de aumento de produção e as responsabilidades sociais e ambientais recentemente atribuídas às companhias e aos países.

A *guerra* contra o aquecimento global é mundial e generalizada. Longe de atingir somente as indústrias tradicionalmente vistas como poluidoras (química, petroquímica, de exploração, etc.), ela estremece até mesmo a "simbiose mais perfeita entre mamíferos": a relação entre os homens e os bovinos. Em "As vacas e o aquecimento global", Schelp (2009) mostra que a pecuária não "escapou da sanha dos ambientalistas"; a vaca "é acusada de contribuir para a degradação do ambiente e para o aquecimento global", uma vez que as "1,4 bilhão de cabeças de gado existentes no mundo" são responsáveis por cerca de metade das emissões globais de metano.

Apesar do tom jocoso do artigo de Schelp (2009), as questões ambientais são hoje tratadas com bastante seriedade. Tanto é verdade que termos originalmente pejorativos,

como "ecoxiita", já são assumidos como rótulos positivos, a ponto de o ministro do Meio Ambiente, Carlos Minc, auto-intitular-se um "ecoxiita de plantão"[1] (ou a ponto de um auto-intitulado "ecoxiita de plantão" ser escolhido para assumir a chefia de um Ministério). A tendência atual é que as várias formas de desenvolvimento se dêem sob a égide da sustentabilidade, de modo a encontrar um equilíbrio entre o social, o econômico e o ambiental (modelo *Triple Bottom Line*).

Esta necessidade de equilibrar os diferentes aspectos da sustentabilidade pode ser observada nas palavras do próprio ministro Carlos Minc: "nós também, os *ecochatos* de plantão, temos que ter bom senso. Se os ambientalistas radicais fossem muito fortes há 80 anos, provavelmente não haveria Pão de Açúcar e Corcovado, que foram feitos em costão rochoso." (MIRANDA, 2008. Grifo nosso)

Somam-se às manchetes aqui reproduzidas outras de igual relevância para confirmar a atualidade e a pertinência do tema a ser explorado ao longo desta Dissertação, tais como: "Meta obrigatória – Brasil se comprometerá a reduzir queimadas em 80%, diz Minc. Corte é de 5 bilhões de toneladas de CO_2" (FIGUEIREDO, 2009), ou "Petrobras começa a reinjetar CO_2 em poços" (BATISTA e TAVARES, 2009), ambas publicadas em *O Globo*, no dia 30 de setembro.

1.2. Aquecimento Global: o Fenômeno e o Discurso

O Aquecimento Global enquanto Fenômeno: as Contribuições da Academia

Durante a primeira Convenção Mundial do Clima, ocorrida em 1979, expressou-se preocupação quanto aos impactos da ação humana sobre o clima, em escalas tanto local e regional quanto global. Os conferencistas lançaram um apelo às nações pela prevenção de mudanças climáticas adversas ao bem-estar da Humanidade. Em 1985, a conferência para a "Análise do papel do dióxido de carbono e outros gases do efeito estufa em variações climáticas e impactos associados" concluiu que o aumento da concentração de tais gases na atmosfera geraria, ainda na primeira metade do século XXI, o maior aumento na temperatura média global da história da Humanidade (JOHNSTON, 2007).

Como conseqüência surgiu, em 1988, o Painel Intergovernamental sobre a Mudança Climática (IPCC): um corpo científico com o objetivo de estudar as mudanças climáticas

[1] Termo utilizado em "'Ecoxiita', ministro põe mais lenha na fogueira", reportagem de Ricardo Miranda para o Correio Braziliense, em 19 de maio de 2008.

ocasionadas pela ação antropogênica, seus potenciais impactos e opções para adaptação e mitigação (IPCC, 2004). Em 2006, o ex-vice-presidente dos Estados Unidos, Albert (Al) Gore lançou o documentário "Uma Verdade Inconveniente", denunciando a gravidade do aquecimento global e alertando sobre suas possíveis conseqüências. O filme, bastante comentado na mídia e com bilheteria expressiva, ganhou o Oscar de melhor documentário, o que contribuiu para a divulgação do trabalho do IPCC junto à população geral. Por tais contribuições, Al Gore e os cientistas do IPCC ganharam o Prêmio Nobel da Paz em 2007.

A atividade antropogênica como causa do aquecimento global é um consenso entre os cientistas, mas não uma unanimidade. Há quem defenda a idéia de que a tendência de aquecimento observada não se manterá no futuro, mas corresponde a uma variação natural do clima. Portanto, o aquecimento global não seria um problema urgente – e, mesmo que o fosse, os custos de prevenção e remediação seriam altos o suficiente para descartar tais possibilidades (REDDY e ASSENZA, 2009). Por outro lado, de acordo com o IPCC (2007):

> "As concentrações atmosféricas de CO_2, CH_4 e N_2O aumentaram notadamente como resultado das atividades humanas desde 1750 e, atualmente, excedem em muito os valores pré-industriais determinados a partir de estratigrafia de geleiras abrangendo milhares de anos. (...) O aumento global na concentração de CO_2 é devido principalmente à utilização de combustíveis fósseis e à modificação na utilização das terras. (...) O aquecimento global é inequívoco, conforme evidenciado pela observação do aumento das temperaturas médias do ar e dos oceanos, do derretimento generalizado de neve e gelo, e da elevação do nível do mar. (...) A maior parte do aumento de temperaturas observado a partir de meados do século XX é, *muito provavelmente*[2], causada pelo aumento da concentração de gases do efeito estufa relacionado às atividades humanas". (IPCC, 2007, p. 2, 5 e 10. Tradução nossa)

A Figura 1 mostra a projeção do aquecimento médio da superfície global, calculada a partir de diferentes modelos. No cenário mais otimista, esse aquecimento atingiria cerca de 0,5°C no ano 2100; já no mais pessimista, a elevação de temperatura estaria próxima de 4°C.

[2] O termo "muito provavelmente" é utilizado no relatório do IPCC para identificar eventos com probabilidade de ocorrência superior a 90%.

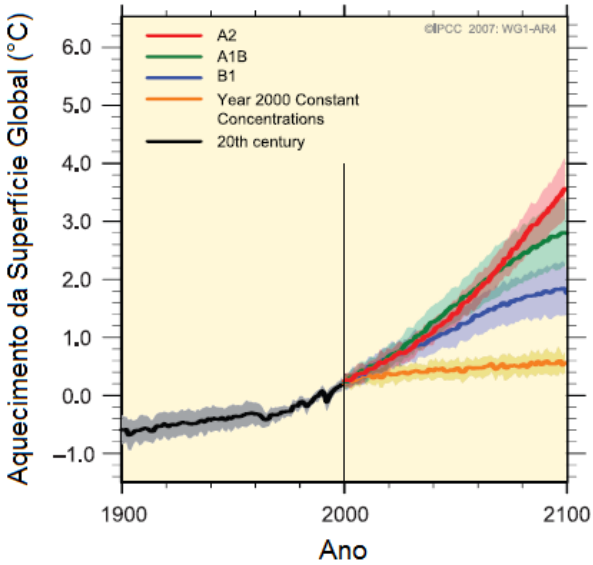

Figura 1 – Projeção do Aquecimento da Superfície Global, através de vários modelos.

Adaptado de IPCC, 2007, p.14.

Reddy e Assenza (2009) publicaram uma revisão do debate sobre as mudanças climáticas, instalado há mais de duas décadas. Os autores mostram que, atualmente, o foco da discussão recai sobre as causas e conseqüências de tais mudanças, e sobre o que deve ser feito para mitigar as emissões de gases de efeito estufa – ou mesmo se há, de fato, necessidade de se tomar ações nesse sentido.

O Aquecimento Global enquanto Discurso: o Papel Decisivo da "Mídia de Massa"

Enquanto nos meios científico e acadêmico procuram-se determinar, com base em evidências, as causas e conseqüências do aquecimento global, a compreensão geral que se tem desse fenômeno parte de outra instância: a mídia de massa. É a veiculação deste assunto em jornais, revistas, rádios, no cinema e na internet, a responsável pela imagem que se faz acerca do aquecimento global. Portanto, a avaliação dos discursos[3] construídos pela mídia de massa é imprescindível para que se compreenda a idéia que o público geral faz sobre o assunto.

A construção do fenômeno do aquecimento global na mídia é o mecanismo de geração dos diferentes sentidos que esse fenômeno pode assumir. Note-se que: 1) a opinião pública é

[3] No âmbito da Lingüística, um discurso pode ser entendido como "uma compreensão compartilhada de determinado fenômeno" (DOULTON e BROWN, 2009).

independente da aceitação acadêmica do fenômeno do aquecimento global como resultante da ação antropogênica; e 2) é a opinião pública que controla as ações governamentais e de empresas.

Isto quer dizer que, para que uma empresa resolva adotar uma política de seqüestro de carbono, basta que identifique nesta política uma possibilidade de aumento real dos lucros. Se a Sociedade preocupa-se com o aquecimento global, isto gera demanda por produtos de empresas com "responsabilidade ambiental", o que cria um nicho de mercado a ser explorado.

Também os governos são pressionados pela Sociedade para a adoção de políticas de Sustentabilidade. Diversas cidades já têm uma agenda neste sentido, e em 2005 foi criado o Comitê das Grandes Cidades para o Clima (*Large Cities Climate Summit*), com a participação de prefeitos de Beijing, Chicago, Joanesburgo, Nova Iorque, Paris e São Paulo, entre outras.

O envolvimento global de governos e das empresas fica evidente, por exemplo, na Figura 2, que mostra os membros do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento em Gases do Efeito Estufa (GHG) da Agência Internacional de Energia (IEA), ou simplesmente IEA GHG (IEA, 2008). Destaca-se a participação de grandes exploradoras tais como Shell, ExxonMobil, Chevron, Statoil e Repsol.

Figura 2 - Membros do Programa IEA GHG (países e empresas)

Fonte: IEA, 2008.

No contexto brasileiro, são comuns os discursos sobre as oportunidades que o aquecimento global traz para o país. O senador Demóstenes Torres, em artigo publicado no *Globo Online*, aponta que "há consciência firmada de que a sustentabilidade é a chave para qualquer empreendimento. Não se permite intentar mais nenhuma atividade sem as cautelas ambientais". O senador destaca que "se encontra aberta uma enorme janela de oportunidades para o Brasil no campo da produção de energia limpa", e identifica o comércio de

biocombustíveis (etanol e biodiesel) e o posicionamento do país na vanguarda da tecnologia do setor como "o caminho para rompermos os 500 anos de ciclos bananeiros" (TORRES, 2009).

A massificação da imagem do CO_2 como principal causador das mudanças climáticas é tal que "uma nova linguagem está se desenvolvendo", com palavras compostas tendo "carbono" como base (NERLICH e KOTEYKO, 2009). Em inglês, os autores apontam os termos: "carbon tax", "carbon trading", "carbon trust", "carbon budget", "carbon credits", "carbon indulgence", "carbon finance", "carbon sinner" e "carbon diet", entre outros. Em português, uma pesquisa rápida por expressões com "carbono" em jornais de grande circulação, revela os termos "crédito de carbono", "carbono-neutro", "taxa (de) carbono", "carbono evitado", "cotas de carbono", "armazém de carbono", etc. A *FolhaOnline* anuncia: "A expressão 'pegada de carbono' é nova, mas certamente será ouvida por muito tempo".

Em suma, a crescente popularização da tese de que as mudanças climáticas estão atreladas à emissão de gases de efeito estufa e, em particular de CO_2, cria uma demanda por ações que visam à mitigação destas emissões. A captura e o seqüestro de CO_2 são cada vez mais empregados, em resposta à imposição da opinião pública (a Figura 3 mostra dois protestos contra as emissões de CO_2: o primeiro em Brasília e o segundo em Essen, Alemanha).

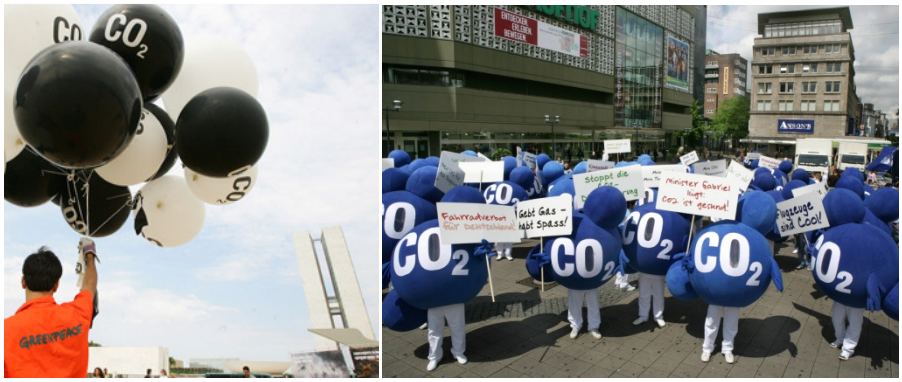

Figura 3 – Esquerda: Protesto do Greenpeace, em Brasília[4]; Direita: Protesto "Bye bye CO_2", em Essen

1.3. Sustentabilidade e Ecologia Industrial

O conceito de desenvolvimento sustentável surgiu em 1987, como o "desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer a habilidade de futuras gerações atenderem às suas próprias necessidades". Tal conceito indica que a única forma de progresso

[4] Foto de Dida Sampaio/AE, disponível em http://www.estadao.com.br

sustentável é aquela que considera simultaneamente aspectos econômicos, ambientais e sociais (JOHNSTON *et al*., 2007).

Neste sentido, a criação do mecanismo de créditos de carbono visa a incentivar o investimento em práticas de redução das emissões de CO_2. Segundo esse mecanismo, o gás não emitido excedente pode ser negociado, com seu valor variando de acordo com a atividade desenvolvida. Dessa forma, os créditos obtidos por reflorestamento valem menos do que aqueles resultantes da instalação de equipamentos capazes de reduzir a emissão de poluentes de uma unidade industrial.

A aplicação do princípio da sustentabilidade às atividades de engenharia deu origem à Engenharia Verde, que trata do projeto, comercialização e uso de processos e produtos economicamente viáveis, buscando a minimização da geração de poluentes e do risco à saúde humana e ao meio ambiente (ALLEN, 2002). Dentro da lógica de Prevenção da Poluição (*Pollution Prevention*, P2), Shonnard (2002) organiza uma hierarquia de ações em gerenciamento de resíduos:

1) Redução na fonte – o reator (ou o processo) é modificado de modo a produzir menos resíduo ou um resíduo que ofereça menos perigo;
2) Reciclo no processo (*in-process*) – a matéria-prima alimentada e não reagida é separada e reciclada de volta ao reator;
3) Reciclo na planta (*on-site*) – o resíduo é convertido em um produto de valor comercial por um segundo reator dentro da planta;
4) Reciclo fora da planta (*off-site*) – o resíduo é separado e transportado para outra planta, onde é convertido em um produto de valor comercial;
5) Tratamento de resíduos – o resíduo é separado e então tratado, para que se torne menos perigoso;
6) Descarte seguro – o resíduo é separado e descartado em locais adequados, como aterros sanitários (no caso de resíduos sólidos);
7) Liberação no ambiente.

Ressalta-se que a injeção de CO_2 em aqüíferos, reservatórios de óleo e/ou gás depletados ou qualquer outra formação geológica para armazenamento é uma prática com

fins estritamente ambientais, visando à não-emissão deste gás para a atmosfera. Esta é uma ação de nível 6 na hierarquia aqui apresentada, correspondendo ao descarte seguro de CO_2.

A prática de EOR, por outro lado, pode ser considerada como uma ação de nível 1 (modificação no processo que resulta em diminuição das emissões), combinada a uma ação de nível 4 (reciclo *off-site*). Já o uso de CO_2 como matéria-prima é uma combinação de ações de níveis 1 e 3 e/ou 4 (diminuição das emissões + reciclo *on-site* e/ou *off-site*). Ressalta-se que esses dois fins podem gerar lucros, constituindo-se em atividades possivelmente mais sustentáveis.

A integração entre processos produtores de CO_2 e processos de utilização deste gás está inserida no contexto da Ecologia Industrial (EI), segundo a qual "as atividades industriais podem ser consideradas como ecossistemas nos quais as etapas de produção equivalem a níveis tróficos" (COSTA, 2002) – analogia esta que explica a origem do termo. Segundo o autor,

> "a rede de conexões que caracteriza os fluxos de energia e materiais – na qual um determinado nível trófico aproveita os rejeitos de um outro nível, de forma que o ciclo de materiais do sistema ampliado tenda para o fechamento – serve como um modelo para os sistemas industriais na sua evolução tecnológica e organizacional. Ou seja, os modelos e metas da Ecologia Industrial apontam para um modo de organização da economia segundo princípios de defesa do meio ambiente e exploração sustentável dos recursos naturais". (COSTA, 2002)

A aplicação do princípio da EI leva à integração material e energética de processos e indústrias, que passam a ser entendidos como um sistema único (Ecoparques). Quanto maior o nível de integração entre as unidades industriais, maiores as chances de redução de emissão de rejeitos destinados à deposição de resíduos, levando à minimização destes.

A partir desta abordagem, pode-se pensar no projeto de um Parque Industrial Carbono-Seqüestrante (PICS), responsável pelo tratamento e destinação de correntes de CO_2. Um PICS poderia ser instalado, por exemplo, integrado a um pólo petroquímico. Para tanto, cada unidade geradora de CO_2 deste pólo deve instalar um processo adequado de Captura, Compressão & Transporte de forma a enviar o fluido em condições apropriadas a uma planta operando seqüestro químico de CO_2 ou a uma instalação remota operando EOR ou seqüestro geológico. Desta forma, de acordo com as possibilidades e as demandas locais ou remotas, o CO_2 poderia ser processado para a obtenção de produtos finais, matérias-primas ou

intermediários utilizados no pólo petroquímico em questão, ou ser exportado via carbodutos para posterior injeção em sítios remotos.

1.4. Estrutura e Objetivos desta Dissertação – Modelos, Métricas e Otimalidade

Como já informado, o objetivo desta Dissertação não é apontar soluções definitivas para o vasto – e ainda não completamente formulado, porém urgente – Problema de Seqüestro de Carbono. No entanto, qualquer que seja o cenário específico em jogo, e mesmo que ele ainda não exista no Presente, há que se considerar o prévio desenvolvimento de metodologias para análise quantitativa e justa das possíveis soluções de modo a, eventualmente, hierarquizá-las.

Neste sentido, seria possível traduzir o Objetivo deste Trabalho como *consolidar e demonstrar a utilização de Metodologias de Avaliação Quantitativa – sempre que possível calcadas no Rigor Termodinâmico e satisfazendo restrições típicas em Engenharia de Processos tais como Balanços Material e de Energia, Equilíbrio de Fases, Equilíbrio Químico e/ou Cinética Química, etc – de alternativas de Captura e Sequestro de CO_2 representativas dos contextos CCGS, EOR e PICS.*

Dada a extensão e variabilidade do espectro de alternativas consideradas, há que se considerar também a discriminação de diversas possíveis Métricas – notoriamente diferentes no conceito e na aplicabilidade, algumas até mesmo conflitantes entre si – para hierarquizar soluções e apontar priorizações. Conquanto seja difícil estipular a melhor métrica cabível em um determinado cenário, a mera disponibilidade de qualquer uma delas permite a utilização de recursos da Teoria de Decisões, o que por sua vez permite vislumbrar a busca de Otimalidade.

É importante ratificar que não temos aqui um problema previamente defindo ou elaborado, mas sim um vasto leque de questões, superposicionantes e inter-relacionadas, acerca do tratamento dipensado à produção de CO_2. Isto é, não se trata de definir a destinação do dióxido de carbono produzido por determinada empresa, situada em um local definido e sujeita a leis ambientais específicas. Em vez disto, faz-se o levantamento de uma família de possíveis problemas relacionados e de alternativas de destinação do CO_2 e propõe-se um conjunto de soluções, que podem ser empregadas de forma individual ou integrada, dependendo das condições da fonte emissora de CO_2, e do caso real a ser solucionado. Por fim, com base na(s) Métrica(s) acessadas e na modelagem física do(s) processo(s) envolvidos, apresentam-se opções que podem levar a um ótimo de fato.

Isto posto, a Estrutura que se propõe para esta Dissertação é a seguinte.

Ao longo deste Capítulo de Introdução procurou-se apresentar o objetivo do trabalho e aspectos gerais da metodologia a ser empregada na Dissertação. Inicialmente considerou-se a contextualização do problema, seguindo-se a discussão de várias noções gerais pertinentes como Aquecimento Global e conceitos recentes como Sustentabilidade e Ecologia Industrial.

Em seguida, o Capítulo 2 traz uma compilação de diversas *métricas* de sustentabilidade propostas na Literatura. Deste ponto em diante, apresentam-se *modelos* de processos: no Capítulo 3 são revisadas as tecnologias empregadas para a captura de CO_2, com destaque para os processos de absorção por aminas e separação por membranas.

No Capítulo 4 é apresentado o comportamento termodinâmico do CO_2, de forma que as questões relativas ao transporte desse fluido possam ser abordadas de modo conveniente. A avaliação termodinâmica é necessária pois embasa os estudos sobre a possibilidade de injeção de CO_2 para Seqüestro Geológico ou visando à recuperação avançada de petróleo (EOR – *Enhanced Oil Recovery*), também discutidos no Capítulo 4. Os Capítulos 5 e 6 apresentam alternativas de seqüestros químico e bioquímico de CO_2, respectivamente.

Ao longo dos Capítulos 3 a 6, os processos apresentados são estudados por simulação em ambiente UNISIM DESIGN, o que permite que se façam avaliações técnicas dos mesmos, mantendo-se o cumprimento de restrições físicas como Balanços de Massa e Energia, Equilíbrio de Fases, Equilíbrio Químico e/ou Cinética Química. No Capítulo 7, avalia-se a posibilidade de integrar as diversas formas de seqüestro estudadas, a partir da formulação de um Parque Industrial Carbono-Seqüestrante (PICS). Por fim, as conclusões são enunciadas no Capítulo 8. A estrutura da Dissertação está representada na Figura 4, a seguir.

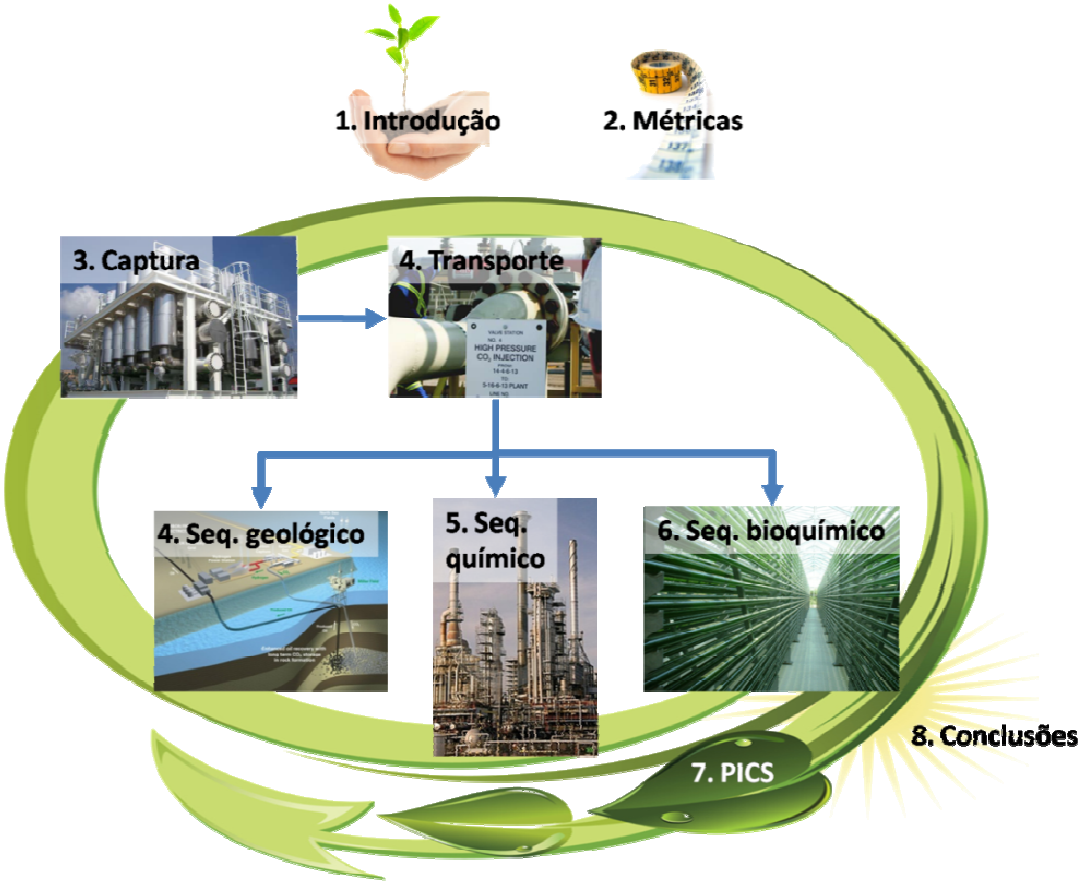

Figura 4 – Estrutura da Dissertação

Observa-se que o objetivo maior desta Dissertação não é apontar uma solução definitiva para o seqüestro de carbono, mas sim avaliar criticamente cada uma das alternativas abordadas, a partir da proposição de modelos e da utilização de métricas que possibilitem tangenciar a idéia de *otimalidade*.

2. Métricas de Sustentabilidade

É necessário medir o que é mensurável e tornar mensurável aquilo que não o é.

Galileu Galilei

2.1. A Tríade Economia-Meio Ambiente-Sociedade

Para Seager e Theis (2004), o conceito de sustentabilidade presta-se melhor a uma interpretação poética do que científica. Isto porque, embora seja baseado em uma noção ética quase universal de que "as coisas devem ser melhores no futuro do que são atualmente", o significado de *melhores*, e quão distante está de nós este *futuro*, são questões subjetivas.

Como o conceito de sustentabilidade apóia-se na tríade Economia-Meio Ambiente-Sociedade, sua tradução matemática deve ocorrer através de propostas para a quantificação das três faces em questão. Enquanto a avaliação econômica de processos é uma prática comum na engenharia, a quantificação de impactos ambientais gerados ainda está em desenvolvimento. Na literatura, é possível encontrar uma série de métricas de impacto ambiental, com diferentes enfoques. Já os impactos sociais são menos endereçados.

O Aspecto Econômico

A avaliação econômica de processos é tradicionalmente feita através da análise financeira do mesmo. Neste sentido, Knapp e Doherty (1990) propõem que a lucratividade anualizada de um processo *i* (L_i) seja calculada a partir da Equação 1.

$$\boldsymbol{L_i = Faturamento_i - ISBL_i - (Custo_{Matérias.Primas} + Custo_{Utilidades})_i}$$

Equação 1

O ISBL pode ser avaliado a partir das correlações de Douglas (1988). A título de ilustração, cita-se a correlação para o custo de trocadores de calor (Equação 2).

$$\boldsymbol{Custo = \frac{M\&S}{208} 101.3A^{0,65}(2,29 + F_c)}$$

Equação 2

Indicadores econômicos podem ir além da abordagem convencional, de modo a descrever a geração de riqueza, sua distribuição e reinvestimento visando ao crescimento futuro (MARTEEL *et al.*, 2003).

O Aspecto ambiental

A abordagem mais utilizada para incorporar considerações ambientais no projeto de processos químicos consiste em tratá-las como restrições: são estabelecidos valores máximos para as vazões das correntes de poluentes ou a concentração destes em correntes de rejeitos, e os projetos que satisfazem a essas premissas são avaliados economicamente, de acordo com o lucro anualizado, o tempo de retorno de investimento, a margem de operação, o custo total anualizado, entre outros indicadores (CANO-RUIZ e MCRAE, 1998).

No entanto, como apontam Cano-Ruiz e McRae (1998), ao invés de tratar as considerações ambientais como restrições, pode-se optar por incluí-las na função objetivo. Para tanto, é necessário contar com métricas de impacto ambiental. Mas o desafio em analisar o desempenho ambiental de processos encontra-se justamente em identificar uma unidade de medida adequada para o impacto ambiental (Marteel *et al*., 2003).

As métricas ambientais com enfoque material são relacionadas por Marteel *et al*. (2003). Os autores citam o *índice de material* (ou intensidade material), que consiste na razão entre a massa de produtos obtida e a massa de matérias-primas consumida; o *E-factor*: razão entre a massa de co-produtos e a massa de produtos obtida; e o algoritmo WAR, que será abordado adiante.

Dentre as métricas com enfoque em energia, Marteel *et al*. (2003) destacam a intensidade (ou eficiência) energética, que pode ser medida como a quantidade de energia consumida por unidade de massa de produto obtida. Os autores citam ainda métricas que combinam os enfoques de massa e energia, por exemplo, a partir de medidas de exergia.

O Algoritmo WAR

Em 1994, Hilaly e Sidkar apresentaram o algoritmo *Waste Reduction Algorithm* (WAR) para a avaliação do impacto ambiental (IA) associado a rejeitos, com base em balanços de massa (YOUNG *et al.*, 2000). A versão generalizada do algoritmo, conforme apresentada por Young *et al*. (2000), consiste na realização de um balanço de impactos ambientais potenciais (*Potential Environmental Impact*, PEI).

Para calcular o IA associado a um processo, os autores definem categorias de impacto, e fazem um inventário das correntes de rejeito, definindo suas vazões e composições. As categorias de impacto analisadas são:

a) HTPI: potencial de toxicidade para o homem por ingestão;

b) HTPE: potencial de toxicidade para o homem por exposição (contato com a pele ou inalação);

c) TTP: potencial de toxicidade terrestre;

d) ATP: potencial de toxicidade aquática;

e) GWP: potencial de aquecimento global;

f) ODP: potencial de esgotamento do ozônio;

g) PCOP: potencial de oxidação fotoquímica; e

h) AP: potencial de acidificação (YOUNG *et al.*, 2000).

O impacto ambiental de um processo é calculado, em PEI/h, de acordo com a equação 3. Essa taxa leva em conta todas as i categorias de impacto (α_i), as vazões das j correntes de saída de massa (M_j) e os k componentes de cada corrente, com composição x.

$$IA = \sum_i^{categorias} \alpha_i \sum_j^{correntes} M_{ji} \sum_k^{componentes} x_{kj}\psi_{ki} \qquad \text{Equação 3}$$

O *score* normalizado (Ψ_{ki}) é a razão entre o *score* do componente k na categoria i e a média do *scores* de todos os componentes na mesma categoria.

$$\psi_{ki} = \frac{score_{ki}}{<score_k>_i} \qquad \text{Equação 4}$$

Os *scores* dos componentes são determinados de acordo com a categoria de impacto. As equações 5 a 7, a seguir, mostram como obter *scores* nas categorias HTPI, HTPE e ATP. Os *scores* para as demais categorias são tabelados e podem ser obtidos em diferentes fontes na literatura, como em Allen (2002).

$$score_{k,HTPI} = \frac{1}{LD_{50,k}}, \qquad \text{Equação 5}$$

$$score_{k,HTPE} = \frac{1}{TLV_{50,k}}, \qquad \text{Equação 6}$$

$$score_{k,ATP} = \frac{1}{LC_{50,k}} \qquad \text{Equação 7}$$

O Aspecto Social

Indicadores de desempenho social refletem o tratamento de uma companhia a seus funcionários, fornecedores e clientes, bem como os impactos que as atividades de tal companhia geram na sociedade (MARTEEL *et al*., 2003). São exemplos de indicadores sociais (BATTERHAM, 2006): o risco associado a um processo, a confiança da sociedade na empresa, o número de acidentes de trabalho, entre outros. Seager e Theis (2004) citam as métricas sócio-políticas, que visam a avaliar se as atividades industriais são consistentes com objetivos políticos e éticos, como a eco-justiça.

Trata-se, pois, de um aspecto *site-specific* e muitas vezes subjetivo. A quantificação desse aspecto requer que o processo industrial já esteja instalado e operando, de modo que não cabe sua utilização para a avaliação de uma nova proposta de rota tecnológica.

Métricas Agregadas

Entendem-se por métricas agregadas aquelas que procuram avaliar conjuntamente mais de um aspecto da sustentabilidade. Denominam-se métricas 3D às que combinam os três aspectos discutidos anteriormente. Analogamente, métricas duais são chamadas de métricas 2D. No que diz respeito à avaliação de processos industriais, normalmente são utilizadas métricas 2D para quantificar os desempenhos econômico e ambiental. As métricas que combinam esses dois aspectos podem ser entendidas como medidas da eco-eficiência de processos.

Marteel *et al*. (2003) definem como eco-eficiente um processo que é capaz de gerar valor ao mesmo tempo em que reduz os impactos ambientais e a utilização de matérias-primas. A eco-eficiência pode ser calculada a partir da razão entre um indicador econômico e um indicador ambiental.

Outra métrica agregada é o "*footprint* ecológico". Trata-se de um conceito proposto por Rees, em 1996, para medir a extensão de terra demandada para garantir diferentes estilos de vida, levando em conta o consumo de recursos naturais e energia. Alternativamente, Spangenberg propõe o "prisma da sustentabilidade", uma ferramenta gráfica que localiza um processo dentro de um *framework* tetradimensional (MARTEEL et al., 2003).

Fan *et al.* (2007) propõem a hierarquização de diferentes rotas produtivas, a partir da medida do potencial de sustentabilidade de cada rota. O procedimento proposto pelos autores é detalhado a seguir.

Hierarquização de rotas tecnológicas – Fan et al. (2007)

Dado um produto a ser sintetizado, a metodologia descrita pelos autores consiste em: 1) fazer um levantamento de rotas sintéticas alternativas; e 2) estimar o potencial de sustentabilidade de cada rota, através de um critério que inclui medidas de exergia dissipada, do potencial de lucratividade e do índice de toxicidade de cada rota.

Parte-se do princípio que os reagentes reagem em proporção estequiométrica e isotermicamente, sendo completamente convertidos em produtos, em um reator ideal do ponto de vista termodinâmico. Considera-se ainda que os reagentes sejam alimentados puros a este reator, e que os produtos são obtidos também puros (FAN *et al.*, 2007).

A dissipação de exergia de uma rota ($\Delta\epsilon_{0,i}$), portanto, é medida pela diferença entre os somatórios das exergias (ϵ_0) dos produtos e dos reagentes, ponderadas pelos coeficientes estequiométricos dos mesmos (v).

$$\boldsymbol{\Delta\epsilon_{0,i}} = \sum_{produtos}(\boldsymbol{v\epsilon_0})_{produtos} - \sum_{reagentes}(\boldsymbol{v\epsilon_0})_{reagentes} \qquad \text{Equação 8}$$

A exergia dissipada média ($\overline{\boldsymbol{\Delta\epsilon_0}}$) é dada pela média aritmética entre as exergias dissipadas nas N rotas pesquisadas:

$$\overline{\boldsymbol{\Delta\epsilon_0}} = \frac{\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{\Delta\epsilon_{0,i}}}{\mathbf{N}} \qquad \text{Equação 9}$$

E o desvio padrão da exergia dissipada média é calculado através da Equação 10. Os autores consideram apropriado que sejam excluídas as rotas cuja diferença entre a exergia dissipada e a exergia média dissipada seja maior ou igual ao desvio padrão calculado.

$$\boldsymbol{\sigma_{\Delta\epsilon_0}} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\boldsymbol{\Delta\epsilon_{0,i}} - \overline{\boldsymbol{\Delta\epsilon_0}}\right)^2} \qquad \text{Equação 10}$$

O próximo passo no algoritmo de Fan *et al.* (2007) é avaliar o potencial de lucratividade das rotas aprovadas no "teste de exergia". A unidade básica de medida é o lucro bruto (diferença entre a receita obtida com a venda dos produtos e o custo de aquisição dos reagentes). São aprovadas no "teste de potencial de lucratividade" as rotas com $\Delta\varsigma_i > 0$.

$$\boldsymbol{\Delta\varsigma_i = \sum_{produtos}(\upsilon\varsigma)_{produtos} - \sum_{reagentes}(\upsilon\varsigma)_{reagentes}} \qquad \text{Equação 11}$$

onde: $\Delta\varsigma_i$ é o potencial de lucratividade da rota i, e ς é o preço dos compostos envolvidos.

A última etapa da triagem consiste em calcular o índice de toxicidade de cada rota. Os autores citam a possibilidade de trabalhar com o banco de dados da NFPA (Agência de Proteção contra Incêndio Norte-americana), mas empregam um banco de dados de espécies carcinogênicas, disponível *online*, no qual os produtos químicos encontram-se divididos em cinco categorias. Para cada categoria, os autores definem um índice de toxicidade (tid_j), variando de 1 a 5 – quanto menor o índice, mais tóxica a substância.

O índice de toxicidade de uma rota (TID_i) é então calculado como a soma dos índices de toxicidade dos r_i reagentes envolvidos em sua reação global:

$$\boldsymbol{TID_i = \sum_{j=1}^{r_i}(\nu * tid)_j} \qquad \text{Equação 12}$$

A média e o desvio-padrão são calculados de modo análogo ao apresentado para a exergia (Equações 9 e 10). Os autores propõem que sejam excluídas as rotas cuja diferença entre a toxicidade e a toxicidade média seja maior ou igual ao desvio padrão calculado.

2.2. Análise do Ciclo de Vida

O ciclo de vida de um produto é normalmente dividido em três fases: pré-produção, produção e pós-produção. A pré-produção se inicia quando as matérias-primas são extraídas do meio ambiente; a produção compreende as etapas necessárias à manufatura do produto final e à entrega do produto ao cliente; e a pós-produção trata dos processos de descarte ou de reciclagem após uso (ROSSELOT e ALLEN, 2002).

A separação entre as fases do ciclo de vida de um produto não é evidente e depende não apenas do produto, mas dos processos e das indústrias em questão. Uma forma eficiente de seccionar um ciclo de vida é utilizar o conceito de domínios. Nesta abordagem, tomada uma

empresa como base, todas as etapas necessárias à obtenção das matérias-primas utilizadas pela mesma pertencem ao domínio da pré-produção (*cradle-to-gate*). As etapas que ocorrem dentro da empresa constituem o domínio da produção (*gate-to-gate*). E, finalmente, as etapas de entrega do produto ao cliente, utilização e descarte final pertencem à pós-produção (*gate-to-grave*). Ao ciclo completo, denomina-se *cradle-to-grave* (HOSSAIN et al., 2007).

Análise do Ciclo de Vida (LCA, L*ife Cycle Assessment*) é uma ferramenta para a avaliação de aspectos ambientais de um produto, processo ou serviço. Idealmente, tal análise engloba todos os estágios do referido ciclo, mas na prática ela pode ser tão abrangente quanto se queira. A metodologia visa a sistematizar a busca por formas verdes de produção. As três fases da LCA consistem em: (i) formular um inventário de matérias-primas, emissões e energia; (ii) estimar os impactos ambientais de cada elemento do inventário; e (iii) criar uma estratégia para reduzir o impacto ambiental. (MARTEEL *et al*., 2003).

A maior parte das ferramentas desenvolvidas recentemente utiliza na LCA uma avaliação de perigos para calcular um índice de toxicidade, o que permite comparar o desempenho ambiental de diferentes processos. No entanto, essa abordagem ignora os parâmetros locais específicos (tais como a proximidade da população, os aspectos geológicos e a presença de ventos), que são determinantes do impacto ambiental. Por isso, Hossain *et al*. (2007) defendem que seja feita uma avaliação de riscos em detrimento da habitual avaliação de perigos, tornando a análise mais pragmática e realista.

Embora a argumentação dos autores seja válida, é importante ressaltar que a avaliação de riscos requer uma série de informações a respeito do processo, como a freqüência de vazamento dos equipamentos envolvidos, que só pode ser de fato determinada a partir da avaliação do projeto detalhado da planta – ou seja, em uma fase avançada do investimento. O procedimento pragmático proposto pelos autores mostra-se na verdade idealista, e provavelmente não-factível.

Ainda segundo Hossain *et al*. (2007), os impactos locais (domínio *gate-to-gate*) devem ter peso maior do que os globais quando da comparação entre diferentes processos. O efeito desta medida é deslocar o foco para o empreendimento em questão, e não para toda a cadeia produtiva, o que pode contribuir para a adoção de procedimentos de minimização de riscos, como o conceito de Projeto Intrinsecamente Seguro.

Ao assinalar o CO_2 como um recurso[5], a emissão deste gás é o marco inicial do início de seu Ciclo de Vida. A etapa de "exploração" corresponde aos processos de captura deste gás. Uma vez capturado, o CO_2 pode seguir caminhos distintos. As alternativas de seqüestro químico e bioquímico transformam o CO_2 em produtos com valor agregado, dentre os quais intermediários químicos e combustíveis.

Considere-se um caso em que ambos os seqüestros levem à produção de um combustível, como o dimetil-éter (DME). Este combustível, ao ser empregado, desloca a demanda por derivados de petróleo, diminuindo a necessidade do uso de combustível de origem fóssil. Ressalta-se que, a espelho dos combustíveis fósseis, ao ser queimado, o DMC também se converte em CO_2. Já alternativa de seqüestro geológico corresponde a um descarte final do gás, encerrando seu ciclo de vida.

A Figura 5 mostra um esquema com as duas alternativas propostas. Enquanto o seqüestro geológico representa uma destinação final do CO_2 (etapa "*to-grave*"), os seqüestros químico e bioquímico são etapas intermediárias no ciclo de vida do CO_2. Pode-se dizer, portanto, que os seqüestros químico e bioquímico são dinâmicos. O tempo que o CO_2 permanecerá seqüestrado depende do processo em questão. No caso da produção de combustíveis, tem-se um "seqüestro relâmpago"; quando o CO_2 é utilizado para a produção de polímeros, o tempo de seqüestro pode ser estendido a centenas de anos.

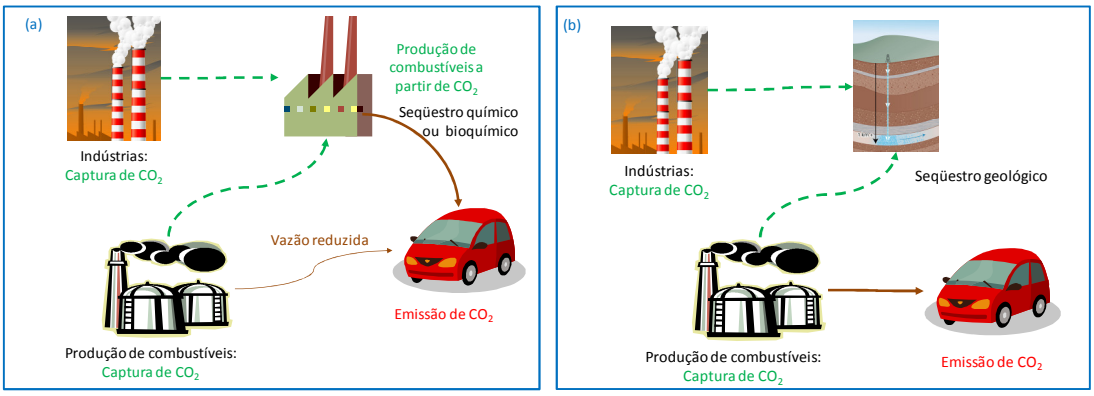

Figura 5 – Ciclos de vida do CO_2: (a) seqüestro químico ou bioquímico; (b) seqüestro geológico

[5] Esta aproximação não é perfeitamente adequada, uma vez que recursos não explorados não geram qualquer tipo de impacto. No caso do CO_2, a não-exploração leva ao aquecimento global.

Na LCA, após a identificação das etapas do ciclo de vida, quantificam-se o impacto ambiental e a lucratividade dos processos envolvidos, com base nas métricas de sustentabilidade.

2.3. Proposta de Métrica de Sustentabilidade para a Avaliação de Eco-tecnologias

A partir das métricas estudadas ao longo do presente Capítulo, propõe-se aqui um procedimento para a identificação de eco-tecnologias (ou tecnologias eco-eficientes), através da quantificação da sustentabilidade de diferentes rotas para a obtenção de um produto determinado. O procedimento em questão consiste de duas etapas: um *screening* preliminar e a LCA propriamente dita.

O *screening* preliminar é empregado na hierarquização de alternativas tecnológicas de obtenção de um produto. Para comparar as rotas tecnológicas identificadas, é preciso utilizar uma métrica de sustentabilidade. Propõe-se uma métrica 2D, agregando os aspectos econômico e ambiental.

O desempenho ambiental de cada rota tecnológica é avaliado a partir da toxicidade e do impacto potencial associado aos componentes envolvidos. A toxicidade (TX_j) da rota *j* é calculada com base no fator de risco a saúde (RS) de cada um de seus N componentes, conforme definido pela NPFA (Equação 13). O desempenho econômico é dado pelo potencial de lucratividade (PL_j), calculado a partir da Equação 14, onde v_i é o coeficiente estequiométrico e ς_i o preço do componente i.

$$\boldsymbol{TX_j = \sum_{i=1}^{N} RS_i} \qquad \text{Equação 13}$$

$$\boldsymbol{PL_j = \sum_{i=1}^{N} \upsilon_i \varsigma_i} \qquad \text{Equação 14}$$

O algoritmo WAR é empregado para o cálculo do impacto ambiental (IA). A pontuação final de cada rota é definida pelo somatório das distâncias relativas entre o índice obtido pela rota e o índice ótimo. Assim, TX e IA são comparados aos os valores mínimos obtidos (ótimos) e PL, ao valor máximo.

$$\boldsymbol{Pontuação_j = \left(\frac{TX_j - TX_{min}}{TX_{max} - TX_{min}}\right) + \left(\frac{IA_j - IA_{min}}{IA_{max} - IA_{min}}\right) + \left(\frac{PL_{max} - PL_j}{PL_{max} - PL_{min}}\right)} \qquad \text{Equação 15}$$

Portanto, quanto maior a pontuação obtida por determinada rota, maior a sua distância da sustentabilidade ótima. Com base neste estudo preliminar, são escolhidas rotas tecnológicas promissoras do ponto de vista da sustentabilidade. Estas rotas são então sujeitas a uma LCA, uma análise mais rigorosa.

Para que a LCA possa ser realizada, propõe-se que as rotas selecionadas sejam seccionadas em domínios. Avaliam-se separadamente os domínios de produção de matérias-primas (*cradle-to-gate*) e de obtenção do produto em questão (*gate-to-gate*). A este último domínio é dado maior enfoque: as plantas de produção são concebidas, simuladas e otimizadas de modo a maximizar a sustentabilidade.

Sobre a Otimização da Sustentabilidade

A otimização da sustentabilidade de rotas tecnológicas pode ser buscada de maneiras distintas. Ao formular um problema mono-objetivo, encara-se a maximização da lucratividade como meta, enquanto o impacto ambiental é mantido dentro de limites aceitáveis, representados por restrições. Raramente, no entanto, uma única função objetivo com várias restrições pode representar adequadamente o problema de otimização abordado.

A representação alternativa e mais freqüentemente adequada é feita através da adoção de um vetor de objetivos, F(x)={F1(x), F2(x),... Fm(x)}, em que cada posição é ocupada por uma função a ser minimizada. Neste caso específico, pode-se adotar F1(x) como o negativo da Lucratividade, e F2(x) como o Impacto Ambiental. A otimização multi-objetivo trata da minimização do vetor F(x), que pode estar sujeito a um total de m restrições ou limites. As variáveis de processo são o vetor de variáveis de decisão (x), no domínio definido por $x_l \leq x \leq x_u$, que deve obedecer às restrições operacionais.

$$\mathbf{min}_{x \epsilon \Re^n} \overline{F}(x) \qquad \text{Equação 16}$$

$$G_i(x) = 0, i = 1, \dots, m_e$$

$$G_i(x) \leq 0, i = m_e + 1, \dots, m$$

Note-se que, como F(x) é um vetor, se houver um compromisso (competição) entre os seus componentes, não existirá uma solução única para o problema. Nestes casos, o conceito para caracterizar os objetivos é o de não-inferioridade (também chamado de Pareto ótimo) (Luyben, 1993). Uma solução não-inferior é uma na qual a melhora em um objetivo requer a degradação de outro. Um ponto x* pertencente à região viável é uma solução não-inferior se, na vizinhança de x*, não existir um Δx tal que (x*+ Δx) também pertença à região viável e:

$$F_i(x^* + \Delta x) \leq F_i(x^*),\ \ i = 1, \dots, m \qquad \text{Equação 17}$$

A Figura 6 traz a representação, em duas dimensões, do conjunto de soluções não-inferiores (curva azul), entre os pontos C e D. Qualquer ponto no interior da região viável é dominado por um ponto pertencente a este conjunto.

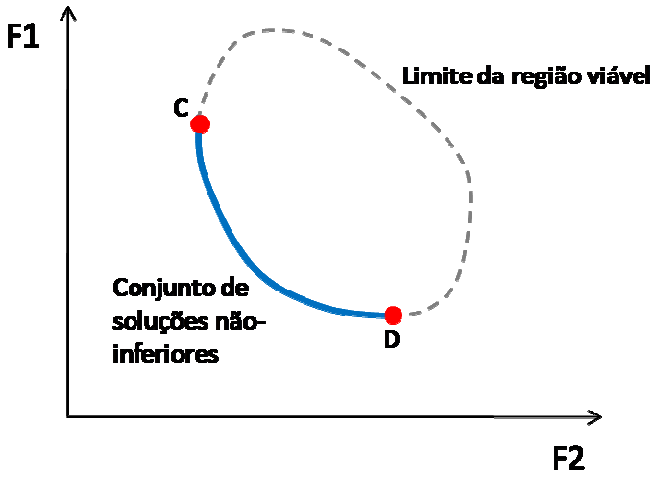

Figura 6 - Conjunto de Soluções Não-Inferiores

A otimização multi-objetivo trata da geração e seleção de pontos de soluções não-inferiores. Uma proposta bastante simples para encontrar soluções não-inferiores é empregar o método Monte-Carlo para gerar vetores aleatórios de variáveis de processo. Para cada vetor, simula-se o processo em questão, e obtém-se um valor para L e IA. A análise dos resultados pode ser feita utilizando-se o conceito da Fronteira de Pareto (conjunto de soluções não-inferiores). A Figura 7 mostra um exemplo deste tipo de análise. O ponto "A" representa o ponto de mínimo IA, enquanto o ponto "B" representa o estado de máxima lucratividade. No entanto, em "A", a lucratividade é mínima e, em "B", o IA é máximo. Não se pode, portanto, decidir entre "A" e "B" sem que se faça um juízo de valor sobre qual das duas funções deve ser priorizada. A relação entre "C" e "D", por outro lado, é diferente: ambos os estados têm a mesma lucratividade, mas "C" tem IA superior ao de "D". Portanto, a opção "C" é claramente pior e pode ser descartada.

Todos estados envolvidos pelos círculos vermelhos na Figura 7 compõem a chamada fronteira de Pareto. Os demais pontos dominados (soluções inferiores) e as soluções a eles correspondentes podem ser descartadas.

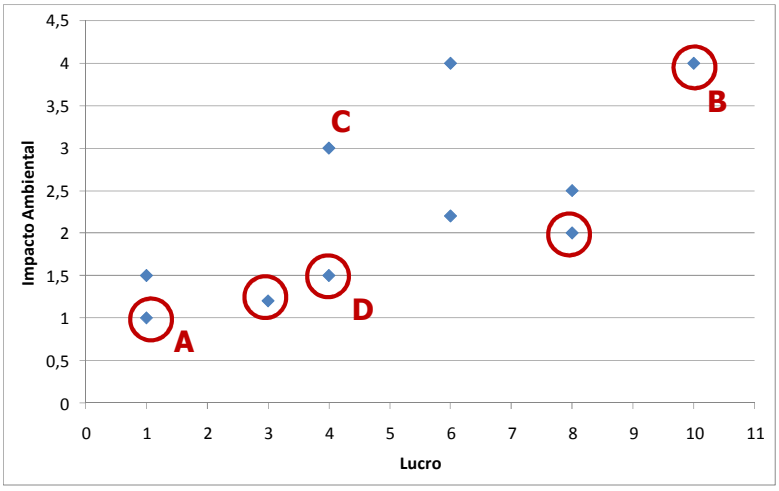

Figura 7 – Determinação da Fronteira de Pareto

Quando as funções-objetivo são conflitantes, como no exemplo estudado, não existe um ótimo, mas sim um conjunto de estados ótimos (*set* de Pareto). Para definir o valor final das variáveis de decisão, pode-se, por exemplo, escolher um valor mínimo para a lucratividade de processos. A solução pertencente ao *set* de Pareto com valor imediatamente superior ao mínimo escolhido é então selecionada como ótima. Determinadas as soluções ótimas das rotas tecnológicas em questão, pode-se então compará-las quanto ao IA para determinar qual a mais sustentável.

Outra possibilidade para a identificação de soluções não-inferiores é adotar a Estratégia de Soma Ponderada, que converte a minimização do vetor F(x) em um problema escalar pela construção da soma ponderada do quadrado de todos os objetivos (Equação 18). O problema reside na seleção dos pesos (ω_i) e na ocorrência de não-convexidade da função objetivo entre os pontos C e D.

$$\min_{x \epsilon \Re^n} f(x) = \sum_{i=1}^{m} \omega_i F_i^2(x) \qquad \text{Equação 18}$$

Propõe-se como estratégia para descrever a sustentabilidade de uma determinada rota (S_i) a soma ponderada das funções de lucratividade e impacto ambiental, conforme a Equação 19. Optou-se por considerar as funções L e IA com grau 1, adotando-se, portanto, o negativo de IA.

$$S_i = \omega_L L_i - \omega_{IA} IA_{m,i} \qquad \text{Equação 19}$$

$$IA_{m,i} = IA_i \frac{M_{CO2,i}}{M_{produto,i}} \qquad \text{Equação 20}$$

onde: S_i = função de sustentabilidade da rota i; L_i = lucratividade da rota i; $IA_{m,i}$ = impacto ambiental modificado da rota i; ω_k = peso associado à função k; IA_i = impacto ambiental da rota i; $M_{CO2,i}$ = massa de CO_2-equivalente emitida na rota i; $M_{produto,i}$ = massa de produto obtida na rota i.

Utilizando tal estratégia, a maximização da Sustentabilidade pode ser encarada como um problema mono-objetivo. No contexto de Simulação de Processos, isto é de importância vital, pois permite endereçar o problema com um dos métodos de otimização disponíveis no simulador de processos utilizado (UNISIM DESIGN). Para tanto, basta que a função S_i seja implementada no simulador, utilizando a função de lucratividade (L) descrita por Knapp e Doherty (1990), e o algoritmo WAR para o cálculo do IA, e que o vetor de variáveis de decisão (x) seja informado, bem como os limites de busca.

Ressalta-se que se optou por modificar o este valor do IA multiplicando-o pela razão entre a quantidade de CO_2-equivalente emitida pela rota e a quantidade de produto obtida pela mesma. Com isso, obtém-se o IA modificado ($IA_{m,i}$), uma medida adequada para endereçar o problema do aquecimento global.

É importante notar que, como a função de sustentabilidade foi proposta como uma diferença, os pesos associados a L e IA têm também a função de compensar a diferença de ordem de grandeza entre os dois objetivos. Isso evita que uma função domine numericamente a outra, tornando-a irrelevante.

Nota-se ainda que o algoritmo WAR foi originalmente concebido de modo que se pudesse avaliar o IA das correntes de rejeito de processos. No procedimento aqui proposto, no entanto, os processos são projetados de modo conceitual, fase em que as correntes de rejeito não são completamente conhecidas. Assim, embora as correntes de purga de um determinado processo sejam simuladas e possam, portanto, ser avaliadas, outros rejeitos não são previstos, tais como a água de lavagem de equipamentos.

Considera-se, no entanto, que a quantidade e a qualidade dos rejeitos serão proporcionais à quantidade e à qualidade das substâncias envolvidas em cada processo. Para evitar que as substâncias sejam consideradas duas vezes quando da avaliação do ciclo de vida de um produto, define-se que o IA de cada substância será computado na etapa de produção da mesma. Com isso, entende-se como IA de um processo a soma dos IA associados a seus produtos (finais e intermediários) e co-produtos.

Se não há conflito entre as funções, ou seja, se a lucratividade e o impacto ambiental são afetados pelas variáveis de processo ambas em direção à otimalidade, então existe um ótimo único, e os valores de ω_L e ω_{IA} são irrelevantes. É possível, no entanto, que os objetivos propostos sejam conflitantes: quanto maior a lucratividade (aproximação do ótimo), maior o IA (afastamento do ótimo) associado ao processo. Neste caso, a relação ω_L/ω_{IA} é a medida relevante da otimização. Quando esta razão tende a zero, a escolha da melhor tecnologia apóia-se exclusivamente no aspecto ambiental. Ao contrário, quando a razão tende ao infinito, a função clássica de lucratividade guiará a escolha.

Os pesos associados às funções são fatores de regulação, que permitem controlar a importância relativa dada a cada aspecto da sustentabilidade. Assim, além da função de compensar diferenças de ordem de grandeza entre L e IA, eles também possibilitam que seja dado maior enfoque a um dos aspectos.

O procedimento de Screening e LCA aqui proposto foi adotado em Monteiro *et al.* (2009a) e Monteiro *et al.* (2009b), estudos de caso em que nos ocupamos da avaliação de processos químicos para o Seqüestro de CO_2. Tais estudos serão abordados em detalhes no Capítulo 5. O método de Monte Carlo seguido da análise da Fronteira de Pareto foi adotado como estratégia de otimização em Monteiro *et al.* (2009c), em que propusemos a otimização de um PICS, a ser pormenorizado no Capítulo 7.

3. Processos de Captura de CO_2

Nesta Dissertação, considera-se a captura de CO_2 a partir de dois tipos de fontes estacionárias: indústrias e plataformas de exploração de petróleo e gás. A caracterização da fonte emissora define o teor de CO_2 no gás a ser tratado, bem como as espécies contaminantes presentes. Essas variações determinam a tecnologia de captura a ser empregada, e os processos de pré e/ou pós tratamento necessários.

A maioria dos projetos de captura de CO_2 em escala comercial está associada a usinas termoelétricas, conforme mostra a Figura 8. Nota-se que grande parte destes projetos ainda está em fase de implementação, com o início das operações previsto para o periodo entre 2010 e 2020. Maiores informações sobre cada um desses projetos podem ser obtidas no site do programa IEA GHG (www.ieagreen.org.uk).

Na América Latina, o único projeto operacional de captura de CO_2 em grande escala está instalado na Prosint, uma unidade produtora de metanol localizada no Rio de Janeiro (apesar do posicionamento da unidade no mapa da Figura 8). Conforme a descrição no site do IEA GHG, a Prosint exporta o CO_2 capturado para a AGA, que comercializa o gás para ser empregado na indústria de bebidas carbonatadas.

3.1. Caracterização das Fontes Emissoras de CO_2

O setor energético é responsável por 54% das emissões industriais mundiais de CO_2 (Figura 9), devidas à queima de combustíveis nas caldeiras de termoelétricas. Assim, nas indústrias, o CO_2 encontra-se majoritariamente presente em gases de combustão. A concentração volumétrica de CO_2 em gases de combustão de diferentes origens está indicada na Figura 10, e pode variar de menos de 5% a mais de 30%.

As composições de gases de combustão de caldeiras alimentadas por diferentes combustíveis encontram-se listadas na Tabela 1. Cerca de 70% deste gases correspondem a nitrogênio. O teor de CO_2 fica em torno de 10%, e o restante do gás é composto por oxigênio, vapor d'água e impurezas como CO, NO, NO_2 e SO_x, na ordem de ppms.

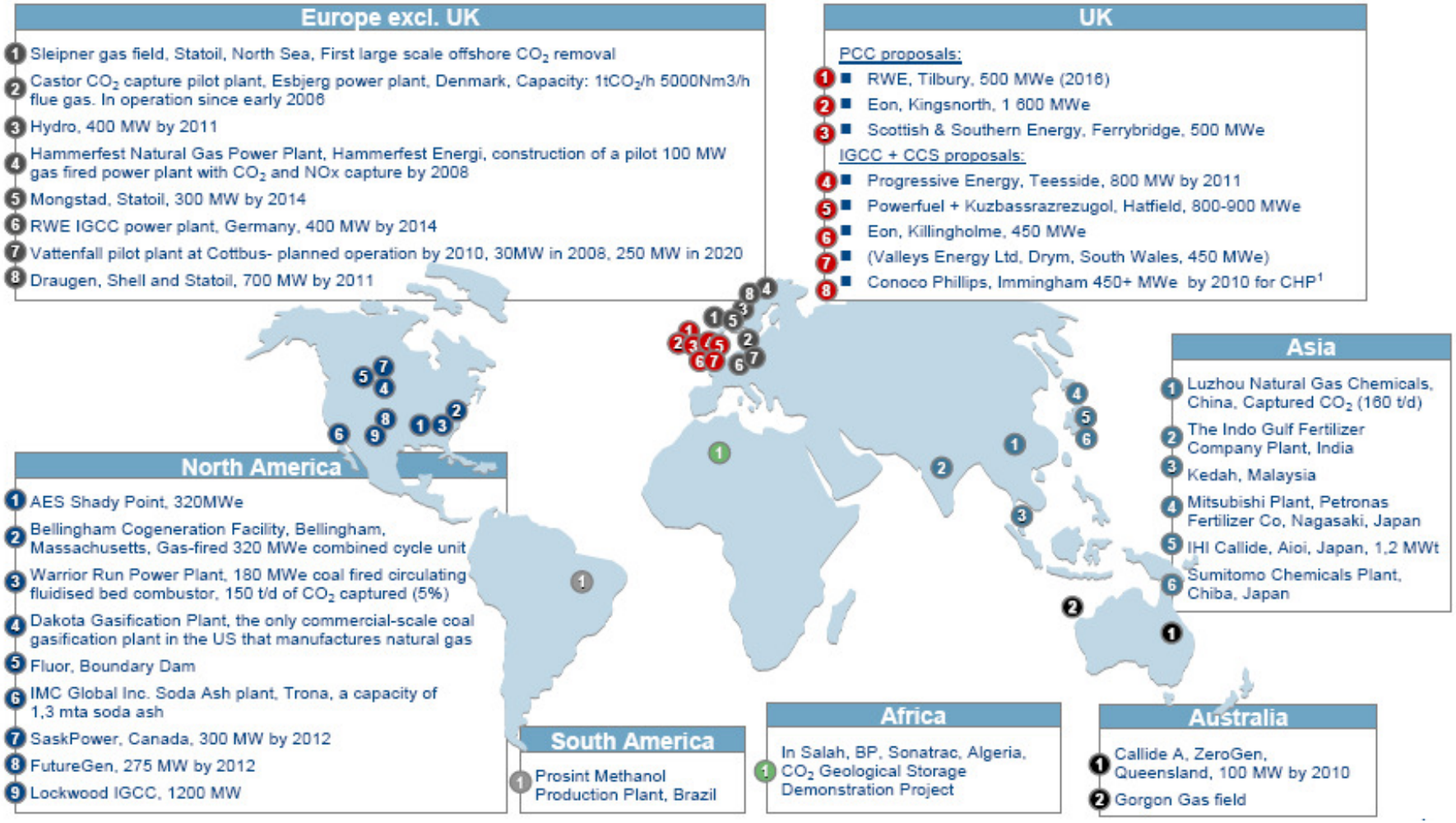

Figura 8 – Projetos de Captura de CO_2 em larga escala (operacionais e planejados).

Fonte: Rogers, 2008.

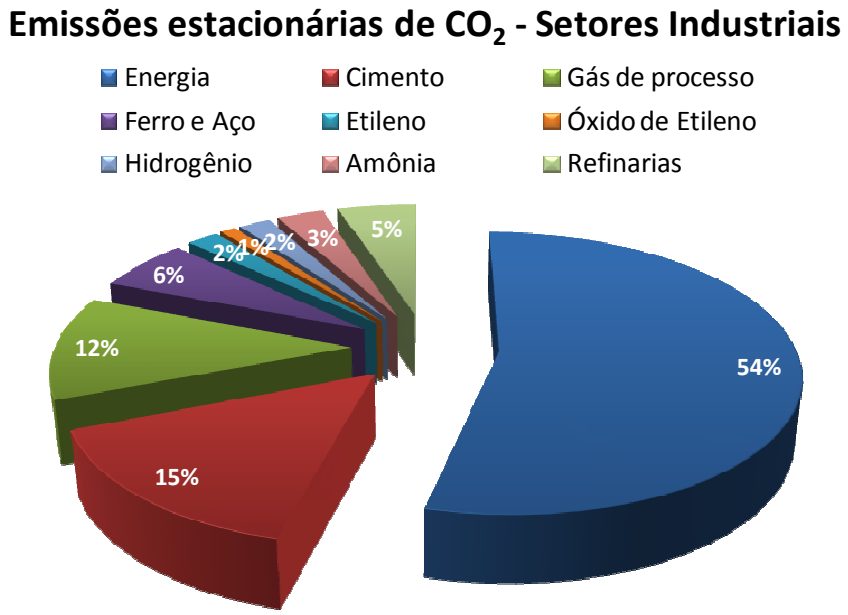

Figura 9 – Distribuição, por setor industrial, das emissões estacionárias de CO_2 no mundo.

Adaptado de: OLIVEIRA FILHO, 2006.

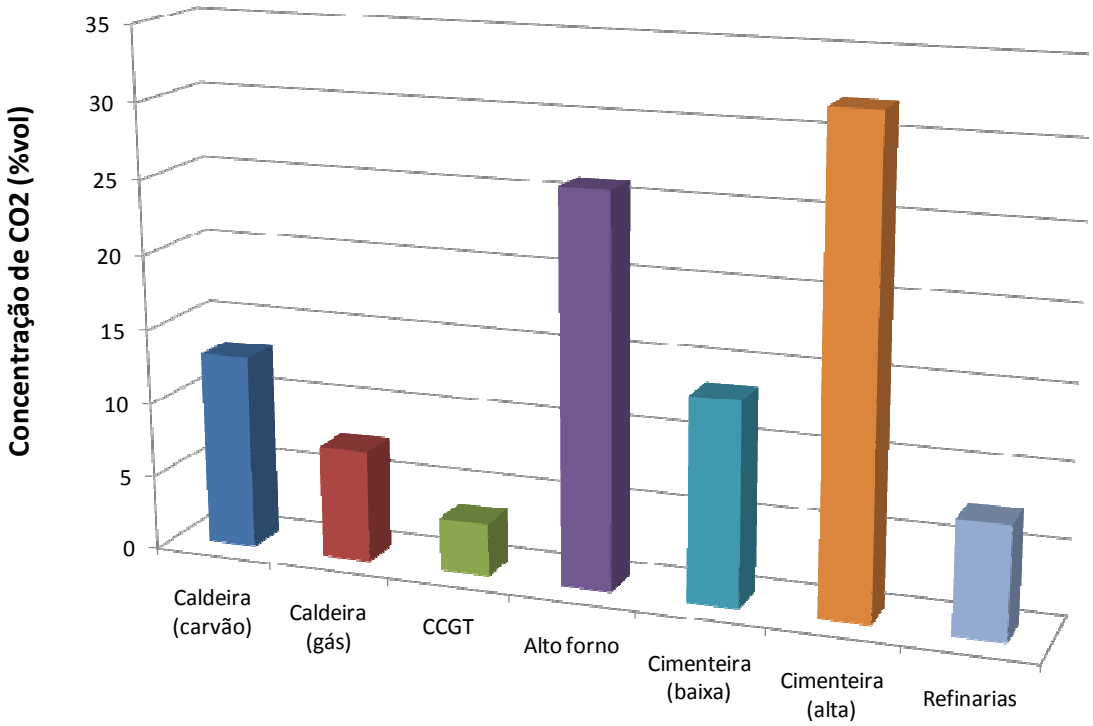

Figura 10 – Concentração do CO_2 em gases de combustão de diferentes indústrias.

Adaptado de: THAMBIMUTHU *et al.*, S.D.

Tabela 1 – Composição de gases de combustão de caldeiras a diferentes combustíveis

Composição	Combustível			
	gás natural	madeira	carvão	gás natural
O_2 (%vol)	11,0	9,0	3,2	1,7
CO_2 (%vol)	12,0	6,0	14,4	11,2
H_2O (%vol)	5,0	10,5	5,8	-
SO_2	0,0	-	0,1	-
CO (ppm)	-	2,0	0,0	2,1
NO (ppm)	-	2,5	127,0	150,0
NO_2 (pmm)	-	1,0	-	0,0
outros (ppm)	-	-	232,0	0,0
N_2 (%vol)	72,0	74,5	76,5	-
Fonte	*Stoll, 2001*	*Holmberg, 2003*	*Otsuka, 2002*	*Tan, 2002*

No Brasil, as fontes estacionárias de CO_2 concentram-se na região sudeste e no Paraná, conforme pode ser observado no mapa da Figura 11. Há ainda concentrações na Bahia e no Rio Grande do Sul (KETZER *et al.*, 2007).

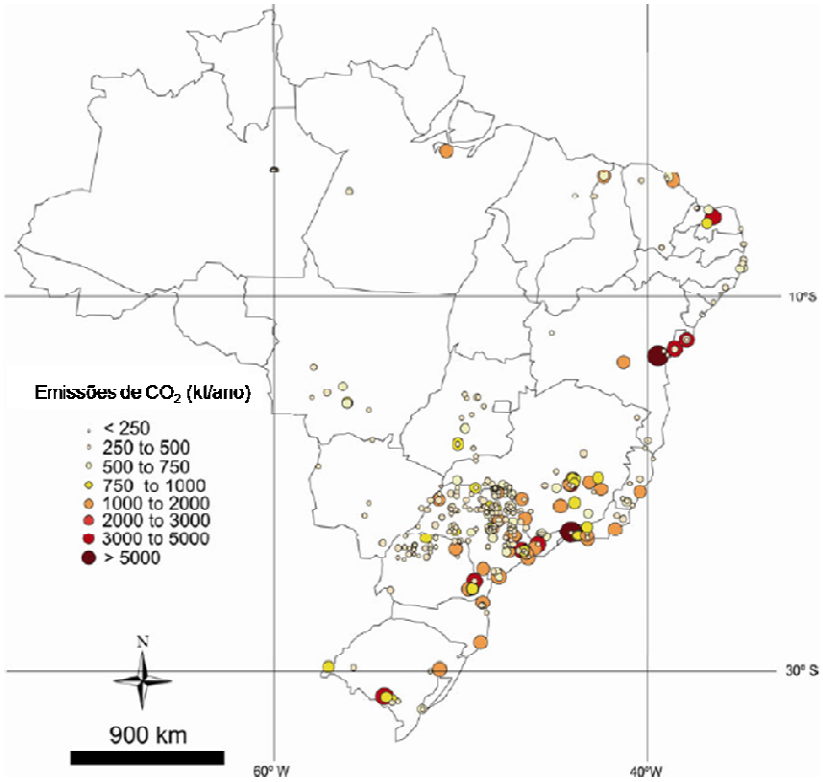

Figura 11 – Mapa das emissões de CO_2 no Brasil por fontes estacionárias.

Fonte: Ketzer *et al.* (2007)

Nas operações industriais, os contaminantes presentes são diversos, e dependem do setor de operação. O gás de purga do processo de produção de óxido de etileno, por exemplo, contém, além de CO_2, N_2 e O_2, quantidades apreciáveis de etileno (OLIVEIRA FILHO, 2006). Já nas unidades de exploração, o CO_2 aparece associado a hidrocarbonetos (em especial o metano), nitrogênio e H_2S. A composição típica do gás natural (GN) brasileiro tem teores de CO_2 abaixo de 1%, como é o caso do gás produzido no campo de Marlim (www.conpet.gov.br), na Bacia de Campos (Tabela 2). Este gás, portanto, não requer nenhum tratamento para a remoção de CO_2.

Por outro lado, o GN dos campos do pré-sal terá um alto teor do CO_2 (PETROBRAS, 2009b). Para que a tecnologia de captura a ser empregada seja definida, é necessário que se conheça a composição do GN a ser tratado. Como uma estimativa de tal composição, considera-se o teor de 15% de CO_2 (SOARES, 2009), e mantém-se a proporção molar entre os hidrocarbonetos e o N_2 encontrada no campo de Marlim (CONPET). Os resultados[6] de tal abordagem estão reportados na Tabela 2.

Tabela 2 – Estimativa da composição do GN de um campo do Pré-sal

	Composição, %	
	Marlim	**Pré-sal**
CO_2	0,43	15,00
Metano	78,74	67,21
Etano	5,66	4,83
Propano	3,97	3,39
i-Butano	1,44	1,23
n-Butano	3,06	2,61
i-Pentano	1,09	0,93
n-Pentano	1,84	1,57
Hexano	1,80	1,54
Superiores (C_{7+})	1,70	1,45
Nitrogênio	0,28	0,24

[6] Ressalta-se que é possível que os valores calculados na Tabela 2 não reflitam a composição real do GN dos campos de da camada pré-sal, mas serão aqui empregados para permitir a simulação de tal gás. A presença de impurezas não consideradas, como por exemplo o H_2S, pode impactar nos resultados das simulações.

3.2. Tecnologias de Captura

De acordo com Medeiros *et al.* (2008), há duas principais rotas de processo para a captura de CO_2: (1) Captura pós-combustão, na qual o CO_2 deve ser separado do oxigênio e do nitrogênio; e (2) Captura pré-combustão, que requer a separação entre H_2 e CO_2. Há ainda uma terceira opção de combustão, conhecida como processo *Oxyfuel*, na qual oxigênio puro é adicionado ao combustível em proporção estequiométrica, resultando em um gás de combustão composto por CO_2 e H_2O (neste caso, o CO_2 não precisa ser capturado, mas apenas separado da água). A Figura 12 resume as rotas citadas.

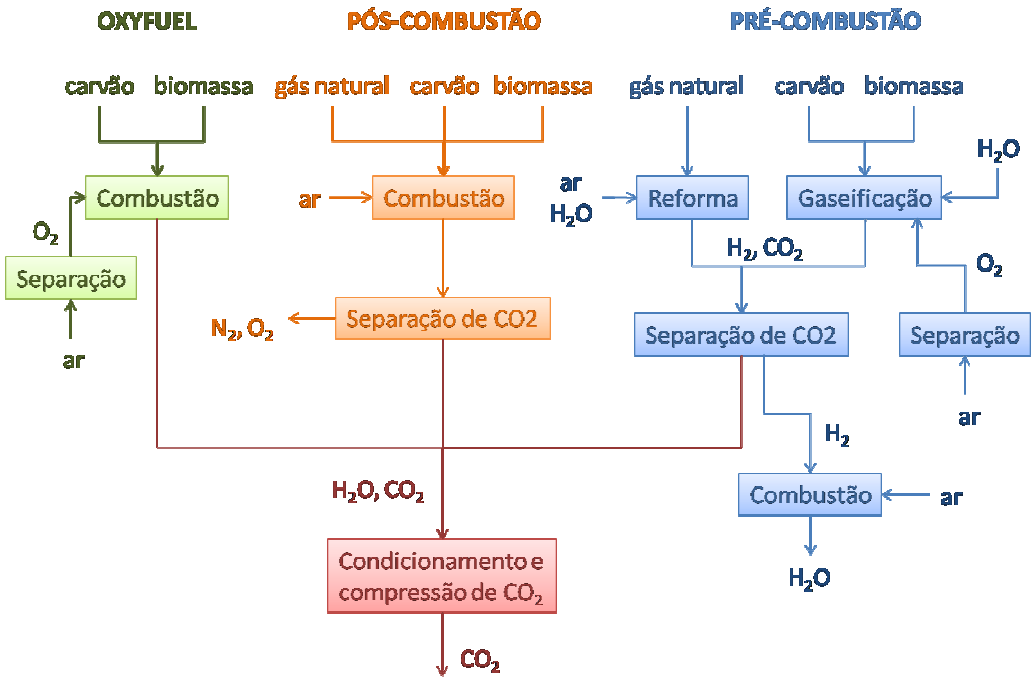

Figura 12 – Rotas de processos de combustão associados à captura de CO_2.

Adaptado de Medeiros *et al.*, 2008.

Mofarahi *et al.* (2008) apontam as tecnologias que podem ser empregadas para a captura de CO_2 de correntes de processo: adsorção, separação criogênica, separação por membranas, absorção física e absorção química.

A adsorção baseia-se na atração entre componentes do gás e sítios ativos no adsorvente sólido. As tecnologias *pressure swing adsorption* (PSA), *temperature swing adsorption* (TSA) e *vacuum swing adsorption* (VSA) podem ser utilizadas na produção industrial de hidrogênio e oxigênio, e para a separação de CO_2 do gás natural. De acordo com Mofarahi *et al.* (2008), no estado atual da tecnologia, esta não é considerada uma opção atrativa para a separação CO_2

de gases de combustão em larga escala, uma vez que a seletividade dos adsorventes disponíveis é baixa. Chou e Chen (2004) reportam testes laboratorias da tecnologia VSA para a captura de CO_2 de uma corrente de gás de combustão (20% CO_2, 80%N_2), utilizando zeólitas 13X. A recuperação de CO_2 varia entre 60 e 70%, dependendo das condições de processo.

A separação criogênica se dá pela liquefação do CO_2, a temperatura baixa e pressão elevada, por vezes seguida de destilação (quando há demanda de CO_2 de alta pureza). Essa tecnologia é empregada para a purificação de correntes com alto teor de CO_2 (>50%). Embora a separação criogênica não seja atrativa como uma tecnologia a ser empregada isoladamente, ela pode ser útil para a purificação final de correntes de CO_2 (MOFARAHI *et al.*, 2008). Portanto, a separação criogênica não é recomendada para tratamento de gás natural ou gases de combustão. Faz-se uma ressalva para a possibilidade de emprego de separação criogênica do CO_2 resultante de processos de oxicombustão, cujas correntes apresentam alto teor deste gás.

A absorção física é aplicável a gases com alta pressão parcial de CO_2 e requer que o gás esteja sob alta pressão, com baixa concentração de inertes. Portanto, esta não é uma tecnologia atrativa para o tratamento de gases de combustão advindos de processos convencionais (MOFARAHI *et al.*, 2008). A tecnologia vem sendo considerada como a melhor opção nos processos de cogeração IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*). Dentre os solventes comumente utilizados estão o Purisol e o Selexol (BHIDE *et al*., 1998).

A absorção química e a separação por membranas serão discutidas em detalhes nos itens 3.3 e 3.4, a seguir.

3.3. Absorção química de CO_2

O processo mais empregado para separar CO_2 de gases de combustão é a absorção química, na qual o CO_2 reage com um solvente líquido, sendo portanto mais facilmente carreado pelo mesmo. Este processo é empregado tanto a pressão alta quanto baixa, mas sempre em casos em que a pressão parcial do CO_2 é baixa (BAILEY e FERON, 2005). A absorção química é considerada a melhor tecnologia para tratar gases de termoelétricas (MOFARAHI *et al.*, 2008).

A absorção química beneficia-se da acidez do CO_2, que é levado a reagir reversivelmente com epécies diluentes básicas, dentre as quais destacam-se as soluções aquosas de

etanolaminas: MEA (monoetanolamina), DEA (dietanolamina), MDEA (metil-dietanolamina), etc. As aminas são o solvente mais comumente utilizado para a remoção de CO_2 tanto de efluentes industriais quanto de gás natural (ARCIS *et al.*, 2009).

O processo de absorção, conforme representado na Figura 13, compreende as etapas de absorção e regeneração de solvente. A absorção se dá em colunas de recheio ou de pratos, nas quais a corrente a ser tratada entra em contato com o solvente, em contracorrente. Após a absorção, a solução líquida, rica em CO_2, deixa a absorvedora pelo fundo, e é enviada à coluna de regeneração. Nesta segunda coluna, ocorre a regeneração do solvente por esgotamento do CO_2 via aquecimento e redução de pressão. O CO_2 deixa o regenerador pelo topo, enquanto a solução absorvente é recuperada pelo fundo e então bombeada de volta à etapa de absorção.

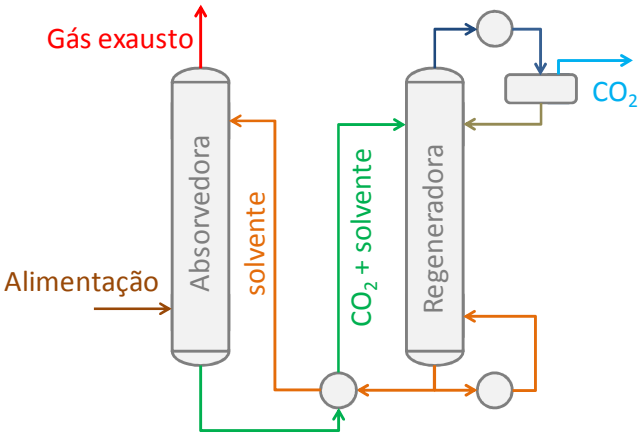

Figura 13 – Fluxograma simplificado do processo de captura de CO_2 por absorção química.

Adaptado de: BAILEY e FERON, 2005.

As reações de absorção de CO_2 por aminas primárias ou secundárias se dão através do mecanismo de formação de *zwitterions*, conforme as equações (LITTEL *et al.*, 1992):

$$CO_2 + R_2NH = R_2NH^+COO^-$$

$$R_2NH^+COO^- + B = R_2NCOO^- + BH^+$$

onde B representa um composto básico.

A Tabela 3 traz informações sobre projetos industriais de captura de CO_2. As tecnologias comercializadas são descritas por Bailey e Feron (2005):

i. *Kerr-McGee/ABB Lummus Crest* – utiliza solução aquosa de MEA (15 a 20%). A capacidade máxima instalada é de 800 t/dia de CO_2;

ii. *Fluor Daniel® ECONAMINE™* – também baseado em soluções aquosas de MEA (30%), foi projetado para a purificação de correntes que contêm oxigênio e é empregado nas indústrias de bebidas carbonatadas e na produção de uréia. A capacidade máxima instalada é de 320 t/dia de CO_2;

iii. *Kansai Electric Power Co./Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. (MHI)* – o processo é baseado na utilização de aminas com impedimento histérico, acarretando reduções na demanda de energia na etapa de regeneração do solvente, bem como das perdas por evaporação e degradação das aminas, sem o uso de inibidores ou aditivos.

Tabela 3 – Projetos industriais de Captura de CO_2 por absorção com aminas

Projeto	Local	Tecnologia	Solvente	CO_2 capturado	Descrição
Usina elétrica Shady Point	Oklahoma, EUA	ABB Lummus	MEA	200 t/d	Geração de eletricidade e produção de CO2 de grau alimentício
Usina elétrica Warrior Run	Maryland, EUA	ABB Lummus	MEA	N.D.	Geração de eletricidade e produção de CO2 de grau alimentício
Unidade de co-geração Bellingham	Massachussets, EUA	ECONAMINE	MEA (30%)	350 t/d	Geração de eletricidade e produção de CO2 de grau alimentício
Planta de produção de metanol Prosint	Rio de Janeiro, Brasil	ECONAMINE	MEA (30%)	90 t/d	Geração de eletricidade, caprtura e seqüestro geológico de CO2
ZeroGen	Austrália	MHI	N.D.	N.D.	Geração de eletricidade e produção de CO2 de grau alimentício
Indústria Química Sumitomo	Chiba, Japão	ECONAMINE	MEA (30%)	150 t/d	Geração de eletricidade e produção de CO2 de grau alimentício
Companhia de fertilizantes The Indo Gulf	Uttar Pradesh, Índia	ECONAMINE	MEA (30%)	150 t/d	Produção de fertilizantes e utilização de CO2 na produção de uréia
Luzhou Natural Gas Chemicals	Luzhou, China	ECONAMINE	MEA (30%)	160 t/d	Produção de uréia e amônia (utilização de CO2 na produção de uréia)
Companhia de fertilizantes Petrronas	Malásia, Malásia	MHI	KS-1	160t/d	Produção de uréia e amônia (utilização de CO2 na produção de uréia)

Elaborado a partir de dados do site do Programa IEA GHG. Acesso em 01 de junho de 2009

A captura por absorção com aminas também pode ser empregada em sistemas *offshore*. No campo de Spleiner, na Noruega, há uma unidade de captura de CO_2 via absorção com aminas, para purificação do gás natural produzido, que tem seu teor de CO_2 reduzido de 9% para 2,5% (HANSEN *et al.*, 2005). Naquele campo, a plataforma de produção é fixa. No entanto, a tecnologia também pode ser empregada em plataformas flutuantes.

Hetland *et al.* (2009) descrevem uma termoelétrica com capacidade de 450 MW, operando em ciclo combinado, alimentada por gás natural e equipada com uma unidade de captura de CO_2 por absorção em aminas (solução de MEA, 30% m/m). Esta termoelétrica é uma unidade *offshore*, construída sobre uma plataforma cilíndrica Sevan, projetada para suprir energia para outras unidades *offshore* ao seu redor. O CO_2 capturado é condicionado em

unidades de compressão (compressores e bombas), de modo a atingir as especificações necessárias à injeção para seqüestro geológico.

Os autores concluem que a dimensão da planta de absorção não representa uma limitação para o projeto da plataforma. O peso da unidade de captura, estimado em 1000 toneladas, não afeta a flutuabilidade de modo significativo, gerando um calado adicional de 16 cm. Além disso, o sistema de lastro limita as inclinações das colunas a cerca de 1°, num movimento com freqüência de 0,05 Hz, o que dificilmente afeta seu funcionamento (HETLAND *et al.*, 2009).

3.4. Separação de CO_2 por membranas

Processos de separação por membranas são utilizados para a remoção do CO_2 do gás natural, sob alta pressão e em casos de alta concentração de deste gás. Em gases de combustão, a baixa pressão parcial do CO_2 acarreta uma força motriz insuficiente para esse tipo de operação. Assim, o gás demanda compressão prévia (a no mínimo 10 bar), o que traz uma penalização energética para o processo, tornando-o muitas vezes não competitivo frente à absorção química (IPCC, 2007).

O processo de separação por membranas baseia-se nas diferenças físicas e químicas entre as moléculas que compõem o gás a ser tratado. Devido a essas diferenças, algumas moléculas permeiam as membranas mais rapidamente do que outras; assim, podem-se entender as membranas como barreiras permeo-seletivas entre duas fases (Figura 14).

O modelo normalmente utilizado para descrever a permeação de gases em membranas é o da solução-difusão. Este modelo admite que as moléculas se dissolvem no material da membrana e então se difundem através da mesma, graças a um gradiente de concentração. Assim, o mecanismo assume que o transporte através da membrana é uma função da velocidade de difusão (difusividade) e da solubilidade da molécula no material da membrana (Clancy, 1996).

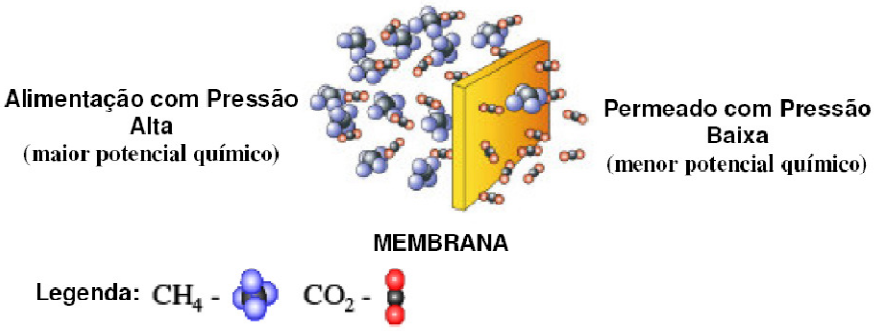

Figura 14 – Membrana permeo-seletiva para separação entre CO_2 e CH_4

Fonte: Macedo e Nakao, 2008.

No caso de separação de misturas gasosas, é apropriado que se descreva a força motriz de permeação em termos de diferenças de fugacidade, devido ao comportamento não ideal da mistura. Segundo Wind *et al.* (2004), para filmes densos, a permeabilidade (P_i, [barrers]) é definida como o fluxo (n_i, [$Scm^3 \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$]) normalizado pela força motriz de fugacidade trans-membrana do componente i (Δf_i, cmHg) e pela espessura da membrana (l, [cm]):

$$P_i = n_i \frac{l}{\Delta f_i} \qquad \text{Equação 21}$$

O fator de separação (α_{ij}), ou seletividade, é definido a partir das frações molares dos componentes na alimentação (x) e na corrente de permeado (y):

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i}{y_j}\frac{x_j}{x_i} \qquad \text{Equação 22}$$

O material normalmente utilizado para a fabricação de membranas para a purificação de gás natural (remoção de CO_2, H_2O e H_2S) é o acetato de celulose. Quando operando com pressão zero de permeado, as membranas densas de acetato de celulose apresentam seletividade CO_2/CH_4 de aproximadamente 30. No entanto, a seletividade CO_2/CH_4 dessas membranas, nas condições operacionais típicas, fica entre 12 e 15. Esta queda se deve principalmente à plastificação das membranas por CO_2 e hidrocarbonetos pesados. (WIND *et al.*, 2004).

Membranas de poliimidas apresentam excelente seletividade CO_2/CH_4 e propriedades mecânicas que possibilitam suportar alimentação de gás natural a alta pressão. Mas esse material também é suscetível à plastificação, o que diminui seu desempenho, impactando negativamente nos custos (perda de CH_4) e na confiabilidade do processo (WIND *et al.*, 2004).

Uma das razões que levou as membranas de acetato de celulose a ganharem espaço no mercado foi a sua resistência a contaminantes encontrados no GN. Mesmo na presença de benzeno, tolueno e xilenos, as membranas de acetato de celulose mantêm a seletividade CO_2/CH_4 praticamente constante. Para explicar esse fato, é preciso recorrer ao modelo de solução-difusão. No caso das membranas de poliimida, a difusividade (que depende da estrutura da cadeia polimérica) é o fator de maior relevância, enquanto nas de acetato a solubilidade domina (WHITE *et al.*, 1995).

O processo de separação por membranas tem como desvantagens a necessidade de alta pressão na alimentação e o fato de produzir CO_2 de baixa pureza. As membranas Separex, comercializadas pela UOP, por exemplo, demandam que a carga esteja a, no mínimo, 2750 kPa (MOFARAHI *et al.*, 2008).

Os dois principais tipos de elementos de membranas são os de fibra oca (*hollow fiber*) e os de folha espiralada (*spiral-wound*). Nos elementos de fibra oca, as fibras (tubos de diâmetro menor que 1mm) de membrana são associadas em feixes, e têm suas saídas conectadas a um tubo de coleta de permeado. O elemento formado é colocado no interior de um casco, compondo um módulo como os mostrados na Figura 15.

Nos elementos de folhas espiraladas, as folhas de membrana formam envelopes cuja extremidade livre é conectada a um tubo de coleta de permeado. O elemento formado, representado na Figura 16, é colocado no interior de um casco, compondo um módulo.

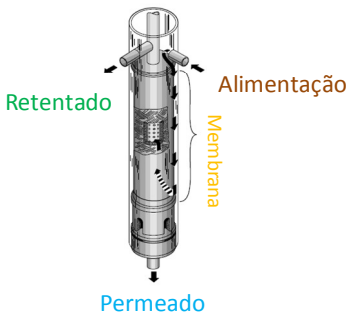

Figura 15 – Módulo de membrana com elemento do tipo fibra-oca

Adaptado de Dortmund e Doshi, 1999.

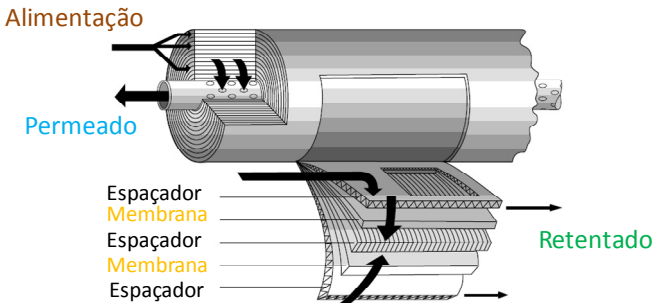

Figura 16 – Elemento de membrana do tipo espiral

Adaptado de Dortmund e Doshi, 1999.

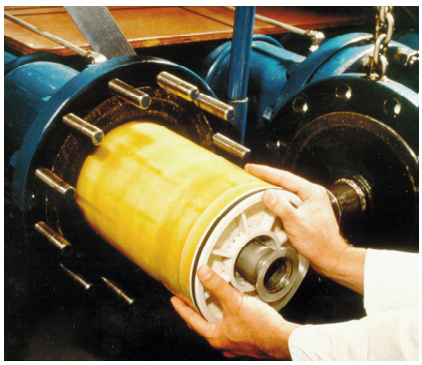

Figura 17 – Montagem de um módulo de membrana

Fonte: UOP, 1999.

A carga é alimentada ao casco do módulo, e o gás permeia seletivamente pela membrana. Os gases com maior permeância (normalmente CO_2, H_2S, H_2O) escoam pelo interior das fibras – no caso de elemento de fibra-oca; ou dos envelopes – no caso de elemento espiral, até o tubo coletor de permeado. Já os gases de baixa permeância (N_2, CH_4, C_{2+}) fluem pelo casco até encontrar a saída de retentado.

Como as unidades de membranas são modulares, o grau de pureza exigido pelo processo pode ser atingido pelo emprego de mais de um estágio de separação. Para tanto, o permeado do primeiro estágio deve ser recomprimido, o que aumenta a demanda energética do processo. A operação de módulos de membrana em 1 ou 2 estágios encontra-se esquematizada na Figura 18.

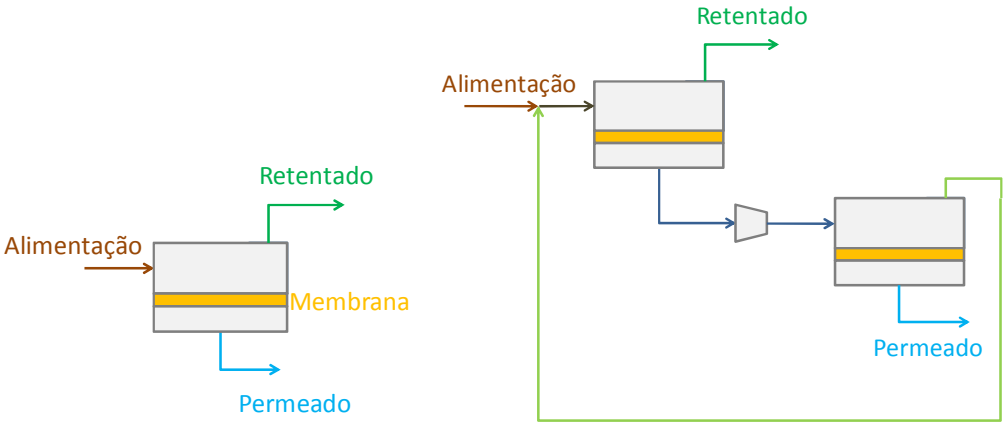

Figura 18 – Esquemas de módulos de membrana com operação em 1 ou 2 estágios

A aplicação mais viável do processo de separação de CO_2 por membranas é em unidades nas quais não há necessidade de um produto de pureza elevada. Como as unidades de membranas são compactas e modulares, podendo ser montadas em *skids*, e por serem relativamente leves, elas são indicadas para aplicações *offshore* (MOFAHARI *et al.*, 2009).

Figura 19 – *Skid* de membranas Cynara® utilizado em plataforma *offshore*

Fonte: NATCO, S. D.

3.5. Processos híbridos (permeação em membranas + absorção por aminas)

Decidir entre o emprego de membranas ou aminas não é simples. O processo ideal para a remoção de CO_2 depende tanto da localização do empreendimento quanto da finalidade que se deseja dar ao gás. Echt (2002) avalia as principais questões operacionais e de custos de capital envolvendo processos de absorção por aminas e permeação em membranas para o tratamento de gás natural, conforme a Tabela 4.

No processo de absorção por aminas, as perdas de hidrocarbonetos são limitadas a, tipicamente, 1% do gás. Já em processos utilizando membranas, dependendo das condições operacionais, essas perdas podem estar entre 2% a 10% do gás. Em processos de membranas com dois estágios, as perdas são reduzidas para 2% a 5% (ECHT, 2002).

Outro ponto relevante é a permeabilidade do H_2S, normalmente bastante próxima à do CO_2. Para cargas com apenas traços de H_2S, o permeado atinge a especificação de *pipeline* (4ppm$_v$). Por outro lado, quando a concentração da carga é de 100 ppm$_v$ ou mais, o gás permeado tem entre 10 e 30 ppm$_v$ de H_2S (dependendo do teor de CO_2 na carga e da pureza de CO_2 requerida). Portanto, quando o teor de H2S na carga é alto, a absorção por aminas é necessária para que a especificação do gás seja atingida (ECHT, 2002).

Tabela 4 – Comparação entre aminas e membranas

	Aminas	Membranas
Questões operacionais		
Nível de familiaridade dos usuários	tecnologia familiar	tecnologia relativamente nova
Perdas de hidrocarbonetos	baixas	dependem das condições operacionais
Atende à especificação de teor de CO_2?	sim	não (os custos para reduzir a <2% são altos)
Atende à especificação de teor de H_2S?	sim	às vezes
Consumo de energia	moderado a alto	baixo, a menos que se use compressão
Custo operacional	moderado	baixo a moderado
Custo de manutenção	baixo a moderado	baixo, a menos que se use compressão
Facilidade de operação	complexa	simples
Impacto ambiental	moderado	baixo
Presença de água	gás saturado	gás desidratado
Custos de capital		
Tempo de entrega	longo	curto (estrutura modular)
Tempo de instalação	longo	curto (equipamentos em *skids*)
Custos de pré-tratamento	baixos	baixos a moderados
Compressão (reciclo)	não utilizada	depende das condições operacionais

Adaptado de Echt, 2002

No que diz respeito à operação, as membranas são unidades mais simples, com menos operações unitárias. De um modo geral, portanto, menos operadores e técnicos de manutenção são necessários para operar unidades de membranas, quando comparadas às de absorção por aminas. O custo de operação de sistemas de membranas é impactado diretamente pelo tempo de vida das mesmas, que por sua vez depende da natureza e do teor

de contaminantes presentes no gás a ser tratado. Comparando o gasto intermitente de reposição de elementos de membranas ao de alimentação contínua de *make-up* de solvente, o sistema de membranas é provavelmente mais econômico do que o de absorção. No caso de sistemas de membranas em um único estágio, os custos de manutenção são certamente menores (ECHT, 2002).

O *footprint* requerido por unidades de membranas é consideravelmente menor, conforme a Figura 20, na qual a unidade de membranas envolvida pelo retângulo amarelo substitui toda a unidade de absorção mostrada no restante da foto (DORTMUND e DOSHI, 1999). Em muitos casos, torna-se vantajoso trabalhar com sistemas híbridos, ou seja, associar os processos de absorção por aminas e permeação em membranas. Nestes processos, uma unidade de membranas (normalmente de 1 estágio) precede a unidade de absorção.

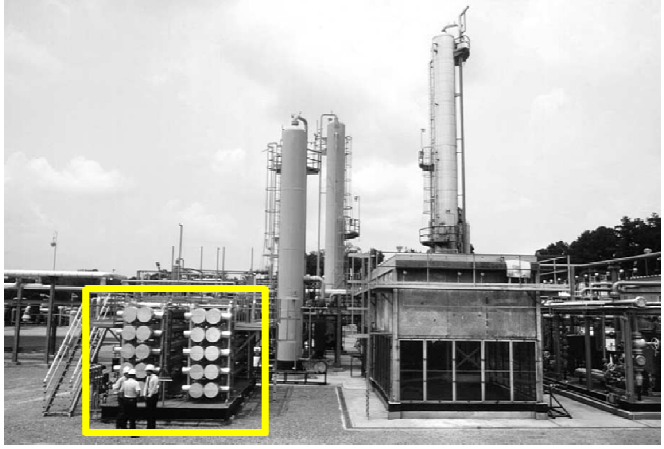

Figura 20 – Comparação de *footprint* requerido por unidades de membranas e absorção por aminas.

Fonte: Dortmund e Doshi, 1999.

Bhide *et al*. (1998) avaliam economicamente os processos de absorção por amina (DEA), separação por membrana e o processo híbrido. Os autores concluem que, quando o gás natural não contém H_2S, o tratamento mais econômico se dá pelo emprego de membranas. No entanto, quando o H_2S está presente, a opção mais econômica depende do cenário avaliado. Para 0,1% de H_2S e 15% de CO_2 na carga, o processo híbrido é o mais econômico, conforme o gráfico da Figura 21.

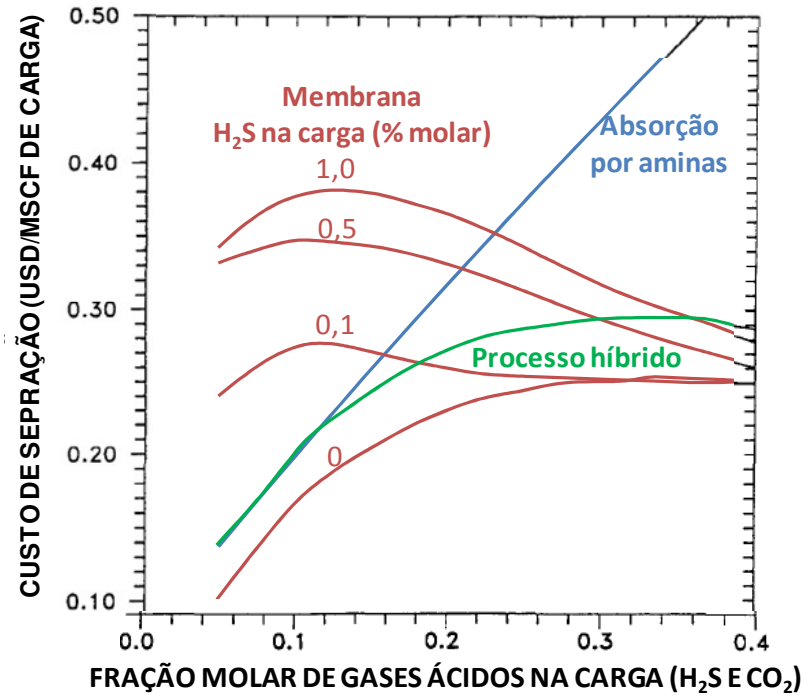

Figura 21 – Avaliação econômica do processo híbrido

Adaptado de Bhide *et al*. (1998)

Esta conclusão encontra ressonância em Echt (2002): uma vez que as membranas são bastante eficientes no processamento de correntes com alta pressão parcial de CO_2, os custos de capital e operação de sistemas híbridos são normalmente mais baixos nos sistemas híbridos do que nos de absorção. Além do teor de contaminantes no gás, influenciam o custo de separação: a vazão de alimentação de gás, a pressão de operação, o preço do metano, a permeabilidade e a seletividade da membrana (BHIDE et al. 1998).

Baker e Lokhandwala (2008) propõem um esquema para orientar a escolha da tecnologia de captura, com base no fluxo total de gás a ser tratado e no teor de CO_2. Para concentração e vazão altas, os processos híbridos são considerados vantajosos, conforme a Figura 22.

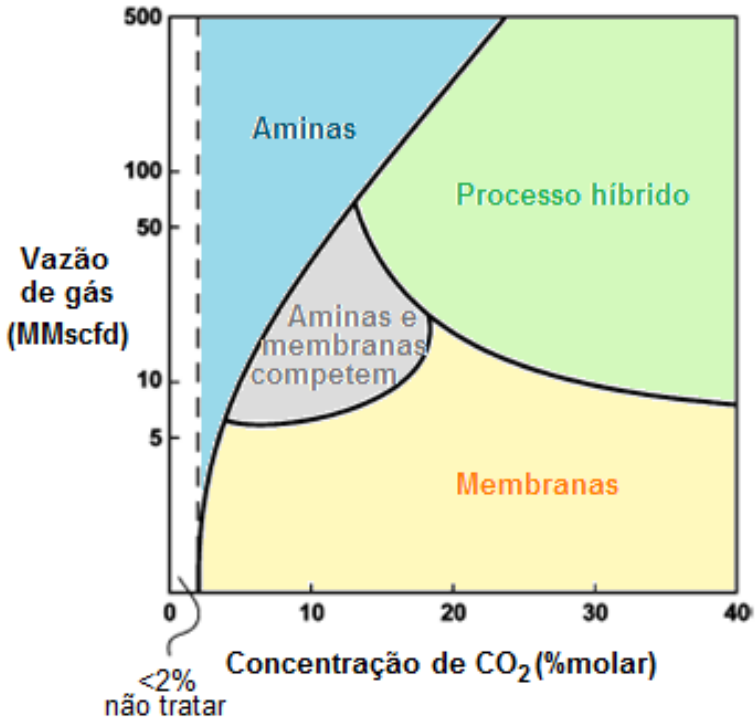

Figura 22 – Esquema-guia para a escolha do sistema de captura de CO_2

Adaptado de: Baker e Lokhandwala, 2008

No entanto, como os próprios autores alertam, o gráfico proposto deve servir apenas de guia, mas questões específicas da aplicação podem levar a resultados bastante divergentes. Assim, no caso de plataformas *offshore*, mesmo com alta vazão de gás a tratar e alta concentração de CO_2, a idéia de utilizar um sistema híbrido deve ser descartada, pois aumenta o *footprint* requerido.

Ao combinarem-se as tecnologias para o tratamento de gases com alta pressão parcial de CO_2, as membranas devem fazer a primeira separação, reduzindo o teor de CO_2 no gás. Em seguida, o sistema de absorção é utilizado para garantir o atendimento às especificações finais (Echt, 2002). A Tabela 5 mostra uma comparação entre sistemas híbridos e simples para a captura de CO_2.

Quando sistemas híbridos são utilizados para a purificação de gás natural, a variável a ser cuidadosamente controlada é a quantidade de metano perdida no permeado. Quanto maior esta perda, maior a carga térmica requerida no refervedor da coluna de regeneração de solvente. Para controlar as perdas, pode-se adicionar um segundo estágio de operação à unidade de membranas, mas isso acarreta emprego de mais compressão (Echt, 2002).

Tabela 5 – Comparação entre as tecnologias de captura

	Aminas	Membranas	Híbrido vs. Aminas	Híbrido vs. Membranas
Questões operacionais				
Perdas de hidrocarbonetos	baixas	dependem das condições operacionais	Aumentam	Leve aumento
Atende à especificação de teor de CO_2?	sim	não (os custos para reduzir a <2% são altos)	não muda	sim
Atende à especificação de teor de H_2S?	sim	às vezes	não muda	sim
Consumo de energia	moderado a alto	baixo, a menos que se use compressão	mais baixo	mais alto
Custo operacional	moderado	baixo a moderado	mais baixo	mais alto
Custo de manutenção	baixo a moderado	baixo, a menos que se use compressão	ligeiramente mais alto	mais alto
Facilidade de operação	complexa	simples	ligeiramente mais complexa	mais complexa
Presença de água	gás saturado	gás desidratado	gás saturado	gás saturado
Custos de capital				
Compressão (reciclo)	não utilizada	depende das condições operacionais	não utilizada	elimina a necessidade de compressão

Adaptado de Echt, 2002

Echt (2002) cita como exemplo de aplicação industrial de processo híbrido uma planta que compreende uma unidade de membranas com 2 estágios, seguida por uma unidade de absorção por aminas. A planta recebe 32 MMscfd de gás natural, com teor de CO_2 21%. Desse total, 18 MMscfd são enviados à unidade de membranas, e têm o teor de CO_2 reduzido para menos de 5%. O retentado é então misturado aos 14 MMscfd que não foram tratados, de modo que a composição resultante em CO_2 é de 13%. Este gás é então alimentado à unidade de absorção por aminas, que o condiciona às especificações de mercado (CO_2 <2%). Esse processo é representado na Figura 23.

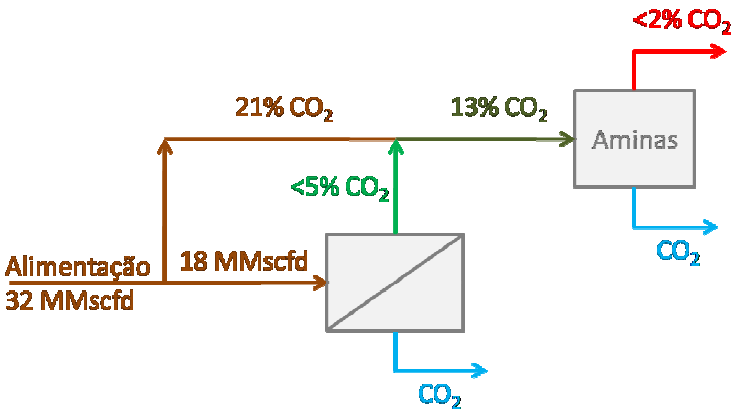

Figura 23 – Exemplo de sistema híbrido para tratamento de gás natural

Adaptado de: Echt, 2002

3.6. Simulação do processo de captura de CO_2

O processo de captura de CO_2 selecionado para a simulação em ambiente UNISIM DESIGN foi o de absorção por aminas. Este processo, além de ser o mais empregado industrialmente, requer apenas equipamentos tradicionais da indústria química, cujos modelos estão presentes em simuladores de processos comerciais, em especial o UNISIM DESIGN. Unidades de membranas, por outro lado, são equipamentos relativamente novos, estando disponíveis em apenas alguns simuladores, como o Pro/II (*Simulation Sciences Inc.*).

Captura de CO_2 de gases de combustão – o caso das indústrias

O processo de captura foi concebido para tratar 1365 kgmol/h (0,73 MMSm³/d) de gás de combustão, com a composição apresentadas na Tabela 6. Esses valores são os mesmos utilizados por Mofarahi *et al.* (2008). Uma vez que a maior parte dos processos industriais utiliza uma solução de MEA 30%[7], este solvente foi selecionado para a simulação.

Tabela 6 – Composição do gás de combustão

componente	N_2	O_2	CO_2	H_2O
%vol	73,28	17,00	2,44	7,28
kgmol/h	1000,42	232,08	33,31	99,36

A pressão na absorvedora é ligeiramente superior à atmosférica, enquanto a pressão na regeneradora é de 1 atm. A vazão de alimentação de solvente, 900 kgmol/h, foi especificada de modo a maximizar a recuperação de CO_2. A coluna tem 8 estágios de separação, que garantem que uma corrente de topo com apenas 0,9% molar de CO_2. A perda de MEA nesta corrente (7 kg/h) é compensada pela introdução de uma corrente de *make-up*.

A corrente de fundo da absorvedora, uma solução aquosa de MEA com 7% de CO_2 (em massa), é encaminhada a um trocador de integração energética, no qual é aquecida a 90°C e então alimentada à coluna regeneradora. Esta coluna, com 25 estágios, tem um condensador

[7] Devido a limitações no pacote termodinâmico "Amine Pkg", do UNISIM DESIGN, que utiliza o modelo de Kent-Eisenberg para o cálculo de soluções de aminas, a concentração mássica de MEA foi especificada em 29%.

de refluxo total (razão de refluxo =10) e um condensador com carga térmica de 7 MW. Esta configuração garante a recuperação de 96,7% do CO_2 na corrente de topo. A corrente de fundo da regeneradora, após troca térmica, é recirculada para o topo da absorvedora. O processo está esquematizado na Figura 24, a seguir.

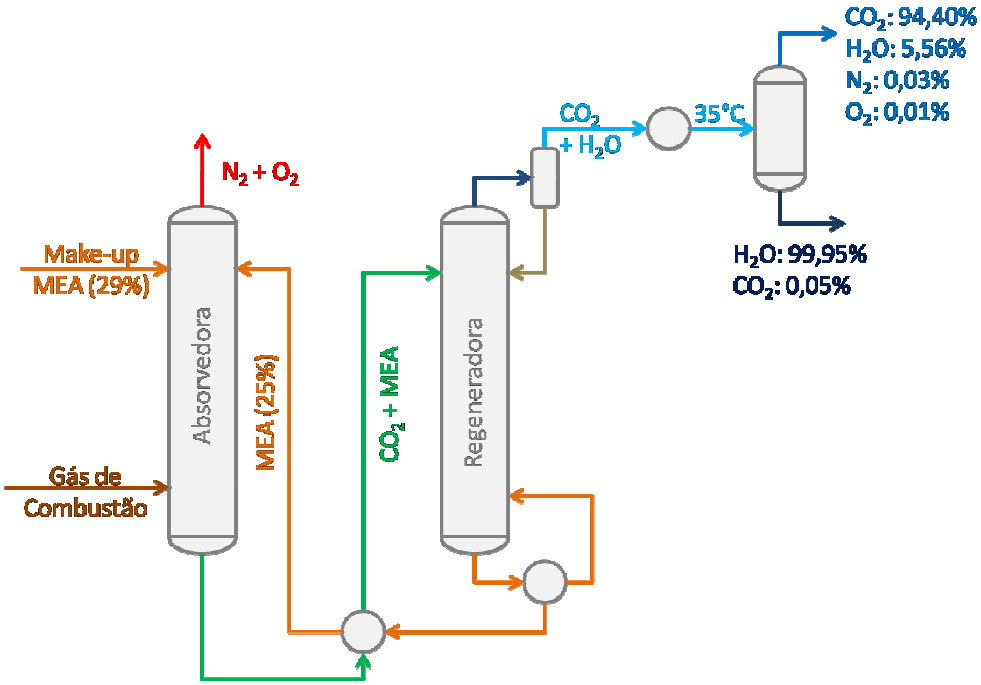

Figura 24 – Simulação da absorção de CO_2 de gás de combustão por aminas

Captura de CO_2 de gás natural – o caso das plataformas de exploração

Hansen *et al.* (2005) descrevem a planta captura de CO_2 da plataforma Sleipner. Com base na quantidade média de CO_2 injetada pela Statoil, e sabendo que o teor de CO_2 no gás natural que chega á plataforma é de 9%, estima-se uma vazão de gás natural a ser tratado por captura é de 12,7 MMSm³/d. Esta vazão é 17,3 vezes maior do que a vazão de gás de combustão considerada na simulação anterior.

Outra considerável diferença entre os dois processos simulados está na composição do gás. Na plataforma Sleipner, a unidade de captura é precedida por uma unidade de separação e estabilização, na qual se espera que os componentes pesados sejam separados. A partir desta consideração, e utilizando o gás de Marlim (CONPET) como base, estimou-se a composição do gás natural a ser tratado conforme o informado na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição e vazão do gás natural simulado

	CO_2	N_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
fração molar	9,1%	0,3%	80,8%	5,8%	4,1%
vazão molar (kgmol/h)	1009,2	32,2	9007,1	647,3	454,3

Hansen *et al*. (2005) reportam ainda que a absorvedora opera a 105 bar, e utiliza MDEA a uma concentração não informada. Após estas colunas, a solução aquosa rica em CO_2 passa por uma turbina hidráulica, que reduz a pressão do fluido para 15 bar. O gás formado na turbina é recuperado em um tambor de *flash* (MP Flash) e segue para uma unidade de recompressão de gás natural. A fase líquida é aquecida e alimentada a um segundo tambor de *flash*, a 1 bar, na qual há nova recuperação de gás, desta vez encaminhado ao sistema de injeção. O líquido que deixa o segundo tambor de *flash* é então enviado à regeneradora. O CO_2 capturado segue para a unidade de injeção e a amina é recirculada às absorvedoras.

A Figura 25 mostra o sistema de absorção de CO_2 simulado. Adotou-se a concentração de 30% para a solução de MDEA. A coluna absorvedora tem 30 estágios de separação, o que garante que o gás natural (GN), recuperado pelo topo, tenha apenas 2,23% de CO_2. O gás recuperado no primeiro *flash* (a 15 bar) tem vazão desprezível e não altera a composição final do GN.

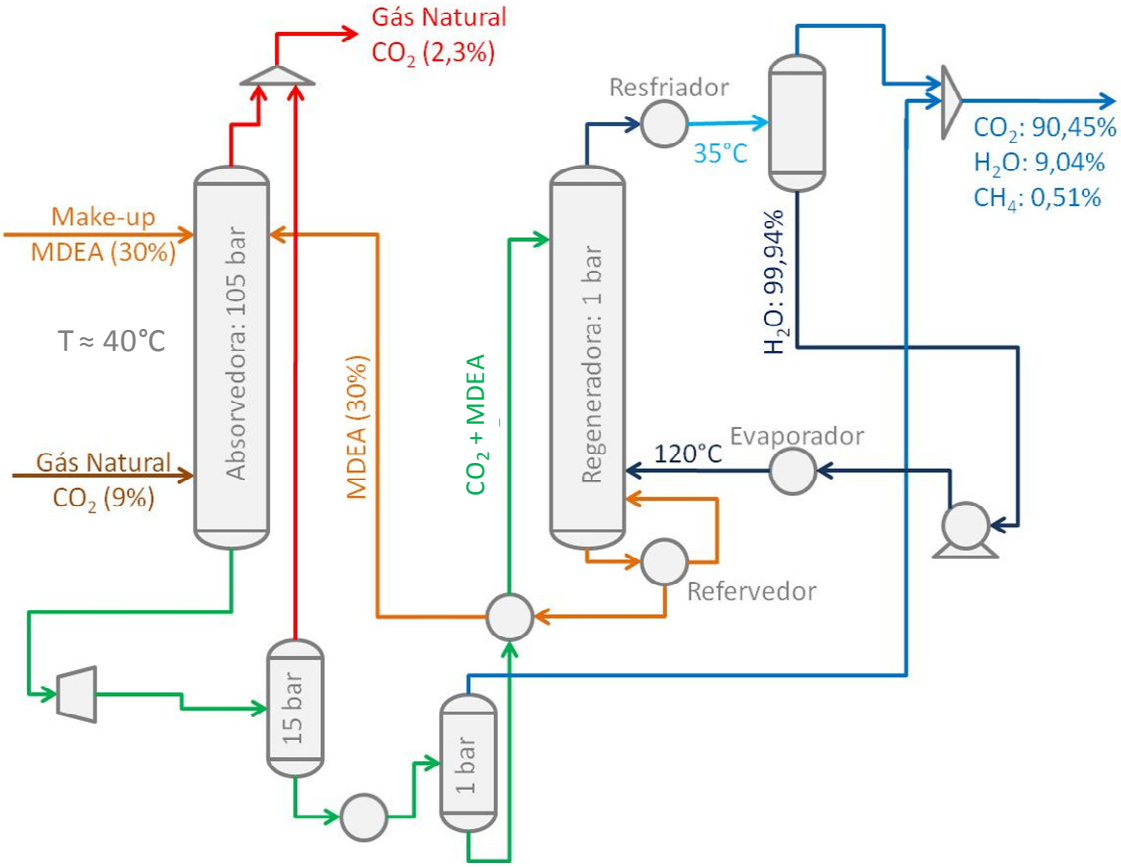

Figura 25 – Simulação da absorção de CO_2 de gás natural por aminas

A temperatura do segundo *flash* foi especificada em 60°C, condição na qual o gás recuperado tem 80% de CO_2, 18% de H_2O e 2% de CH_4. A fase líquida, após ser aquecida a 90°C pela corrente de reciclo de MDEA, é alimentada ao topo da regeneradora. Esta coluna de esgotamento tem 10 estágios de separação. No 10° estágio, é alimentada uma corrente de vapor, a 120°C, que facilita a regeneração da amina.

A corrente de topo da coluna de esgotamento contém basicamente água e CO_2. Após resfriamento, a água é separada em um vaso de *knock-out*, de onde segue para um evaporador no qual é gerado o vapor que alimenta a regeneradora. A corrente final de CO_2 é composta pela mistura entre o gás separado no *knock-out* e aquele recuperado no segundo *flash* (1 bar).

As perdas de amina e água nas correntes de GN e CO_2 fazem com que seja necessária uma corrente de *make-up* de solução de MDEA. Como o sistema foi dimensionado de forma a reduzir estas perdas, a vazão da corrente de *make-up* (30% MDEA) é de apenas 10,7 kg/h.

Avaliação econômica dos processos de Captura de CO_2 simulados

O gráfico da Figura 21, adaptado de Bhide *et al*. (1998) traz informações sobre o custo do processo de captura de CO_2 utilizando absorção por aminas. Para o gás de combustão simulado, cujo teor de CO_2 é de 2,44%, o custo reportado é de USD 0,10/MSCF. Já para o gás natural, com teor de CO_2 de 9%, esse custo sobe para USD 0,18/MSCF.

A partir das vazões de entrada de gás nos processos, é possível calcular, portanto, o custo operacional para cada caso. Para o gás de combustão, com vazão de 0,73 MMSm³/d, esse custo é de 941 mil dólares anuais. O processo em questão garante a não-emissão de 9190 t de CO_2/ano. Ou seja, são gastos na captura USD 102/t de CO_2 evitado.

Já para o gás natural, com vazão de 12,7 MMSm³/d, o custo de captura é de 29,5 milhões de dólares anuais. Como são evitadas 299,8 mil toneladas de CO_2, o custo da não-emissão é de 98 dólares/t de CO_2 capturado.

Ressalta-se que tais valores estão bastante além da faixa de 10 a 60 dólares/t, estimada por Thambimuthu *et al*. (2005) como o custo dos sistemas de captura e compressão de CO_2.

4. Condicionamento, Transporte e Injeção

Após o processo de captura, o CO_2 deve ser transportado até uma planta de destinação, seja para injeção ou reuso (químico ou bioquímico). Aspelund e Jordal (2007) tratam dos processos de condicionamento que fazem a interface entre a captura e o transporte, a saber: remoção de água e de voláteis, seguida de compressão (no caso de transporte por *pipelines*) ou liquefação (para transporte em navios). Esta dissertação contempla apenas a opção de transporte por *pipelines* que, por terem a função específica de transportar dióxido de carbono, são denominados carbodutos.

A pressão de operação dos carbodutos encontra-se na faixa entre 80 e 150 bar, para que o CO_2 seja levado a uma condição supercrítica. A pressão no ponto inicial do carboduto deve ser alta o suficiente para que, mesmo com as perdas de pressão (por atrito e estática) ao longo da linha de transmissão, o fluido atinja o final do carboduto ainda em estado supercrítico, de modo a evitar vaporização o que acarretaria escoamento bifásico em *slugflow* (ASPELUND e JORDAL, 2007). Além disso, de acordo com Romeo *et al*. (2009), a densidade do CO_2 em condições supercríticas, sob alta pressão, pode ser mais de 500 vezes superior à do gás em condições de baixa pressão (1,3 kg/m³ a 150°C e 1bar; 633 kg/m³ a 40°C e 100 bar). O estudo do comportamento termodinâmico do CO_2 é, portanto, de vital importância neste contexto.

Os processos de transporte de CO_2 por carbodutos têm tecnologia dominada há décadas. Nos Estados Unidos, nos últimos 35 anos, foram construídos quase 6000 km de carbodutos, responsáveis pelo transporte de aproximadamente 45 milhões de toneladas anuais de CO_2 (DOE, 2008).

A Figura 26 mostra o carboduto da companhia de exploração Anadarko, que conduz 7200 toneladas diárias de CO_2, capturadas na planta de processamento de gás de Shute Creek (sudoeste de Wyoming), até o campo de Salt Creek (norte de Wyoming). O CO_2 é então injetado, possibilitando a recuperação avançada (EOR) de 150 milhões de barris de petróleo (DOE, 2008).

Ao longo deste capítulo, são estudados o comportamento termodinâmico do CO_2 (item 4.1) e os processos de condicionamento (4.2), compressão (4.3), transporte em carbodutos (4.4) e (re)injeção (4.5).

Figura 26 – Carboduto da Anadarko
Fonte: DOE, 2008.

4.1. Comportamento Termodinâmico do CO_2

O comportamento termodinâmico do CO_2 é avaliado através de simulação, em ambiente UNISIM DESIGN. Para tanto, utiliza-se a equação de estado de Peng-Robinson que, de acordo com Medeiros *et al.* (2008), é capaz de representar o comportamento termodinâmico do fluido em questão.

A equação de Peng-Robinson pode ser descrita pela equação geral das cúbicas em termos da densidade como (MEDEIROS *et al.*, 2008):

$$P = \frac{RT\rho}{M-b\rho} - \frac{a\rho^2}{(M+\alpha b\rho)(M-\beta b\rho)} \qquad \text{Equação 23}$$

Onde a, b e M podem ser calculados a partir das regras de mistura:

$$b = \sum_{i=1}^{n} y_i b_i \qquad \text{Equação 24}$$

$$a = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} y_i y_j \sqrt{a_i T}\sqrt{a_j T}\left(1-k_{ij}\right) \qquad \text{Equação 25}$$

$$M = \sum_{i=1}^{n} y_i M_i \qquad \text{Equação 26}$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{Ci}}{P_{Ci}} \qquad \text{Equação 27}$$

$$a_i = \Omega_a \frac{(RT_{Ci})^2}{P_{Ci}}\left[1+\left(\xi_0+\xi_1\omega_i+\xi_2\omega_i^2\right)\left(1-\sqrt{\frac{T}{T_{Ci}}}\right)\right]^2 \qquad \text{Equação 28}$$

Tabela 8 – Parâmetros da Equação de Estado de Peng-Robinson

Parâmetro	Valor
$\boldsymbol{\alpha}$	$1+\sqrt{2}$
$\boldsymbol{\beta}$	$1-\sqrt{2}$
$\boldsymbol{\Omega_a}$	0,45724
$\boldsymbol{\Omega_b}$	0,07780
$\boldsymbol{\xi_0}$	0,37464
$\boldsymbol{\xi_1}$	1,54226
$\boldsymbol{\xi_2}$	-0,26992

Fonte: Medeiros *et al.*, 2008

Os parâmetros T_{Ci}, P_{Ci}, ω_i e M_i denotam, respectivamente, a temperatura crítica (K), a pressão crítica (bar), o fator acêntrico e a massa molar (kg/mol) do componente i da mistura. Finalmente, o parâmetro k_{ij} é o coeficiente de interação binária entre componentes.

Comportamento do CO_2 puro

A Tabela 9 resume os valores das propriedades do CO_2, conforme tabeladas no UNISIM DESIGN. A Figura 27 apresenta o diagrama de fases do CO_2, mostrando as regiões distintas onde ele pode existir como sólido, líquido, ou vapor. Separando estas regiões, há as linhas de coexistência de fases, ou linhas de equilíbrio. Os equilíbrios foram calculados utilizando o UNISIM DESIGN, a partir da equação cúbica de Peng-Robinson. A intersecção das linhas é denominada Ponto Triplo (PT), onde as três fases coexistem (a -56,6°C e 5,2 bar). O Ponto Crítico (PC) corresponde ao final da linha de equilíbrio líquido-vapor (30,95°C e 73,7 bar).

Tabela 9 – Propriedades do CO_2

Propriedade	Valor
$\mathbf{T_c}$ (°C)	30,95
$\mathbf{P_c}$ (bar)	73,7
M (g/mol)	44,01
$\boldsymbol{\omega}$	0,23894
NBP (°C)	-78,55
$\mathbf{V_c}$ (m³/kgmol)	0,0939

Submetido a pressão e temperatura superiores às críticas, o CO_2 encontra-se em estado supercrítico, no qual reúne características de líquido (como a elevada densidade) e de gás

(como a alta compressibilidade isotérmica). Segundo Medeiros *et al.* (2008), região supercrítica do CO_2 estende-se desde 73,7 até quase 10^4 bar, pressão a partir da qual pode haver formação de sólido.

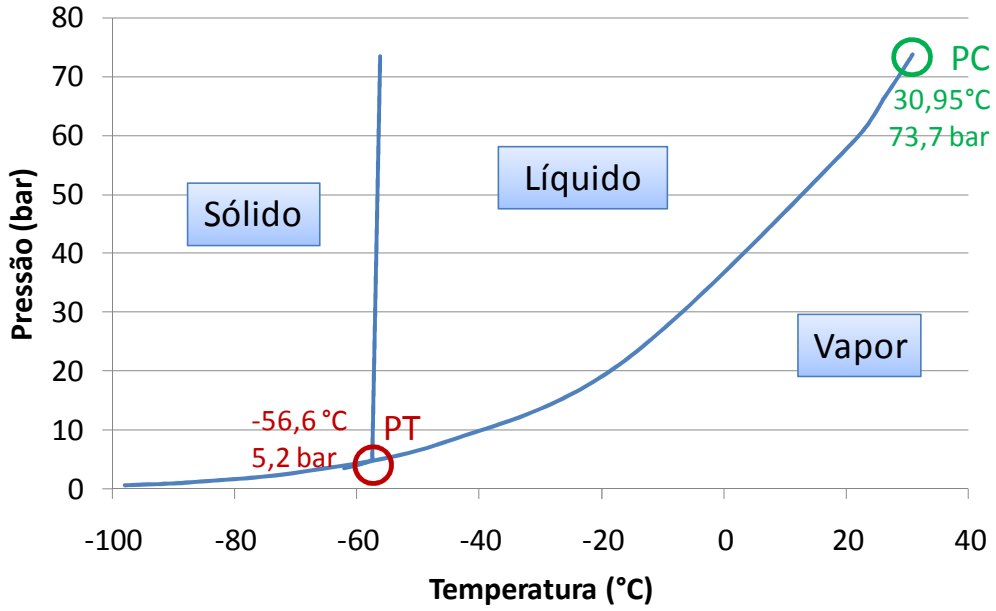

Figura 27 – Diagrama de Fases de CO_2 Puro

Os gráficos a seguir ilustram o comportamento do CO_2 em duas transições: na Figura 28, o fluido é aquecido isobaricamente de -20 a 40°C, sob pressões de 40 e 80 bar. Sob pressão de 40 bar, o CO_2 inicia o processo em estado líquido (alta densidade) e, à temperatura próxima de 5°C muda de fase para o estado vapor. Esta mudança de fase leva a uma queda brusca de densidade, de 908 para 115 kg/m³. Já sob pressão de 80 bar (acima, portanto, da pressão crítica), não há comportamento brusco. O fluido supercrítico, mesmo à temperatura ambiente (25°C), conserva-se a densidade superior a 700 kg/m³.

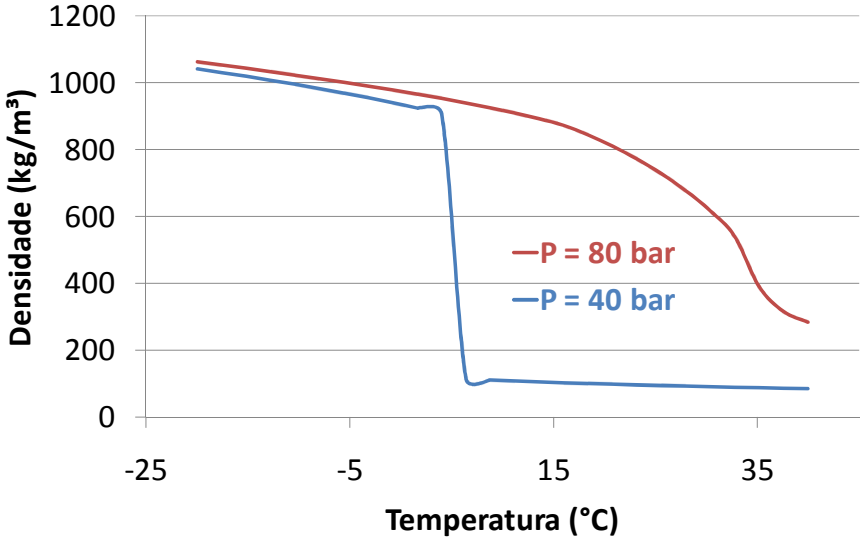

Figura 28 – Comportamento termodinâmico do CO_2 supercrítico: densidade

Na transição representada na Figura 29, o CO_2 é comprimido isotermicamente de 20 a 100 bar, a temperaturas de 20 e 40°C. A 20°C, o CO_2 inicia o processo em estado líquido (baixa viscosidade) e, sob pressão próxima de 57 bar muda de fase para o estado vapor. Esta mudança de fase leva a uma elevação brusca de viscosidade, de 0,02 para 0,07 cP. Já a temperatura de 40°C (acima, portanto, da temperatura crítica), não há comportamento brusco. O fluido supercrítico, mesmo sob 100 bar, mantém uma viscosidade moderada (0,045 cP).

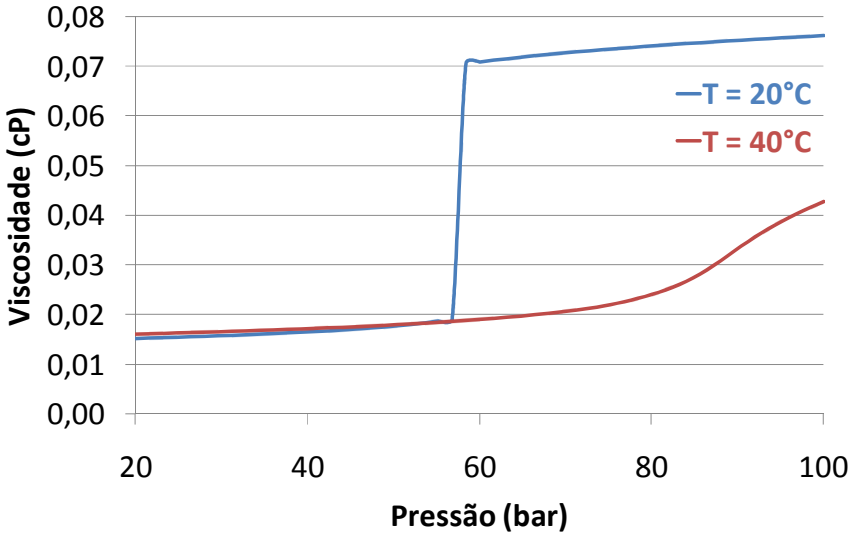

Figura 29 – Comportamento termodinâmico do CO_2 supercrítico: viscosidade

Comportamento de misturas contendo CO_2

Os gráficos apresentados anteriormente mostram o comportamento do CO_2 puro. No entanto, os produtos típicos dos processos de captura contêm teores apreciáveis de água e/ou metano (dependendo da carga e da tecnologia utilizada), impurezas que influenciam no comportamento termodinâmico da mistura.

Li e Yan (2009) avaliam o desempenho de equações cúbicas para a descrição do comportamento de misturas binárias de CO_2. Dentre as equações avaliadas pelos autores destacam-se: Soave-Redlich-Kwong (SRK, 1972), Peng-Robinson (PR, 1976) e Patel-Teja (PT, 1982). Dentre as misturas avaliadas, as de interesse nesta Dissertação são: CO_2/CH_4, CO_2/O_2, CO_2/H_2S, e CO_2/N_2. A partir de dados experimentais de equilíbrio, disponíveis na literatura, os autores calibram o valor do parâmetro k_{ij} para cada mistura/equação. Para a equação de Peng-Robinson, a Tabela 10 mostra os resultados obtidos pelos autores e os valores tabelados no UNISIM DESIGN para 4 misturas de interesse.

Tabela 10 – Parâmetros de interação binária (k_{ij}) calculados para a equação de Peng-Robinson

Mistura	Li e Yan (2004)	UNISIM DESIGN
CO_2/CH_4	0,100	0,100
CO_2/O_2	0,114	0,0975
CO_2/H_2S	0,099	0,100
CO_2/N_2	-0,007	-0,020

Li e Yan (2009) recomendam que PR seja utilizada para o cálculo das misturas CO_2/CH_4 e CO_2/H_2S, e que PT seja empregada para avaliar comportamento das misturas CO_2/O_2 e CO_2/N_2. No entanto, para as faixas operacionais e as composições de correntes avaliadas nesta Dissertação, justifica-se o emprego da equação de Peng-Robinson em todas as simulações envolvendo os processos de captura, transporte e injeção de CO_2.

Misturas CO_2/CH_4

O comportamento de misturas de CO_2 e metano pode ser avaliado através da Figura 30, que mostra envelopes de fases para misturas entre esses dois gases com teores de metano de 5%, 10% e 15%. Na medida em que o teor de metano aumenta, a região de equilíbrio L/V se amplia. As curvas de orvalho, para todas as composições estudadas, são praticamente

idênticas. No entanto, as curvas de bolha deslocam-se para a esquerda (menores temperaturas) com o aumento do teor de metano na mistura. Observa-se também o deslocamento do ponto crítico.

Analisar os envelopes de fases dos fluidos é de extrema valia para definir o caminho operacional ser tomado. Em compressores, por exemplo, deve-se garantir que o fluido esteja em seu estado vapor ou supercrítico. No entanto, trabalhar a grandes distâncias da curva de orvalho (vapor superaquecido) pode implicar perda de eficiência nas máquinas e também em elevadas temperaturas de saída. O ideal é que o fluido esteja sempre o mais próximo possível da condição de vapor saturado (pontos operacionais sobre a curva de orvalho).

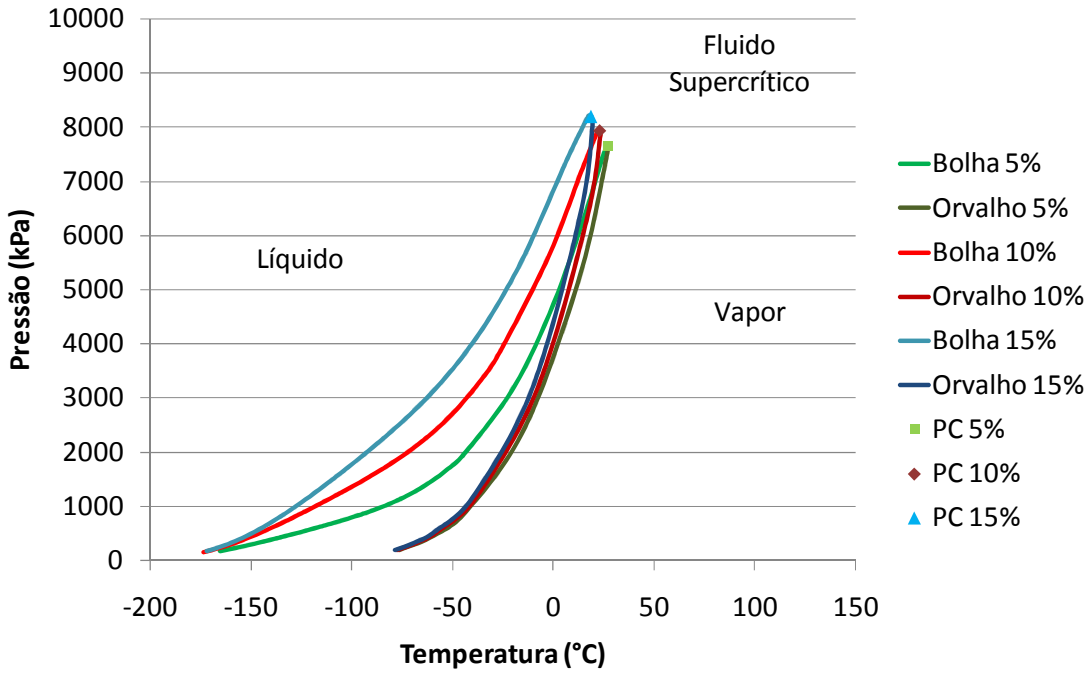

Figura 30 – Envelope de fases de misturas entre CO_2 e CH_4

Misturas CO_2/H_2O

O estudo do comportamento de misturas entre CO_2 e H_2O é um problema de alto grau de dificuldade. Equações de estado cúbicas, como a de Peng-Robinson, que são normalmente empregadas para sistemas gasosos, geram erros quando do cálculo do equilíbrio, que se tornam tão maiores quanto mais próximas do ponto crítico estiverem as condições operacionais. Nos sistemas a simulados, utilizou-se sempre a equação de PR, mesmo em

condições de alta pressão e, portanto, são esperadas imprecisões nas composições previstas pelo modelo termodinâmico.

4.2. Sistemas de condicionamento

É possível obter correntes de CO_2 com pureza próxima a 100% através de processos de condicionamento. No entanto, especificações muito rígidas elevam a demanda energética e os custos capitais. Atualmente, não há nenhuma norma reconhecida para a qualidade do CO_2 a ser transportado, o que significa que as decisões quanto à pureza do CO_2 devem ser tomadas de modo a minimizar o custo e atender à demanda dos processos. Aspelund e Jordal (2007) sugerem os valores máximos de 50 ppm de água, 300 ppm de nitrogênio e 50 ppm de oxigênio.

Nos sistemas de condicionamento, a maior parte da água é separada em vasos de *knock-out*. Estes vasos estão presentes tanto antes do sistema de compressão quanto na arquitetura deste sistema, sempre precedendo os compressores. Na medida em que a mistura é comprimida e resfriada, a água restante condensa e é removida nos vasos de *knock-out* inter-estágios. A água livre é totalmente removida em pressões entre 20 e 40 bar, a uma temperatura próxima da temperatura de formação de hidrato. Espera-se que os vasos de *knock-out* sejam capazes de reduzir o teor de água para 400 a 500 ppm (ASPELUND e JORDAL, 2007).

Compostos como o nitrogênio e o argônio não representam qualquer risco ou problema operacional. No entanto, como o transporte é intensivo em energia e custos, não é aconselhável que se processe e transporte tais gases. Cada 1% molar de nitrogênio aumenta a demanda de energia e os custos operacionais em aproximadamente 1%. Por outro lado, as operações de remoção também têm um custo associado. Assim, o grau de pureza quanto a esses compostos deve ser decidido com base nos custos do processo como um todo (ASPELUND e JORDAL, 2007).

Ainda segundo Aspelund e Jordal (2007), quando o CO_2 é utilizado para fins de EOR, o oxigênio pode reagir exotermicamente com o óleo, aumentando a temperatura no ponto de injeção. Os compostos mais voláteis que o CO_2 devem ser removidos em uma coluna (ao invés de um *flash*), para reduzir as perdas de gás carbônico na corrente de purga, que pode ter, em sua composição, N_2, O_2, NO, CO, H_2, CH_4 e Ar.

4.3. Sistemas de Compressão CO_2

Nas unidades de compressão, o CO_2 deve ser levado à pressão especificada para ser alimentado ao carboduto pelo qual será transportado. Estas unidades são normalmente compostas por três ou quatro estágios de compressão. Dentro de cada compressor, o gás é comprimido de forma isentrópica[8], o que resulta no aumento da temperatura. Entre os estágios, há trocadores de calor (*intercoolers*, IC) responsáveis por resfriar o fluido até uma temperatura especificada, T_{IC}. Antes de cada compressor, vasos de separação de líquidos (*knock-out drums* ou simplesmente KO *drums*) recolhem eventuais condensados formados nos *intercoolers*.

Os compressores de CO_2 são normalmente centrífugos, e compartilham um mesmo eixo, sendo acionados por um motor elétrico. Os compressores são dimensionados para que todas as máquinas tenham a mesma razão de compressão (RC, razão entre as pressões de entrada e de saída da máquina).

O esquema da Figura 31 mostra os dois primeiros estágios de um trem de compressão, onde podem ser identificados os principais equipamentos deste sistema. Não sendo consideradas perdas de carga nos IC e nos vasos de separação, a pressão após o n° compressor é dada por P_0*RC^n, onde P_0 é a pressão do fluido na entrada do sistema de compressão.

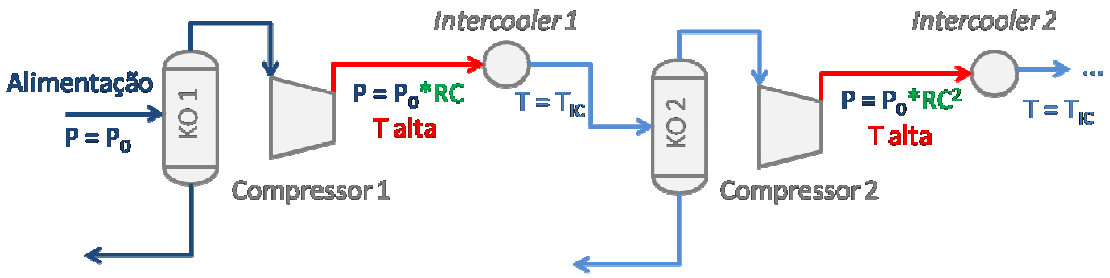

Figura 31 – Sistemas de compressão

Na Figura 32, é apresentada uma representação de dois caminhos operacionais para levar um fluido à pressão especificada, P_F. Inicialmente, o fluido encontra-se no estado (T_{IC},P_0). Após o primeiro estágio de compressão, ele é resfriado até o estado (T_{IC}, P_0*RC).

[8] Na verdade, a compressão isentrópica só ocorreria se a máquina tivesse eficiência politrópica de 100%. O comportamento real dos compressores é tão mais próximo da compressão isentrópica quanto maior esta eficiência.

Analogamente, após o segundo estágio de compressão, o fluido é resfriado até o estado (T_{IC}, P_0*RC^2). Neste estado, o fluido encontra-se ainda na região de vapor, podendo ser alimentado a um terceiro compressor. No entanto, um resfriamento adicional pode levar o fluido até a sua temperatura de condensação (T_{Cond}). Liquefeito, o fluido pode ser alimentado a uma bomba.

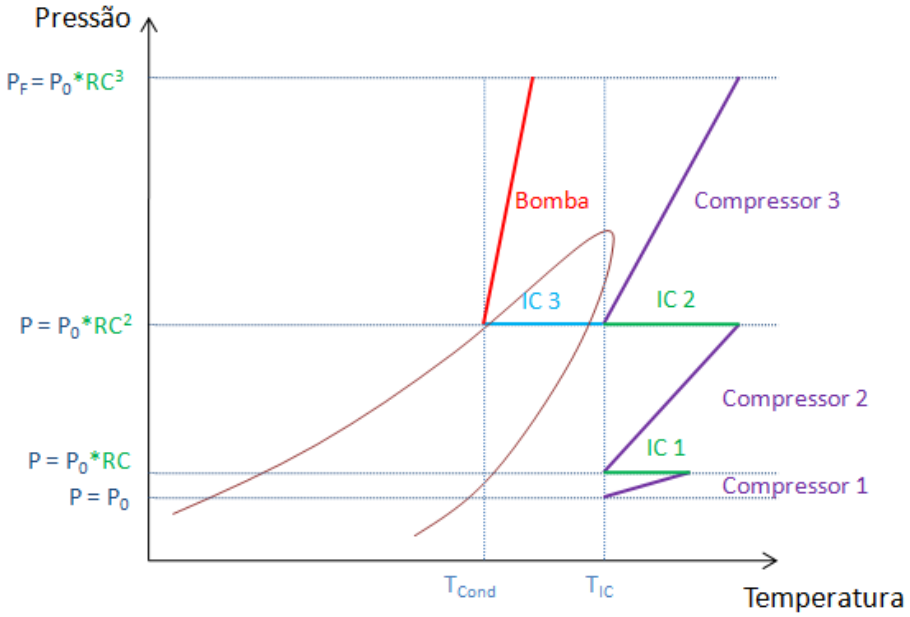

Figura 32 – Caminhos operacionais de dois sistemas de compressão

Aspelund e Jordal (2007) propõem unidades de compressão para levar o CO_2 à pressão especificada para ser alimentado a um carboduto hipotético. Na primeira unidade proposta pelos autores, o CO_2 é comprimido até 65 bar e então água do mar a 10°C é utilizada para condensar o fluido, de modo que ele possa ser bombeado. Já na segunda unidade, apenas compressores são utilizados para levar o CO_2 a 150 bar. Em ambos os processos, o sistema de compressão é composto por 4 estágios e os IC levam o fluido a 25°C.

O tratamento requerido é diferente nas duas unidades: enquanto no primeiro processo há condensação, no segundo processo a operação se dá inteiramente na fase de vapor superaquecido. Assim, a primeira unidade requer uma coluna de separação para a recuperação de voláteis. Já na segunda unidade, não é preciso (nem possível) remover compostos voláteis (ASPELUND e JORDAL, 2007).

Normalmente, a otimização de sistemas de compressão de CO_2 tem por objetivo diminuir a potência total requerida pelo sistema. Esta minimização leva à diminuição das

temperaturas de entrada dos compressores. Utiliza-se como limite para esta redução a temperatura do fluido de resfriamento acrescida de um *approach* de 10°C. Assim, para um fluido de resfriamento a 20°C, a temperatura de entrada nos compressores deve ser especificada em 30°C (ROMEO *et al.*, 2009).

Romeo *et al.* (2009) estudam a otimização de unidades de compressão de CO_2. As variáveis investigadas são a temperatura de resfriamento nos *intercoolers* (de 25 a 50°C), a eficiência dos compressores (75 a 95%) e o número de estágios de compressão (3 ou 4). Os autores mostram que combinações de altas razões de compressão, altas temperaturas de entrada de fluido nas máquinas e baixas eficiências nos compressores podem levar a temperaturas de saída de até 225°C.

Hansen *et al*. (2005) apresentam o sistema de compressão utilizado pela Statoil para levar o CO_2 a 65 bar, pressão na qual é transportado para ser injetado no aqüífero de Utsira. No sistema norueguês, as impurezas presentes são água e metano. Novamente, são utilizados 4 compressores centrífugos, acionados por um motor elétrico. A temperatura nos *intercoolers* é de 30°C. Os autores reportam um evento em que, devido a problemas operacionais, a eficiência politrópica dos compressores foi prejudicada; com isso, a temperatura de saída do segundo estágio de compressão atingiu valores na faixa 180-190°C, que causaram fadiga térmica nos materiais utilizados (aço inoxidável 316 e duplex). Portanto, nesta Dissertação, o valor de 180°C é adotado como limite prático para a temperatura máxima de saída dos compressores.

Finalmente, Wada *et al*. (2004) descrevem o sistema de compressão de CO_2 desenvolvido pela Mitsubishi Heavy Industries (MHI). Dois compressores, acionados por um motor de 11,7MW de potência, comprimem até 37100m³/h de gás desde a pressão atmosférica até 203 bar. A temperatura de saída do segundo compressor é de 172,7°C, condição na qual a densidade do fluido é de 291 kg/m³.

4.4. Sistemas de Transporte de CO_2

Como mostrado anteriormente, o transporte de CO_2 é feito sob alta pressão. O estado do fluido depende da temperatura ambiente à qual o carboduto é exposto. Assim, em países frios como no Canadá, o transporte se dá na fase líquida (temperatura ambiente < T_c). No Brasil, ao contrário, a temperatura ambiente normalmente é maior do que a temperatura crítica, o que leva o CO_2 a seu estado supercrítico (MEDEIROS *et al.*, 2008).

Ao longo dos carbodutos, há perdas de carga associadas tanto ao atrito quanto a eventuais trechos com inclinação positiva, nos quais o fluido sofre expansão quase adiabática. A diminuição da pressão leva à diminuição da densidade, o que faz com que a velocidade do fluido aumente. Nesta situação, a fricção também aumenta, causando nova perda de carga. A seqüencia termina quando o fluido atinge a velocidade do som, uma impossibilidade operacional (MEDEIROS *et al.*, 2008).

Por este motivo, a pressão operacional dos carbodutos deve ser a maior possível, de modo a garantir alta densidade e minimizar a velocidade de escoamento e a perda de carga por atrito. Para que a perda de carga por km esteja dentro dos limites aceitáveis, pode ser necessário contar com compressores *booster*, instalados ao longo da linha. Estes compressores devem restaurar a inclinação original da curva de pressão ao longo da linha (MEDEIROS *et al.*, 2008).

A topografia do carboduto tem influência no escoamento. Em trechos ascendentes, o fluido se expande quase adiabaticamente, com quedas na densidade e na temperatura. A velocidade de escoamento, ao contrário, aumenta. Já em trechos descendentes, o processo ocorre ao inverso: o fluido é comprimido quase adiabaticamente, com aumento na temperatura e na densidade e redução na velocidade de escoamento. Isto significa que, em uma coluna de injeção, a gravidade encarrega-se de comprimir o fluido, natural e gratuitamente. (MEDEIROS *et al.*, 2008).

É importante frisar que, quanto mais alta a pressão de transporte, mais espessa será a parede do carboduto, o que tem impacto no capital de investimento. O capital operacional também sofre impacto, uma vez que, para atingir pressões elevadas, a demanda de potência do sistema de compressão é igualmente elevada. A pressão ideal de operação, portanto, deve ser calculada para garantir a minimização dos custos do sistema.

Medeiros *et al.* (2008) sugerem que pode ser vantajoso realizar o transporte em sobrepressão e, antes da coluna de injeção, recuperar a pressão extra através de uma turbina. A eficiência mecânica dos carbodutos pode ser calculada a partir da equação:

$$\eta = 1 - \frac{Potência\ dissipada\ por\ atrito}{Potência\ consumida - Potência\ Recuperada} \qquad \text{Equação 29}$$

4.5. Injeção de CO_2

A injeção de CO_2 pode ter diferentes finalidades. Na quase totalidade dos casos em operação, o CO_2 é injetado em poços para aumentar produção de petróleo (EOR), uma vez que facilita o escoamento. Operações de EOR podem ocorrer tanto *offshore* quanto *onshore*. Outra possibilidade é a injeção de CO_2 apenas para promover o armazenamento deste gás, mitigando as emissões. Há ainda casos em que o CO_2 é injetado em jazidas de carvão, para deslocar e recuperar metano (ECBM – *Enhanced Coal Bed Methane Recovery*).

As formações geológicas apropriadas para o armazenamento de CO_2 são conhecidas por *geo-sinks*, ou sumidouros geológicos de carbono. A capacidade mundial de armazenamento de diferentes formações é avaliada em: (1) aquíferos salinos, de 10^3 a 10^4 Gt; (2) poços depletados e operações de EOR, 10^3 Gt; e (3) operações ECBM, 10 a 10^2 Gt (MCCOY, 2008). No Brasil, a capacidade de armazenamento em aqüíferos salinos é de 2000 Gt; em jazidas de carvão, de 200 Mt de CO_2; e, em campos de produção de petróleo e gás, de pouco menos de 2500 Mt CO_2. (KETZER *et al*., 2007).

Há uma aparente contradição nas opções de EOR e ECBM, que utilizam o seqüestro geológico de CO_2 para aumentar a produção de combustíveis fósseis, cuja queima gera CO_2. Medeiros *et al*. (2008) elucidam essa questão: as operações de EOR são consideradas economicamente atrativas quando cada tonelada injetada leva à recuperação adicional de, no mínimo, um barril de petróleo. Assumindo que a fração mássica do carbono no petróleo de 80%, os autores concluem que cada tonelada de CO_2 injetada gerará menos de 0,3 toneladas de CO_2 a partir da queima do petróleo recuperado. Ou seja, cerca de 30% do CO_2 injetado é efetivamente seqüestrado.

O CO_2 a ser injetado pode vir de fontes diversas, como indústrias químicas ou usinas termelétricas, ou pode ser produzido associado ao gás natural, em campos de exploração. Neste último caso, fala-se em re-injeção de CO_2, uma vez que este já se encontrava "naturalmente seqüestrado". A seguir, citam-se alguns exemplos de processos de (re)injeção de CO_2.

Aproximadamente 2800 toneladas diárias de CO_2 são capturadas (via absorção com aminas) do gás natural produzido no campo de Sleipner, operado pela Statoil, na Noruega, e injetadas no aqüífero de Utsira, a 1000 metros de profundidade, de modo a evitar a emissão daquele gás na atmosfera. O processo é representado na Figura 33. Esta solução, adotada pela companhia norueguesa em 1996, evita que a Statoil seja multada em 1 milhão de coroas

noruegesas por dia, valor relativo à taxa sobre emissão de gases de efeito estufa vigente naquele país. O custo de injeção, por outro lado, é alto o suficiente para que a iniciativa não seja lucrativa. De acordo com o site da Statoil, a multa evitada e os gastos com a injeção são aproximadamente equivalentes (STATOIL, 2000).

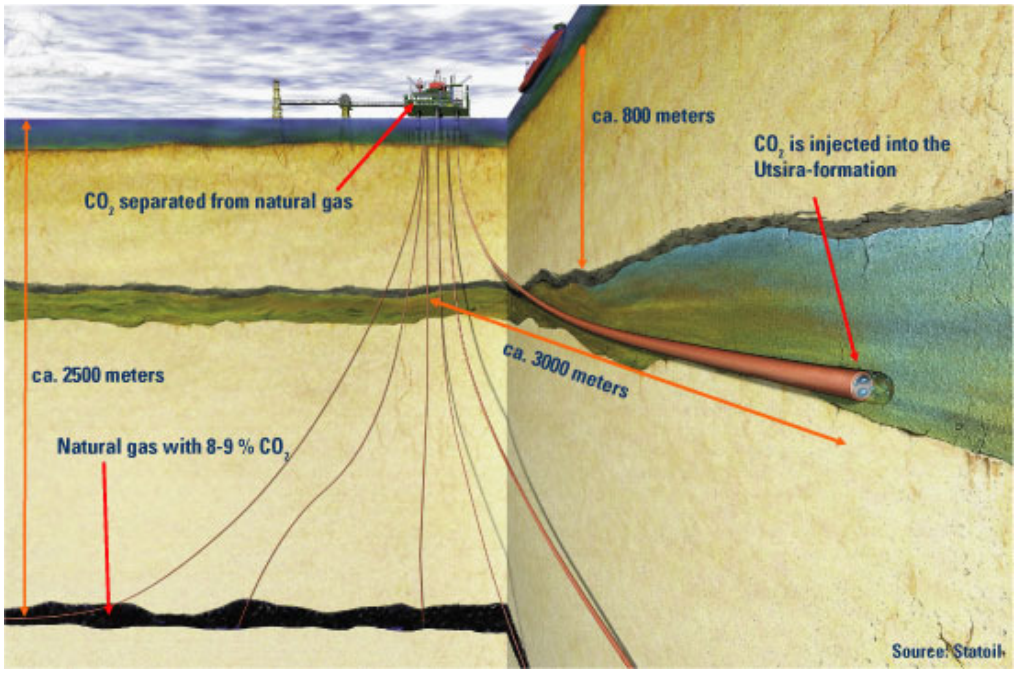

Figura 33 – Reinjeção de CO_2 *offshore*, Projeto Sleipner, Noruega.

Fonte: Unesco, s.d.

A Petrobras também pretende adotar a reinjeção do CO_2 como medida de mitigação, para a operação dos campos da camada pré-sal. No caso brasileiro, não há multa por emissão de carbono, mas a reinjeção ainda assim se justifica, uma vez que a liberação do CO_2 na atmosfera representaria um "grande passivo ambiental" (SOARES, 2009).

A estação de processamento de gás natural Antelope Valley, em Alberta (Canadá), testou um projeto de EOR que teve por base a injeção de um gás ácido composto por CO_2 e H_2S, entre janeiro de 2007 e janeiro de 2009. Dados do primeiro ano de operação apontam para a injeção de mais de 12 mil toneladas de gás (média de 33 t/d). A Figura 34 mostra a taxa de injeção diária do gás ácido, variando de 0 a 1,5 milhão de pés cúbicos por dia.

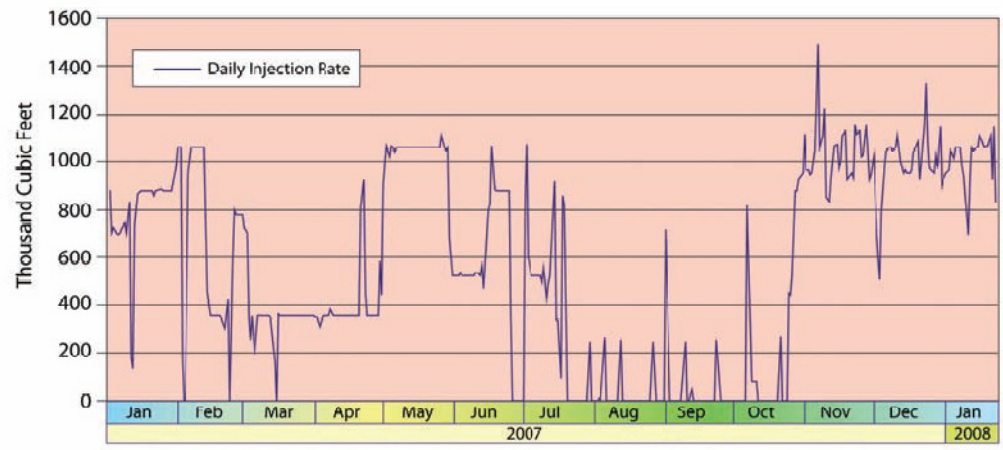

Figura 34 – Injeção de gás ácido (CO_2 + H_2S) em Alberta, Canadá.

Fonte: DOE, 2008

O gás capturado na planta de Antelope Valley é desidratado, comprimido até atingir condições supercríticas e então transportado em carbodutos por 220 km, até o local de injeção. O CO_2 é então injetado até uma formação geológica a 3 km de profundidade, segundo o esquema da Figura 35.

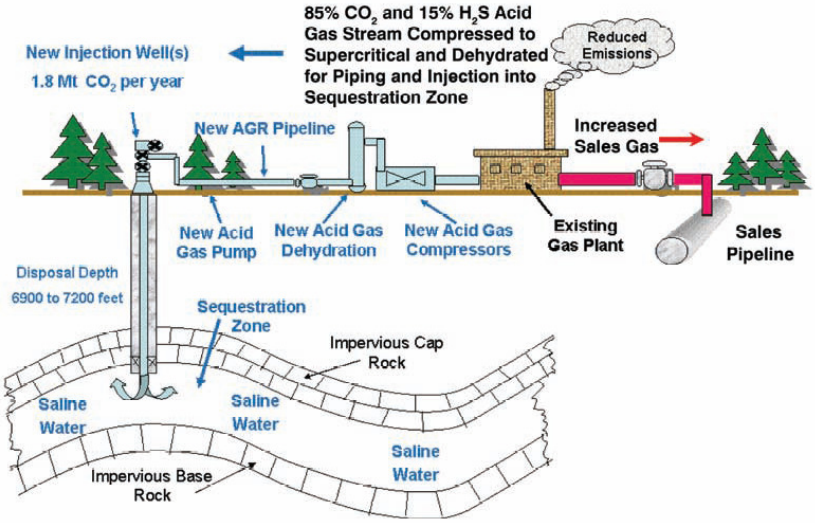

Figura 35 – Representação esquemática do projeto injeção de CO_2 em Alberta, Canadá.

Fonte: DOE, 2008

O carboduto mostrado na Figura 35 tem uma vazão diária de aproximadamente 5 mil toneladas deste gás. Por outro lado, o carboduto de Cortez, que liga o Colorado ao Texas,

transporta 19,3Mt/ano, o que equivale a cerca de 53 mil toneladas diárias de CO_2. Estes números demonstram que a quantidade de CO_2 a ser transportado pode variar bastante, de acordo com a disponibilidade e a demanda locais.

Vandeginste e Piessens (2008) apresentam alguns dos principais carbodutos dos Estados Unidos, cujos dados estão reunidos na Tabela 11.

Tabela 11 – Dados de carbodutos norte-americanos

Carboduto	Capacidade (10^6ton/ano)	Comprimento (km)	Diâmetro (polegadas)
Cortez	19,3	808	30
Transpetco	3,4	193	14
Sheep Mountain, 1° trecho	6,4	296	22
Sheep Mountain, 2° trecho	9,3	360	26
Bravo	7,4	351	22
Weyburn	1,8	330	16

Fonte: Vandeginste e Piessens, 2008

Medeiros *et al.* (2008) sintetizam as características típicas de poços de injeção em campos onde se utiliza EOR: profundidade entre 1000 e 3000m, pressão de reservatório entre 100 e 200 bar e vazão de injeção de 10 a 50 toneladas de CO_2 por dia.

4.6. Simulação dos processos de compressão, transporte e injeção de CO_2

Neste item, simulam-se dois sistemas de compressão, transporte e injeção de CO_2. O primeiro sistema é modelado para receber o gás proveniente de sistemas de captura de CO_2 a partir de gás de combustão e realizar o transporte *onshore* deste gás até um ponto de injeção pré-determinado. O segundo sistema é o da plataforma Sleipner, que comprime e injeta o gás *offshore*.

Sistema 1: Injeção *onshore*

De acordo com Ketzer *et al.* (2007), as maiores fontes emissoras de gás carbônico no Brasil concentram-se na região sudeste (ver Figura 11). Ainda de acordo com os autores, o aqüífero salino da bacia sedimentar do Paraná tem capacidade de armazenamento estimada em 462000 Mt de CO_2. Diante deste cenário, propõe-se uma rede carbodutos para levar o CO_2

de fontes industriais localizadas no Rio de Janeiro e em São Paulo às imediações de Maringá, onde estaria localizado o poço de injeção para armazenamento de CO_2.

A Figura 36 mostra um percurso de 1000 km entre o Rio de Janeiro e Maringá, percorrendo rodovias federais e estaduais (curva azul). A trajetória proposta para o carboduto é paralela a este percurso.

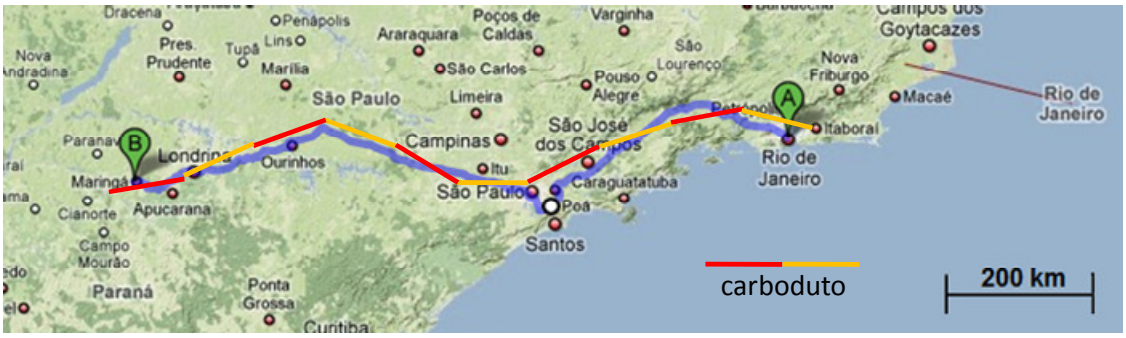

Figura 36 – Trajetória do carboduto proposto

Adaptado de: Google maps

O primeiro carboduto proposto tem 400 km de extensão e transporta o CO_2 produzido no Rio de Janeiro, a uma altitude de 50m, até as imediações de São Paulo, a cerca de 800m de altitude. O segundo trecho, que liga São Paulo a Maringá (altitude de 555m), tem 600km. O trecho final do carboduto é um duto de injeção vertical, com comprimento de 2055m. A topografia do carboduto pode ser observada na Figura 37.

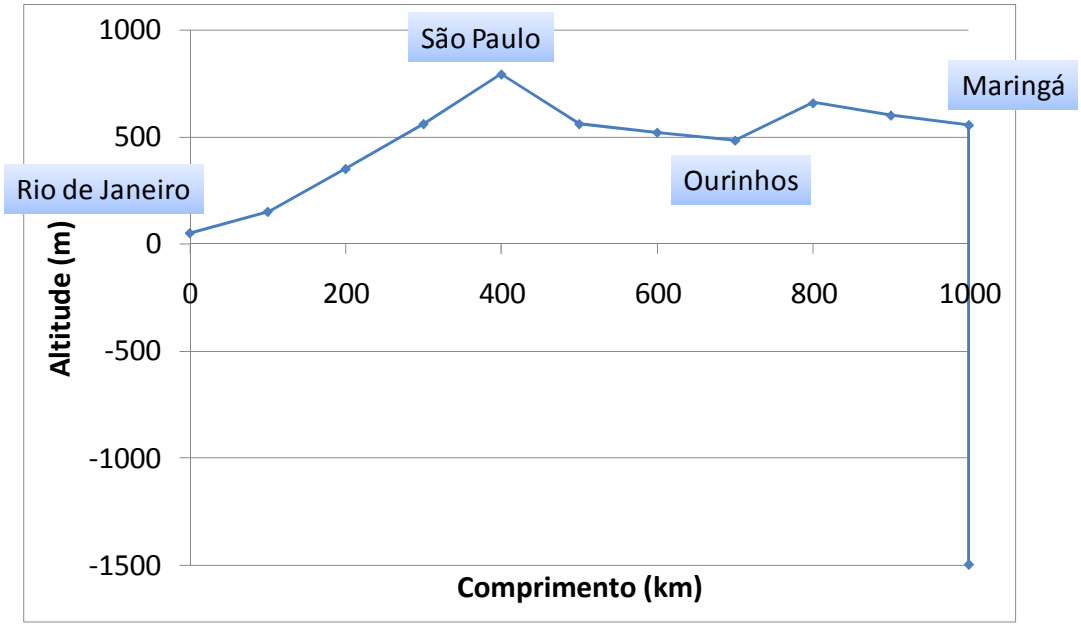

Figura 37 – Trajetória do carboduto proposto - elevações

Para dimensionar o sistema de compressão, é necessário calcular a pressão requerida no início dos carbodutos. Para tanto, admite-se que a vazão de CO_2 capturada no Rio de janeiro é de 3 Mt/ano, e a capturada em São Paulo é de 5 Mt/ano. Assim, a vazão de CO_2 no trecho entre São Paulo e Maringá é de 8 Mt/ano. A composição do gás capturado é aquela obtida na simulação da captura e CO_2 a partir de gás de combustão (Capítulo 3). Finalmente, a pressão de injeção requerida foi especificada em 250 bar.

Para dimensionar os carbodutos, considera-se ainda que a temperatura externa aos mesmos é de 25°C, exceto no trecho da coluna de injeção, em que a temperatura externa considerada é de 40°C. O material selecionado para as simulações foi o aço, com coeficiente de troca térmica especificado em 18 kJ $h^{-1}m^{-2}$°C^{-1}. Dentre os modelos disponíveis no UNISIM DESIGN para o cálculo da perda de carga por atrito, selecionou-se o de Beggs & Brill. Não foram consideradas as perdas de carga localizadas (ou seja, aquelas atribuídas a válvulas, junções ou quaisquer outros acessórios de canalização).

Segundo Mohitpour (2003, p.96), o diâmetro dos carbodutos deve ser especificado de modo a garantir perda de carga máxima de 0,25 bar/km. Para cumprir esta especificação, selecionam-se os diâmetros de 18” para o trecho Rio-SP e de 22” para o do trecho SP-Maringá. Deste modo, a perda de carga média máxima não ultrapassa 0,23 bar/km.

Sobre o dimensionamento dos carbodutos

Vandeginste e Piessens (2008) apresentam seis modelos encontrados na Literatura para a determinação do diâmetro requerido de carbodutos (Hamelinck *et al*., 2001; Heedle *et al*., 2003; Bock *et al*., 2003; IEA GHG, 2002; IEA GHG, 2005; e Zhang *et al*., 2006) além de proporem um modelo próprio, com origem na equação de Bernouilli, e rigoroso do ponto de vista da mecânica dos fluidos.

Os modelos são utilizados para calcular os diâmetros previstos para alguns carbodutos existentes, listados na Tabela 11. Os resultados, que podem ser observados na Figura 38, permitem concluir que, via de regra, o diâmetro real dos carbodutos é superior àqueles calculados através dos modelos avaliados. Isto pode indicar, por exemplo, que os carbodutos têm diâmetro especificado de modo a permitir uma elevação futura da vazão de CO_2 transportado.

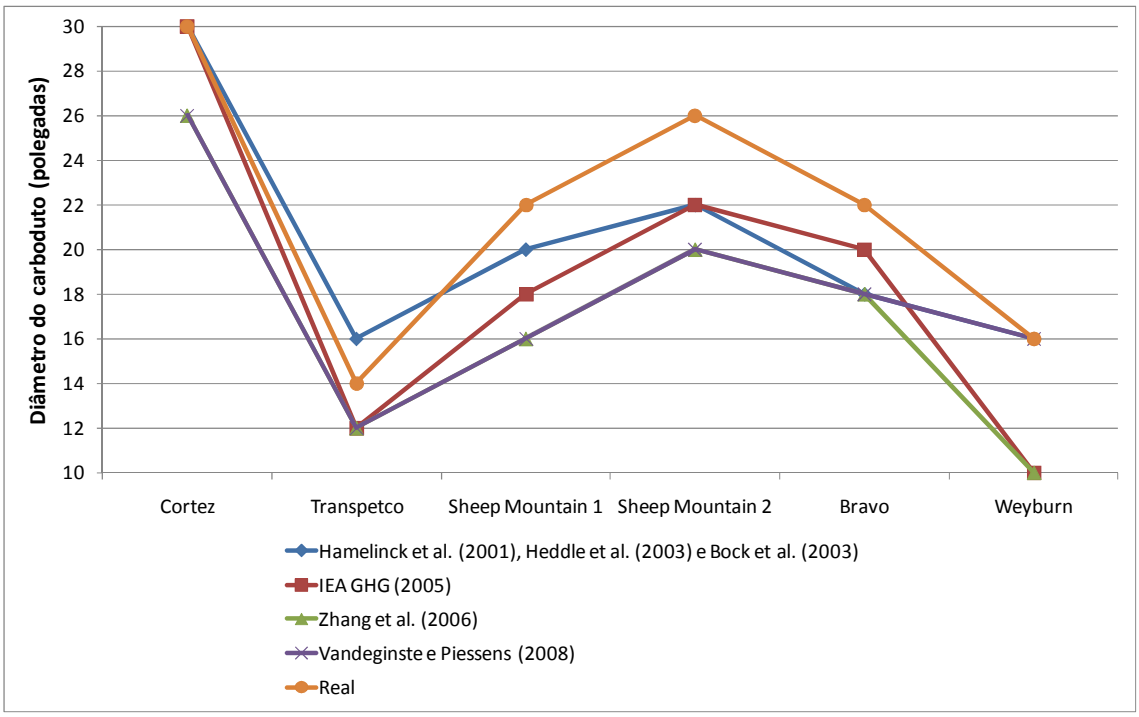

Figura 38 – Comparação entre os diâmetros de carbodutos previstos por diferentes modelos

Vandeginste e Piessens (2008) empregaram o modelo por eles proposto para dimensionar um carboduto horizontal (problema base), e em seguida compararam os resultados com os obtidos na resolução do mesmo problema, mas considerando primeiro uma diferença topográfica entre o ponto inicial e o ponto final de 200m (modificação 1), e depois uma diferença topográfica entre o ponto inicial e o ponto final de 200m somada ao o efeito de 2000 junções de 45° (modificação 2).

Tal exercício permite observar que o efeito da diferença topográfica no dimensionamento é de alta relevância, enquanto as de perdas de carga localizadas, devido a junções nos carbodutos, são desprezíveis. (VANDEGINSTE e PIESSENS, 2008).

De acordo com os modelos estudados por Vandeginste e Piessens (2008), o diâmetro de pipelines com vazão idêntica à proposta para do trecho Rio-SP deveria estar entre 10” e 16”. Tais diâmetros levariam a velocidades médias de escoamento entre 0,8 e 2,1 m/s. Portanto, o diâmetro proposto nesta Dissertação, de 18”, está acima do previsto. Reduzindo o diâmetro para 14”, a velocidade média sobe de 0,6 para 1,0 m/s. A perda de carga, por outro lado, chega a 0,38 km/bar nos 100 km finais do carboduto, o que viola o limite máximo estabelecido por Mohitpour (2003, p.96), de 0,25 bar/km.

Já para o trecho SP-Maringá, os modelos estudados por Vandeginste e Piessens (2008) prevêem diâmetros entre 16” e 24”, com velocidades médias de escoamento entre 1,0 e 2,3 m/s. Neste caso, o diâmetro proposto nesta Dissertação (22”), se enquadra no previsto pelos modelos. A velocidade média para o trecho é de 1,0 m/s. Ao reduzir o diâmetro deste trecho para 20”, a velocidade média sobe para 1,4 m/s.

Diante da discordância entre os diâmetros calculados a partir dos diversos modelos analisados, e uma vez que a possível superestimação do carboduto é um erro no sentido conservador, optou-se aqui por manter os diâmetros iniciais propostos, isto é, 18” para o trecho Rio-SP e 22” para o trecho SP-Maringá.

Avaliação econômica dos processos de Transporte de CO_2 simulados

De acordo com McCoy (2008), os custos de operação e manutenção de carbodutos representam cerca de 6% do custo total por tonelada de CO_2 transportado. O valor de maior relevância, ao avaliar os processos de transporte em carbodutos, diz respeito ao custo capital anualizado.

Essandoh-Yeddu e Gülen (2009) avaliam quatro modelos econômicos propostos para o cálculo do investimento para a construção de carbodutos. Os resultados dos modelos avaliados pelos autores diferem entre si: enquanto os modelos do MIT e da IEA apontam para valores de cerca de USD 20000/in/km; Essandoh-Yeddu e Gülen (2009) estimam, com base em dados reportado pela indústria, que o custo mínimo de carbodutos é de USD 50000/in/km.

Utilizando o valor de USD 20000/in/km, chega-se a um total de 144 milhões de dólares para o investimento do trecho Rio-SP simulado (18”), e de USD 264 milhões para o trecho SP-Maringá (22”). O investimento total, portanto, é de USD 408 milhões. Já empregando o valor de USD 50000/in/km, o primeiro trecho custa 360 milhões; o segundo, 660 milhões; e o investimento total sobe para 1,02 bilhão de dólares.

Por outro lado, se forem considerados o diâmetro de 14” para o trecho Rio-SP, e de 20” para o trecho SP-Maringá, o investimento total cai para USD 352 milhões, no caso USD 20000/in/km, ou USD 880 milhões, no caso USD 50000/in/km. Ou seja, em ambos os casos, a redução no diâmetro leva a investimento 14% menor (redução de 22% no primeiro trecho e 9% no segundo).

O custo total de transporte em carbodutos por tonelada CO_2 varia de acordo com o comprimento do duto e a vazão de operação. Adotando o custo de USD 5/t de CO_2 (consistente com os valores apresentados por McCoy, 2008), chega-se aos valores de 15 milhões de dólares/ano no trecho Rio-SP e 25 milhões de dólares/ano no trecho SP-maringá.

Simulação dos sistemas de transporte e injeção – Sistema 1

Calcula-se a pressão de saída do sistema de compressão localizado em São Paulo (P_{SP}) de modo que o fluido atinja Maringá com uma pressão (P_{PR}) tal que, ao final da coluna de injeção, a pressão seja de 250 bar. Então, a pressão de saída do sistema de compressão localizado no Rio de Janeiro (P_{RJ}) é definida para que o fluido, após percorrer o carboduto Rio-SP, atinja esta cidade à pressão P_{SP}.

A Figura 39 traz uma representação esquemática do sistema simulado. A maior velocidade de escoamento é de 0,53 m/s, ao final do trecho Rio-SP. A perda de carga média neste trecho é de 0,2 bar/km e a máxima (nos últimos 10 km), de 0,248 bar/km.

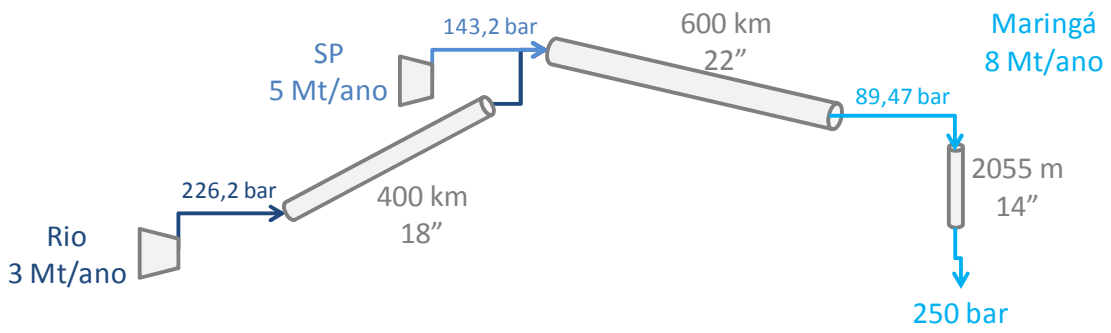

Figura 39 – Sistema 1, solução A: transporte Rio-SP-Maringá

Simulação dos sistemas de compressão – Sistema 1

A seguir, são detalhados os sistemas de compressão de CO_2 de São Paulo (Figura 40) e do Rio de Janeiro (Figura 41). Os dois sistemas têm 4 estágios de compressão e foram dimensionados para que a razão de compressão fosse mantida constante. A perda de carga nos *intercoolers* foi especificada em 0,5 bar, e a temperatura de saída dos mesmos é de 35°C – pressupõe-se que o fluido de resfriamento esteja a 25°C (*approach* de 10°C). Para o sistema de

São Paulo, a razão de compressão calculada é de 3,63. Já para o sistema do Rio de Janeiro, a razão de compressão calculada é de 4,04.

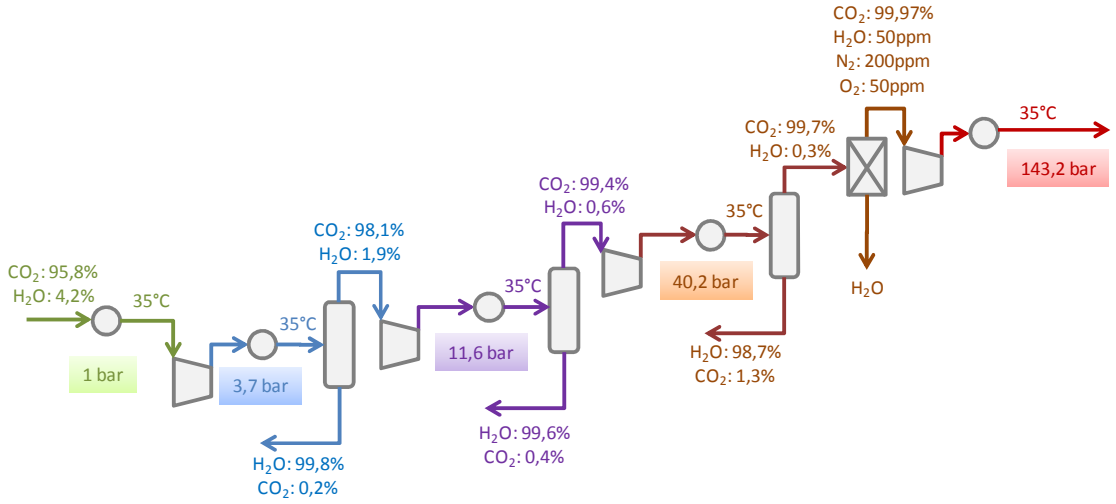

Figura 40 – Sistema de compressão de São Paulo

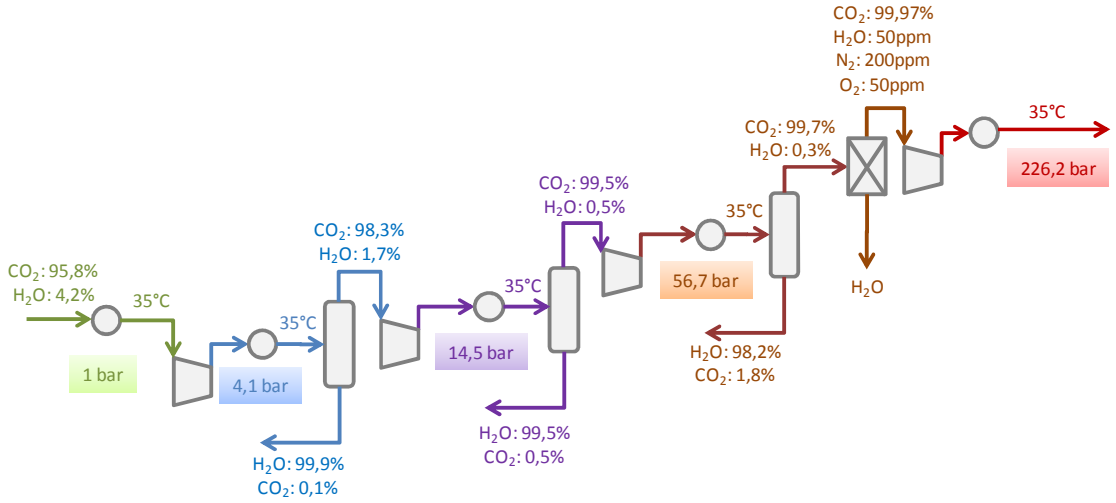

Figura 41 – Sistema de compressão do Rio de Janeiro

Nos dois casos, a maior parte da água é removida nos vasos de *knock-out*. Ainda assim, para atender à especificação de 50ppm de água no fluido a ser transportado, faz-se necessária uma unidade de remoção de água antes do último estágio de compressão. A composição em nitrogênio e oxigênio também pode ser ajustada nesta etapa. Nos casos simulados, no entanto, isto não foi necessário.

A potência total requerida é de 43 MW para a Unidade instalada no Rio de Janeiro e de 68 MW para a Unidade instalada em São Paulo.

Ressalta-se que, como as vazões consideradas são bastante altas, pode ser que seja necessário trabalhar com dois ou mais trens de compressão paralelos, em cada uma das Unidades simuladas. Tal fato, no entanto, não tem qualquer influência sobre as grandezas aqui reportadas.

Elaboração e simulação do Sistema 2: Injeção *offshore*

O sistema de compressão é dimensionado para, em quatro estágios, comprimir o CO_2 à pressão de 65 bar, conforme o especificado em Hansen *et al*. (2005). O fluido é injetado na formação de Utsira, num ponto a 800 m de altitude e distante 3 km da plataforma de Sleipner (ver Figura 33). O diâmetro do carboduto é especificado em 8. O modelo utilizado para o cálculo da perda de carga por atrito é o de Beggs & Brill, o material e selecionado é aço. Considera-se ainda que a temperatura externa à tubulação é de 40°C. O coeficiente de troca térmica do aço foi especificado em 18 kJ $h^{-1}m^{-2}$°C^{-1}.

A Figura 42 mostra um esquema dos sistemas simulados. Boa parte da água é eliminada nos vasos de *knock-out*, de modo que a composição do fluido após o último estágio de compressão é de 99,1% de CO_2, 0,6% de metano e apenas 0,3% de água. Aspelund e Jordal (2007) sugerem 50 ppm como o valor máximo de água no fluido a ser transportado, mas Hansen *et al*. (2005) não citam a presença de um sistema de remoção de água, diante do que se preferiu encaminhar o fluido para injeção com a composição informada.

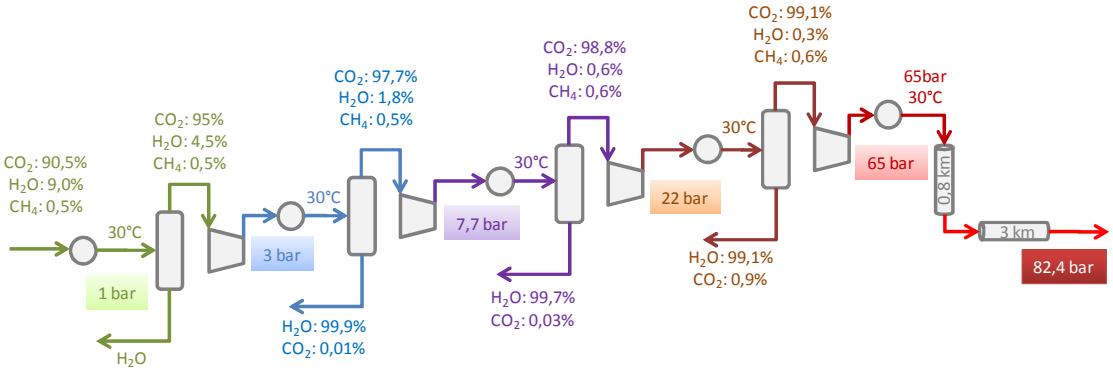

Figura 42 – Sistemas de compressão e injeção da plataforma Sleipner

A compressão do fluido ao longo dos 800m da coluna vertical de injeção faz com que a pressão se eleve para 83 bar. Nos 3 km de tubulação horizontal que se seguem, a perda de

carga total é de 0,6 bar. Com isso, ao atingir o ponto de injeção no aqüífero de Utsira, o fluido encontra-se a 82,4 bar. A potência total requerida é de 5 MW.

Avaliação econômica dos processos de Compressão de CO_2 simulados

McCoy (2008) apresenta a seguinte correlação para determinar o custo capital (CC) de uma unidade de compressão de CO_2, em milhões de dólares, a partir da potência (P) requerida nesta unidade, em kW:

$$\mathbf{CC = 8,35P + 0,49} \qquad \text{Equação 30}$$

Portanto, a Unidade de compressão localizada no Rio de Janeiro teria um custo capital de 362 milhões de dólares, a de São Paulo, de 566 milhões de dólares e a Unidade *offshore* custaria 30 milhões de dólares.

Utilizando o valor de USD 0,05/kWh (IPCC, 2007), o custo operacional de cada Unidade de compressão pode ser estimado em: Rio de Janeiro – USD 19 milhões/ano; São Paulo – USD 29 milhões/ano; e Sleipner – USD 1,5 milhões/ano. Estes valores equivalem a um custo entre USD 5,20 e USD 6,33/t de CO_2 comprimida.

5. Seqüestro Químico de CO_2

Uma forma alternativa ao seqüestro geológico de CO_2 é seu emprego como matéria-prima ou co-alimentação para a síntese de produtos químicos, em especial daqueles com larga demanda no mercado. Atualmente, busca-se o desenvolvimento de processos sustentáveis que promovam o seqüestro químico de CO_2, uma vez que a implementação de novas rotas tecnológicas pode contribuir consideravelmente para a redução da emissão deste gás.

O CO_2 é uma molécula termodinamicamente estável em que o carbono se encontra em seu estágio máximo de oxidação. Assim, as rotas de síntese nas quais o CO_2 figura como matéria-prima são normalmente endotérmicas e/ou requerem fontes de hidrogênio. Atualmente, as principais aplicações industriais do CO_2 são aquelas mostradas na Tabela 12.

Tabela 12 – Principais Aplicações Industriais de CO_2

Produto Químico	Mercado (Mt/ano)	t CO_2/t produto	Fonte de CO_2
Uréia	90	65	Industrial
Metanol	24	<8	Industrial
Carbonatos Inorgânicos	8	3	Industrial, Natural
Carbonatos Orgânicos	2,6	0,2	Industrial, Natural
Poliuretanos	10	<10	Industrial, Natural

Adaptado de Xavier, 2007

Além das alternativas listadas para a produção de *commodities*, destaca-se o emprego alternativo de CO_2 como solvente e intermediário na Indústria de Química Fina. Nesta área, o gás carbônico serve como precursor para: ácidos, ésteres e lactonas (C(O)O-); carbonatos (-O-C(O)O-); éteres carbâmicos (-NC(O)-R); isocianatos (-NCO) e uréias (-N-C(O)-N-).

A variedade de alternativas de usos químicos para o CO_2 é contemplada parcialmente na Figura 43, em que estão identificadas, entre outras, algumas rotas de redução eletroquímica de CO_2 (alternativas de 1 a 4). Embora a síntese de hidrocarbonetos a partir de gás carbônico em células eletroquímicas de cobre seja possível, Gatrell *et al.* (2006) classificam tal rota como incipiente. Adicionalmente, as rotas eletroquímicas são, em geral, bastante intensivas em energia. Por esses motivos, tal tecnologia não é avaliada nesta Dissertação.

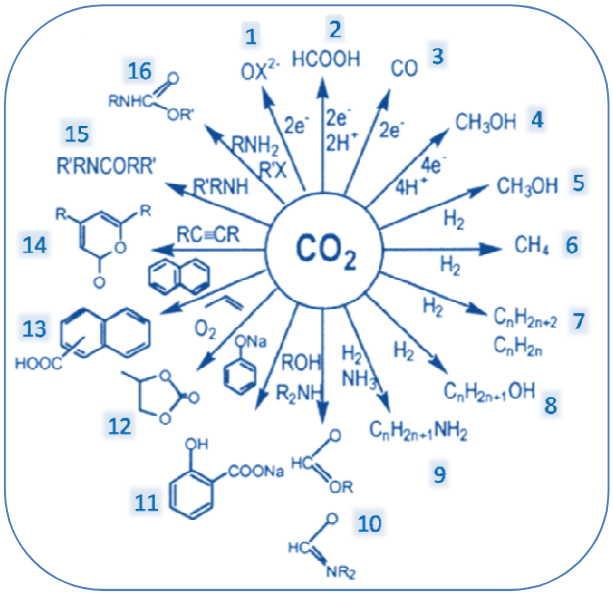

Figura 43 - Árvore de Derivados de CO_2

Fonte: Creutz e Fujita (2001)

Dentre as possibilidades levantadas, a síntese de metanol via hidrogenação do CO_2 (alternativa 5) destaca-se como uma das mais atrativas aplicações (CREUTZ e FUJITA, 2001). O metanol pode ser empregado como aditivo para combustíveis, como vetor para a obtenção de combustíveis via Fischer-tropsch, ou como precursor de produtos químicos como formaldeído, ácido acético, metil-metacrilato (MMA), dimetil-tercbutil éter (MTBE), dimetil carbonato (DMC), dimetil-éter (DME) e olefinas.

Outras possibilidades em destaque, apesar de não contempladas por Creutz e Fujita (2001), são a geração de gás de síntese a partir da reação do metano com CO_2 (reforma seca), e a síntese de ácido acético a partir de gás natural e CO_2.

Uma importante questão a ser avaliada no que diz respeito ao seqüestro químico é o tempo que o CO_2 permanecerá seqüestrado. Enquanto gás empregado na síntese de uréia ou metanol volta para a atmosfera em cerca de seis meses, o CO_2 empregado na síntese de carbonatos e poliuretanos pode permanecer seqüestrado por séculos (Xavier, 2007).

Embora a transferência de CO_2 que seria emitido para a atmosfera para o *pool* industrial implique em uma não-emissão temporária, a ampliação deste *pool* industrial implica a redução do *pool* atmosférico (admitindo uma taxa de emissão constante).

Como os processos de utilização de CO_2 como matéria-prima demandam energia, também eles são geradores de emissões de CO_2. Portanto, para garantir que o seqüestro

químico ocorre de fato, é necessário realizar uma LCA do processo em questão, computando todas as possíveis fontes emissoras.

Outro fator relevante é que a produção de derivados de CO_2 está condicionada à demanda de mercado. Este fator representa uma limitação à quantidade de carbono que pode ser seqüestrada por esta tecnologia. Não obstante, caso os produtos sintetizados sejam *commodities*, o volume de CO_2 seqüestrado pode ser representativo. Neste sentido, são de grande interesse rotas de produção de combustíveis líquidos a partir de CO_2 (*CO_2 to liquids*, ou CO_2TL).

Emprega-se o procedimento de *screening* Preliminar seguido de LCA (conforme proposto no Capítulo 2) para avaliar o processo de obtenção de dimetil carbonato (DMC) a partir de CO_2.

5.1. Estudo de Caso: Síntese de Dimetil Carbonato (DMC)

O dimetil carbonato (DMC) é um produto com crescente demanda industrial. Dentre suas aplicações, destacam-se a produção de policarbonatos aromáticos e isocianatos por rotas isentas de fosgênio (Ono, 1996). Como agente de metilação, pode substituir haletos de metila e dimetil sulfato, produtos químicos tóxicos e corrosivos. Fenilacetileno, anilina e fenol são seletivamente metilados com DMC sobre zeólitas. O DMC pode ainda ser aplicado como aditivo oxigenado para aumentar octanagem da gasolina, em substituição ao MTBE. Sua utilização como aditivo para diesel melhora a combustão e contribui para a redução das emissões de fumaça e hidrocarbonetos. A Figura 44, adaptada de Schilt (2006), mostra as reações de produção de policarbonatos a partir de DMC e fenol. O maior desafio para o desenvolvimento desta rota está na produção de DMC (MONTEIRO e ABRAMOVITCH, 2008).

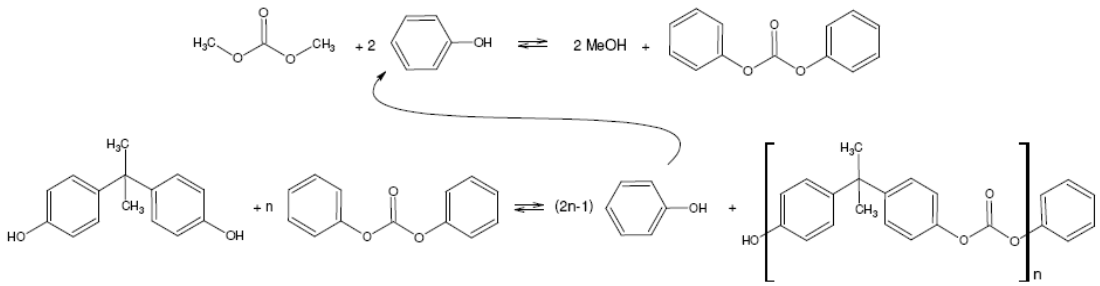

Figura 44 – Produção de Policarbonato a partir de DMC e Fenol

Fonte: Schilt (2006)

Inicialmente, seis rotas de produção de DMC são avaliadas sob os pontos e vista ambiental e econômico, através do *screening* de eco-tecnologias. Estas rotas, descritas em detalhes em Monteiro *et al*. (2009a), são apresentadas de modo resumido na Figura 45.

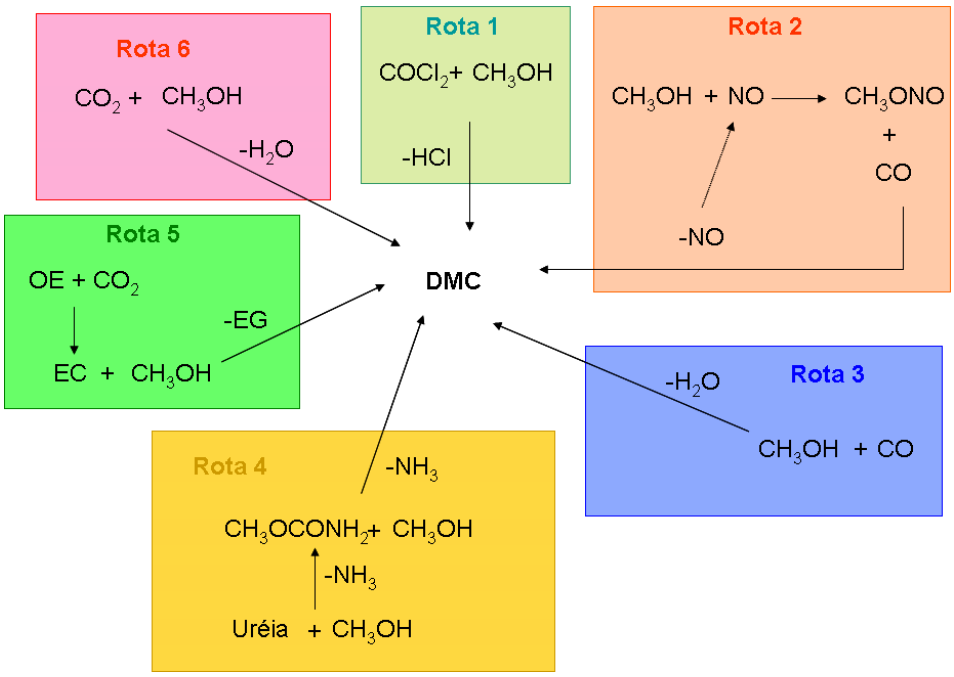

Figura 45 - Rotas de produção de DMC

O *screening* de eco-tecnologias leva à identificação de duas possibilidades sustentáveis de seqüestro químico de CO_2: as rotas 4 e 5. Tais rotas são alvo de uma minuciosa LCA, para a verificação do potencial de seqüestro e aferição da sustentabilidade das mesmas.

A LCA abarcando os domínios *cradle-to-gate* e *gate-to-gate*, sendo que as etapas do processo pertencentes a este último domínio são simuladas em UNISIM DESIGN. As plantas propostas são otimizadas de modo a maximizar a função sustentabilidade (conforme proposta no item 2.3).

O algoritmo WAR foi empregado para quantificar o impacto ambiental dos processos, medido em PEI por unidade de tempo. Das oito categorias de impacto previstas, quatro são consideradas relevantes para o estudo em questão: potencial de toxicidade para o homem por ingestão (HTPI), potencial de toxicidade para o homem por inalação ou contato com a pele (HTPE), potencial de toxicidade aquática (ATP) e potencial de aquecimento global (GWP).

Os resultados obtidos apontam que a ROTA 5 tem o menor impacto ambiental quando se avalia apenas o domínio *gate-to-gate*. Por outro lado, quando se avalia o domínio *cradle-to-gate*, a situação se inverte: a ROTA 4 tem menor IA. De acordo com Hossain *et al.* (2007), as emissões associadas ao processo em si (domínio *gate-to-gate*) normalmente têm maior impacto local, quer na saúde ocupacional e comunitária, quer no meio-ambiente. Os autores propõem, portanto, que o domínio *gate-to-gate* tenha maior peso quando da avaliação da sustentabilidade de tecnologias.

Diante disso, a função sustentabilidade proposta é modificada, conforme a equação 31, com a separação do impacto ambiental em duas parcelas, a saber, gtg (*gate-to-gate*) e ctg (*cradle-to-gate*). A cada parcela, associam-se pesos de forma independente, o que permite graduar a importância de cada domínio na avaliação ambiental.

$$\boldsymbol{S_i = \omega_L L_i - \left(\omega_{gtg} IA_{m,i}^{gtg} + \omega_{ctg} IA_{m,i}^{ctg}\right)} \qquad \text{Equação 31}$$

É proposta uma escala de "graus de importância", mostrada na Tabela 13, como uma possibilidade de interpretação qualitativa dos pesos associados às funções.

Tabela 13 – Grau de importância associado à função k

Grau de Importância	Peso associado
Baixo	$0 \leq \omega_k < 0{,}75$
Médio	$\mathbf{0{,}75 \leq \omega_k < 1{,}25}$
Alto	$\boldsymbol{\omega_k \geq 1{,}25}$

A medida relevante é a importância relativa dada a cada função, ou seja, a relação entre os pesos. Realiza-se um estudo de sensibilidade variando os pesos das diferentes funções nos intervalos: $1 \leq \omega_L \leq 3$; $0{,}5 \leq \omega_{gtg} \leq 2{,}5$. Estudam-se os casos em que: a) $\omega_{ctg} = 1{,}5\omega_{gtg}$; b) $\omega_{ctg} = 1{,}35\omega_{gtg}$; c) $\omega_{ctg} = \omega_{gtg}$; e d) $\omega_{ctg} = 0$.

No primeiro caso, a ROTA 4 é mais sustentável em todo o intervalo pesquisado. No segundo caso, existe uma região em que a ROTA 4 é mais sustentável e outra em que a ROTA 5 é mais sustentável. Estes dois primeiros casos, no entanto, são uma clara violação à recomendação de Hossain *et al*. (2007), uma vez que $\omega_{ctg} > \omega_{gtg}$.

A partir do terceiro caso, em que $\omega_{ctg} = \omega_{gtg}$, a ROTA 5 mostra-se mais sustentável em todo o intervalo pesquisado. Para confirmar o resultado obtido, empregam-se as métricas propostas por Marteel *et al.* (2003):

a) Índice material (M)

$$\boldsymbol{M} = \frac{\textbf{vazão de produtos } (kg/h)}{\textbf{vazão de matérias primas } (kg/h)} \qquad \text{Equação 32}$$

b) Índice de energia (E)

$$\boldsymbol{E} = \frac{\textbf{consumo de enrgia } (kJ/h)}{\textbf{vazão de produtos } (kg/h)} \qquad \text{Equação 33}$$

c) Ecoeficiência (ε)

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{\textbf{valor agregado } (USD/h)}{IA\ (PEI/h)} \qquad \text{Equação 34}$$

Para os três índices, a ROTA 5 tem desempenho superior, o que corrobora com a conclusão de que se trata de uma tecnologia mais sustentável. Levando em consideração o CO_2 produzido durante os domínios *cradle-to-gate* e *gate-to-gate* do ciclo de vida do DMC, inclusive aquele produzido para a geração de energia, a razão de seqüestro da ROTA 5 é de 37%, ou seja, para cada tonelada de DMC produzido, seqüestram-se 370 kg de CO_2.

As rotas são concebidas para a produção de 150 kgmol/h de DMC. A lucratividade da ROTA 5 foi calculada em USD 80 M/ano, e o seqüestro líquido de CO_2 é de 36,7 mil t/ano. O exemplo apresentado demonstra que é possível desenvolver uma rota carbono-seqüestrante economicamente viável. O lucro obtido é de USD 2,18/t de CO_2 seqüestrado.

O estudo de caso apresentado está descrito em Monteiro *et al*. (2009a e 2009b).

6. Seqüestro Bioquímico de CO_2

Ainda na linha *CO_2-to-liquids* (CO_2TL), neste Capítulo são avaliados processos que incluem a biofixação de CO_2 por organismos fotossintetizantes.

6.1. Biofixação de CO_2 para a Produção de Biocombustíveis

O seqüetro bioquímico é uma tecnologia que tem atraído atenção por contemplar a produção de biomassa através da fixação de CO_2 por organismos fotossintetizantes. A biomassa produzida é processada, podendo dar origem a biocombustíveis como o bioetanol e o biodiesel. Comparado à gasolina, que emite 2,8 kg de CO_2/l, o etanol feito a partir da cana de açúcar reduz as emissões em 90%, enquanto a redução associada ao etanol de milho é de 15 a 25%. Com relação ao diesel convencional, o biodiesel, obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais, tem potencial para reduzir as emissões de CO_2 em 40 a 60% (IEA, 2007).

As tecnologias CO_2TL devem evoluir consideravelmente nas próximas décadas. No caso do bioetanol, as pesquisas concentram-se na produção de combustível a partir de biomassa ligno-celulósica, o que amplia a variedade e a quantidade de biomassa disponível para a produção do álcool. Dentre as novas matérias-primas, poderão ser utilizados rejeitos das indústrias agrícola e florestal, o que contribuirá para a redução da demanda por terras para a produção de biocombustíveis, diminuindo assim a competição destes com alimentos (IEA, 2007).

No caso do biodiesel, as possibilidades que se apresentam são várias. Uma modificação no processo de transesterificação pode substituir o metanol de origem fóssil por bioetanol, levando à produção de etil ésteres (e não a metil ésteres, como é o caso atual). Além disso, novas matérias-primas estão sendo pesquisadas, como óleo de cozinha reciclado e gordura animal (IEA, 2007).

Possibilidades mais radicais são as substituições do processo convencional de transesterificação pela hidrogenação de óleos e gorduras, ou a produção de biodiesel sintético a partir da gaseificação da biomassa seguida da conversão catalítica do gás a líquidos, utilizando o processo Fischer-Tropsch (BTL, *biomass-to-liquids*).

Contudo, Wang *et al.* (2008) estimam que o potencial de captura de CO_2 na agricultura, através do cultivo de vegetais superiores, corresponde a apenas 3 a 6% das emissões fósseis. Borges *et al.* (2007) indicam que o potencial de seqüestro de carbono por reflorestamento é de 3 a 4 tC/ha/a, enquanto o potencial de biofixação por microalgas pode atingir 36,5 tC/ha/a, conforme a Tabela 14. Estes valores deixam claro que, para fins de seqüestro de CO_2 e, portanto, de forma consoante com

os objetivos desta Dissertação, o emprego das microalgas como agente de biofixação deve ser avaliado.

Tabela 14 – Potenciais no seqüestro de carbono

	Seqüestro de CO_2 (t C . ha^{-1} . a^{-1})
Oceanos	1 – 4
Lagoas	5 – 8
Reflorestamento	3 – 4
Microalgas	**11 - 36,5**

Fonte: Borges *et al.*, 2007

Além do grande potencial de seqüestro, as microalgas apresentam como grandes vantagens frente ao cultivo de plantas oleaginosas o reduzido *footprint*, decorrente da alta taxa de crescimento, do alto teor de lipídios, e do fato de poderem ser cultivadas em reatores. A Tabela 15 apresenta uma comparação entre possíveis fontes produtoras de óleo para biodiesel e a porcentagem da área de cultivo nos EUA para produção de biodiesel correspondente a 50% do diesel fóssil atualmente consumido naquele país, evidenciando a vantagem comparativa das microalgas sobre as plantas oleaginosas quanto ao uso de terra.

Tabela 15 – Comparação entre diferentes culturas para produção de biodiesel

Cultura	Rendimento em óleo (L/ha)	Área de cultivo requerida (M ha)[(a)]	Percentagem da área dos EUA (%)
Milho	172	1540	846
Soja	446	594	326
Canola	1190	223	122
Coco	2689	99	54
Palma	5950	45	24
Microalga com 30% do peso seco em óleo	**58700**	**4,5**	**5,5**

Fonte: Chisti, 2007
(a) Área de cultivo requerida para a produção de 50% do diesel consumido nos EUA

Ressalta-se que, por serem organismos mais simples em relação aos vegetais superiores, as microalgas têm maior versatilidade: as condições de cultivo podem ser otimizadas de modo a estimular seu metabolismo e enriquecer a biomassa em um metabólito desejado (ROSENBERG,

2008). Este metabólito pode ser um produto de alto valor agregado, como é o caso do beta-caroteno, o que contribui para a lucratividade do processo em questão.

Sobre as Microalgas

A Literatura revela o potencial das microalgas como recurso natural para a produção de biocombustíveis, tais como: biodiesel (CHISTI, 2007); metano (SPOLAORE *et al*. 2006); biohidrogênio (GHIRARDI *et al*. 2000); e bioóleo (ZHANG *et al.*, 2007). A possibilidade de produzir gás de síntese (*biosyngas* - OLOFSSON *et al.*, 2005) a partir destes microorganismos posiciona-os como relevantes precursores na Indústria Química.

Neenam *et al.* (1986) listam as características desejáveis em microalgas para captura bioquímica de CO_2, dentre as quais: tolerância a altas temperaturas e a ampla faixa de temperatura; tolerância a alta salinidade e a ampla faixa de salinidade; resistência a fotoinibição (manter crescimento sob alta incidência luminosa); alta taxa de crescimento (alta produtividade); alta eficiência fotossintética (alta conversão); características que facilitem a colheita, como um bom volume celular; resistência a predadores e contaminantes; ausência de toxicidade; permanência em suspensão no meio de cultura (não aderir às paredes do reator); tolerância a altas concentrações de CO_2; importância comercial de bioprodutos associados à cepa.

Identificada a espécie com o melhor elenco de características, a localização do empreendimento deve atender a outras especificações como adequação climática e disponibilidade de espaço, água salina e CO_2. Estas condições apontam para o cultivo *offshore* de microalgas, onde o espaço e a água salina são abundantes, e o CO_2 pode ser obtido junto a plataformas de exploração de óleo e gás. Para avaliar a viabilidade desta e de outra opções, é preciso conhecer o sistema de cultivo de microalgas.

Um aspecto importante a ser estudado é a composição das microalgas. A partir da quantidade de carbono na estrutura do microorganismo, e uma vez que a fonte de carbono utilizada no cultivo é o CO_2, a determinação da composição permite quantificar o gás seqüestrado. O CO_2 é metabolizado em glicose pelas microalgas através da fotossíntese. A glicose, por sua vez, participa de complexas vias metabólicas, nas quais o carbono assume a forma, principalmente, de lipídios, proteínas e carboidratos.

A composição das microalgas varia de acordo com a espécie analisada e com as condições de cultivo. É possível estabelecer uma composição aproximada, geralmente reportada em termos de frações mássicas de proteínas, lipídios, carboidratos e cinzas, ou de fórmula estrutural mínima, isto é,

da relação molar entre os elementos presentes nas células (C, H, O, N, P e, mais raramente, Mg, Na, Ca, Fe, e outros metais). A partir da fórmula estrutural mínima de moléculas típicas para as classes proteína, lipídio e carboidratos (NORLAND *et al*., 1995), e cinzas (estimada a partir do trabalho de HO *et al*., 2003) é possível fazer estimar fórmula estrutural mínima conhecendo-se as frações mássicas de proteínas, lipídios, carboidratos e cinzas e vice-versa.

Sistemas de cultivo de microalgas

Os principais sistemas utilizados para produção de microalgas são as lagoas e os fotobiorreatores.

As lagoas mais empregadas são do tipo *raceways,* que consistem em tanques com sistemas de agitação e recirculação. Esta tecnologia é utilizada há décadas para produção de microalgas com fins alimentícios, conforme ilustrado na Figura 46. Os custos de construção e operação das lagoas são baixos, e a operação é bastante simples. Segundo Ben-Amotz (2008), a tecnologia é empregada desde a década de 1950 em Taiwan e no Japão.

Com projeto adequado, o emprego de fotobiorreatores permite explorar o espaço vertical e aumentar a área iluminada, reduzindo o *footprint* e possibilitando emprego de culturas densas. Os fotobiorreatores permitem ainda maior controle do processo, fatores estes que resultam em alta produtividade: enquanto a produtividade média das lagoas é de 0,5 g de biomassa por litro por dia, em fotobiorreatores este valor é até 92% maior (CHISTI, 2007).

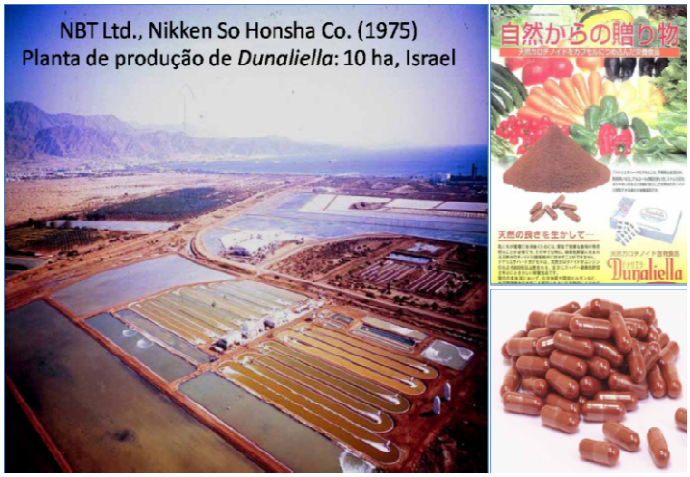

Figura 46 – Cultivo de *Dunaliella* e utilização da microalga para fins alimentícios

Adaptado de: Ben-Amotz (2008)

O sistema de cultivo em fotobiorreatores tem sido largamente pesquisado em escalas piloto e laboratorial. Cita-se o trabalho de Sandnes *et al.* (2005), que realizaram experimentos em fotobiorreator tubular com os tubos dispostos na vertical formando uma grade (b*iofence*, Figura 47). Foram utilizadas três grades de 48 tubos de 2,44 m de comprimento e 30 mm de diâmetro interno, resultando com um volume total de 600 litros. A maior produtividade alcançada pelos autores foi de 0,8 $g.l^{-1}d^{-1}$ para uma concentração inicial de 10 mg/l.

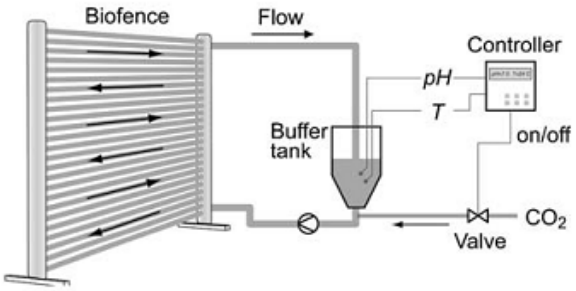

Figura 47 – Fotobiorreator tubular (*biofence*)

Fonte Sandnes *et al.*, 2005

As experiências em escala comercial, no entanto, são limitadas. Em 1990, a empresa *Photo Bioreactors Ltd.* (PBL) instalou um sistema para produção de *Dunaliella* em escala comercial em Cartagena, Espanha. Diversas falhas de projeto, tais como um sistema inadequado para a remoção de oxigênio e a escolha de um material para os tubos não resistente à incidência de luz solar levaram ao fracasso da planta, que foi fechada em 1991 (WASANASATHIAN e PENG, 2006, p. 493).

Como exemplos de fotobiorreatores que operam comercialmente com sucesso, citam-se o reator tubular da *Algatechnologies Ltd*., utilizado para a produção de *Haematococcum pluvialus* (para a obtenção de astaxantina) e o reator da *Mera Pharmaceuticals – Mera Growth Module*, MGM. Este último conta com um sistema de controle que permite ajustar as condições de temperatura, luminosidade, concentração de nutrientes e pH, de modo a otimizar a taxa de crescimento das microalgas, maximizando assim a produção (WASANASATHIAN e PENG, 2006, p. 494).

O primeiro MGM tinha a capacidade de “alguns milhares de litros”, mas, em 1998, este volume foi quintuplicado. A Mera autoproclama seus módulos MGM como os maiores fotobiorreatores em operação, e acredita que eles sejam a base para o estabelecimento de uma nova e grande indústria, que utilizará estes fotobiorreatores de escala comercial para o cultivo de microalgas visando à obtenção de produtos de alto valor agregado (MERA Pharmaceuticals).

O cultivo de microalgas requer a alimentação de CO_2 e nutrientes (N, P, K, Fe, entre outros). Além disso, como nos processos de colheita e processamento de biomassa perde-se uma quantidade significativa de água, é necessário que esta seja reposta. Por este motivo, o cultivo de microalgas deve ser realizado *offshore* ou próximo de uma fonte de água salgada. Na Figura 46 observa-se que a planta de produção de *Dunaliella* está próxima do Mar Mediterrâneo.

Normalmente, utiliza-se CO_2 tratado na alimentação das microalgas. No entanto, a *Seambiotic* mostrou recentemente que é possível a utilização direta de gás de combustão para no cultivo das mesmas. Surpreendentemente, microalgas do gênero *Nannocholopsis* crescem melhor quando alimentadas por gás de combustão de uma termoelétrica a carvão do que com CO_2 puro (BEN-AMOTZ, 2008).

Após o cultivo, a biomassa é recuperada, em processos de separação por centrífugação ou filtração, caso em que normalmente se emprega um agente floculante. A escolha do processo deve ser orientada pela quantidade de umidade que pode estar presente na biomassa obtida, o que por sua vez depende do uso que se deseja dar à biomassa.

Balanço de massa para uma unidade de biofixação de CO_2 pro microalgas

Propõe-se um estudo exploratório sobre a utilização de CO_2 de fontes industriais para a obtenção de olefinas leves, hidrogênio, metanol e DME. Para tanto, avalia-se a tecnologia de seqüestro bioquímico, utilizando microalgas, para a produção de biomassa. O cultivo e o processamento da biomassa são simulados em ambiente UNISIM DESIGN.

A primeira etapa da simulação consiste em modelar um fotobiorreator. Para a quantificação da biomassa produzida por massa de CO_2 capturado, é necessária a composição da biomassa, que depende da cepa empregada. Seleciona-se a espécie *Isochrysis galbana*, que tem teor de C de 50,8% e taxa de crescimento de 1,84 d^{-1}.

Através do balanço de massa para o carbono, calcula-se que é produzida 0,5 t de biomassa por t de CO_2 (gás rico proveniente de unidade de captura de CO_2). A Tabela 16 mostra o balanço de massa realizado, que inclui biomassa, água, nutrientes e o oxigênio produzido na fotossíntese.

A partir do modelo proposto para o fotobiorreator, são estudados e simulados os processos de utilização de biomassa para a obtenção dos produtos de interesse. O estudo realizado será descrito nos itens que se seguem.

Tabela 16 - Balanço de Massa para a Unidade de Biofixação de CO_2

Item	t / t CO_2 biofixado
Biomassa produzida em base seca (*Isochrysis galbana*)	0,500
Biomassa produzida em base úmida	1,310
Óleo de biomassa (*Isochrysis galbana*)	0,109
Nitrato de Amônia ($NH_4(NO_3)$)	0,292
Fosfato de sódio di-hidrogênio ($NaH_2PO_4.H_2O$)	0,094
Água necessária para reposição	0,809
Oxigênio produzido na fotossíntese	0,727

6.2. Processamento da biomassa

Depois dos processos de crescimento e colheita, a biomassa obtida é processada para a geração de energia ou produtos químicos. As várias opções tecnológicas existentes para este processamento primário classificam-se em bioquímicas ou termoquímicas. A conversão bioquímica, que emprega enzimas e microrganismos, inclui a digestão anaeróbica e a fermentação. A conversão termoquímica engloba a gaseificação, a pirólise (lenta, rápida, *flash* ou a vácuo), o refino hidrotérmico (em água ou solvente) e a combustão (UCAR e OSZCAN, 2008).

Como principais produtos resultantes do processamento primário, destacam-se nesta Dissertação o biogás, o gás de síntese e o bio-óleo, matérias-primas para a obtenção de olefinas leves, combustíveis líquidos e/ou geração de energia, através do processamento secundário. A Figura 48 apresenta as alternativas aqui destacadas como as mais promissoras para a obtenção de cada um desses produtos.

Araújo *et al.* (2008) avaliaram qualitativamente as possibilidades de processamento da biomassa por digestão anaeróbica, gaseificação, pirólise, e extração e pirólise de óleo vegetal. A luz de tal análise, e para os fins pretendidos nesta Dissertação, seleciona-se a gaseificação como opção de processamento primário da biomassa.

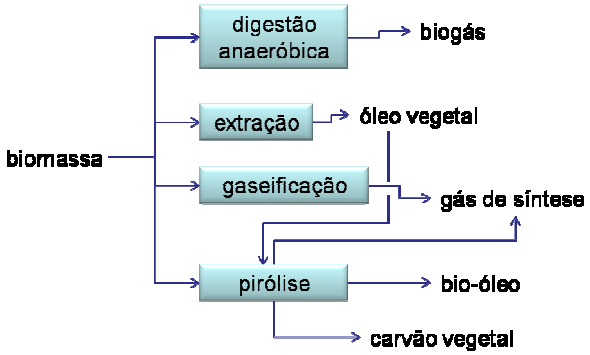

Figura 48 – Opções de processamento primário de biomassa avaliadas por Araújo et al., 2008

Gaseificação de biomassa

A gaseificação consiste na combustão incompleta da biomassa, na presença de um oxidante (oxigênio puro ou diluído, e/ou vapor de água), levando majoritariamente a CO e H_2 (gás de síntese). Através do processamento secundário, o gás de síntese pode ser convertido a combustíveis líquidos – via síntese de *Fischer-Tropsch*, ou a olefinas – a partir de intermediários como metanol e dimetil-éter.

Durante a gaseificação ocorrem inúmeras reações, como as de pirólise, combustão, craqueamento térmico, oxidação parcial e as reações de gaseificação propriamente ditas. O processo se inicia com a pirólise da biomassa, a temperatura em torno de 500°C. Da pirólise, resultam gases (H_2, CO, CO_2, CH_4), alcatrão (compostos aromáticos, alifáticos e polares) e carvão vegetal. Os produtos da pirólise são então oxidados (parcial ou completamente) pelo oxigênio, em reações altamente exotérmicas, que elevam a temperatura do meio a cerca de 1000°C. Em temperaturas elevadas, o alcatrão sofre craqueamento térmico e o carvão vegetal sofre combustão, ambos dando origem a gases. Os gases reagem ainda entre si e com o carbono (CENBIO, 2002). As principais reações estão listadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Principais reações que ocorrem nos gaseificadores de biomassa

Reações exotérmicas	
combustão	voláteis e alcatrão + $O_2 \rightarrow CO_2$
oxidação parcial	voláteis e alcatrão + $O_2 \rightarrow CO$
metanação	voláteis e alcatrão + $H_2 \rightarrow CH_4$
water-gas shift	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
metanação do CO	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
Reações endotérmicas	
reação vapor-carbono	voláteis e alcatrão + $H_2O \rightarrow CO + H_2$
reação de Boudouard	voláteis e alcatrão + $CO_2 \rightarrow 2CO$

Conforme mencionado, o produto final da gaseificação da biomassa é o gás de síntese. A composição desse gás e a razão $CO:H_2$ dependem do projeto e das condições de operação do gaseificador, que definem o equilíbrio entre as várias reações que nele ocorrem.

A maior parte das tecnologias de gaseificação é desenvolvida com o objetivo de gerar energia, casos em que a propriedade mais importante do gás de saída é seu poder calorífico. A composição química do gás de síntese só passa a ser um fator primordial para tecnologias desenvolvidas para a obtenção de gases que sirvam como matéria-prima. Ciferno e Marano (2002) apontam que, neste segundo caso, faz-se importante operar acima dos 1200°C, temperatura a partir da qual todo o metano é convertido. Além disso, os autores sugerem que a operação sob alta pressão (> 20 bar) é interessante, uma vez que os processos de síntese se dão a pressões elevadas.

Devido à grande quantidade de variáveis no que diz respeito à biomassa, ao projeto e ao processo em si, a gaseificação é um campo que oferece ampla possibilidade de otimização e modificação de processos (OLOFSSON *et al*., 2005). Quanto às possibilidades de projeto, há dois principais tipos de gaseificadores: os de leito fixo e os de leito fluidizado.

Gaseificadores de Leito Fixo

Os gaseificadores de leito fixo são indicados para pequenas vazões de biomassa, e podem operar em contra-corrente (*updraft*), em co-corrente (*downdraft*), ou em corrente cruzada (*crossdraft*).

Na operação em contra-corrente, a biomassa é alimentada pelo topo, enquanto o agente oxidante (geralmente ar) é alimentado pelo fundo do gaseificador, onde fica a grelha. Na região da grelha a temperatura é alta, acima de 1000°C, e a gaseificação é eficiente. Entretanto, a temperatura cai para cerca de 500°C no topo do gaseificador, região na qual passam a predominar as reações de pirólise. Os gases, retirados pelo topo do gaseificador, têm alto teor de alcatrão, de 10 a 20% (CENBIO, 2002).

A Figura 49 traz um esquema de gaseificador de leito fixo operando em contra-corrente. O leito é dividido em quatro regiões. Na região de oxidação, há a formação de CO_2 e H_2O, que são reduzidos em seguida, dando origem a CO e H_2. Na região de pirólise, há a formação de alcatrão. Na região de secagem, os gases quentes vaporizam a água presente na biomassa que é alimentada e com isso perdem calor.

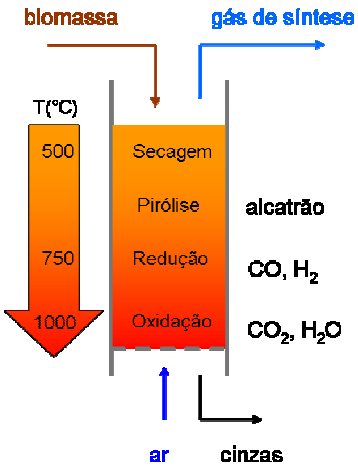

Figura 49 – Gaseificador de Leito Fixo Operando em Contra-corrente

Na operação em co-corrente, os gases são forçados a passar pela região quente antes de deixarem o gaseificador, o que garante a combustão do alcatrão. Como resultado, o teor de alcatrão no gás de síntese cai para 1000 a 2000 ppm – resultado alcançado pelo gaseificador co-corrente estratificado com capacidade de 1 t/dia desenvolvido por Reed e Graboski, no Solar Energy Research Institute, em 1982. Por outro lado, cerca de 5% do carbono não é convertido (CENBIO, 2002).

Dasappa *et al.* (2004) descrevem o funcionamento de gaseificadores co-corrente desenvolvidos pelo Indian Institute of Science (IIS), cuja tecnologia foi importada pelo Brasil (CENBIO, 2002). Tais gaseificadores são utilizados em áreas rurais para a geração de energia. As vazões de alimentação de biomassa reportadas variam de 60 a 500 kg/h, e os gaseificadores produzem de 0,2 a 2 MW.

Segundo Olofsson *et al*. (2005), um dos problemas dos gaseificadores co-corrente é o alto teor de CO_2 no gás de síntese, uma vez que a oxidação, nesses sistemas, é bastante eficiente.

A Figura 50 mostra um esquema de gaseificador de leito fixo operando em co-corrente. As quatro regiões de operação observadas nos gaseificadores contracorrente estão presentes, mas em distribuição espacial diferente.

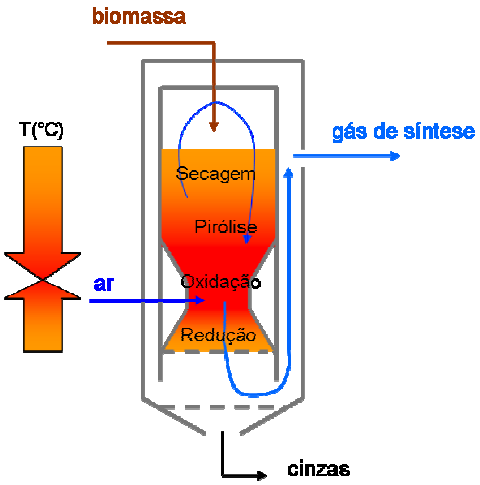

Figura 50 – Gaseificador de Leito Fixo Operando em Co-corrente

Os gaseificadores de corrente cruzada têm desempenho inferior, produzindo um gás com grande quantidade de alcatrão e baixo poder calorífico Olofsson *et al.* (2005). Portanto, tal tecnologia não será analisada em maiores detalhes. De acordo com Ciferno e Marano (2002), o funcionamento dos gaseificadores de leito fixo foi demonstrado apenas em uma faixa limitada de condições operacionais. Adicionalmente, a tendência de produção de grandes quantidades de alcatrão ou carvão vegetal faz com que a tecnologia de leito fixo não seja considerada como promissora para grande escala.

Gaseificadores de Leito Fluidizado

Os gaseificadores de leito fluidizado operaram com leito borbulhante ou circulante, constituído por areia (ou uma mistura de areia e materiais como alumina e dolomita). A fluidização do leito garante melhor distribuição do calor ao longo do gaseificador, o que faz com que o tempo de residência da biomassa no gaseificador seja baixo, tornando possível a operação em maior escala em relação aos gaseificadores de leito fixo (ECOTRAFFIC R&D e NYKOMB SYNERGETICS, 1997).

A empresa holandesa TNO desenvolve diferentes tecnologias de gaseificadores para geração de energia. As capacidades de geração reportadas pela empresa servem como comparação entre as escalas de operação possíveis em cada tecnologia: os gaseificadores de leio fixo são utilizados para geração de até 1MW; para a faixa de geração entre 1 e 10MW, a empresa desenvolve gaseificadores de leito fluidizado borbulhante; e, para a geração de mais de 10MW, gaseificadores de leito

fluidizado circulante (informação disponível em www.tno.nl). De acordo com Melo (2008), os gaseificadores de leito fluidizado operam com vazões de até 20t/h de biomassa.

A tecnologia de gaseificação de leito borbulhante é a mais demonstrada em termos comerciais, tendo operado a diferentes vazões e condições de temperatura e pressão (CIFERNO e MARANO, 2002). A Figura 51 mostra um esquema de gaseificador de leito fluidizado borbulhante. Uma desvantagem dessa tecnologia está na dificuldade de fluidizar do leito: se a velocidade dos gases não for adequada, a formação de "bolhas" grandes pode gerar *bypass* dos voláteis, o que diminui a conversão e leva a um produto com impurezas (CIFERNO e MARANO, 2002). Com isso, segundo Olofsson *et al*. (2005), a concentração típica de alcatrão no gás de síntese é de 13500 mg/m³.

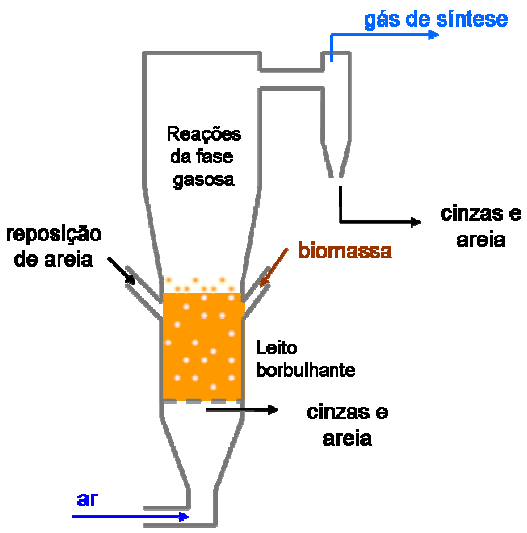

Figura 51 – Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante

Os gaseificadores de leito circulante (Figura 52) trabalham com alimentação do ar em velocidade suficiente para que haja transporte pneumático do leito, que se espalha por todo o gaseificador. Isso pode causar um gradiente de temperatura na direção de transporte de sólido, fazendo com que a distribuição de calor não seja tão uniforme quanto na operação com leito borbulhante. A areia e o carvão que deixam o vaso com o gás de síntese são recuperados em um ciclone e retornam ao gaseificador.

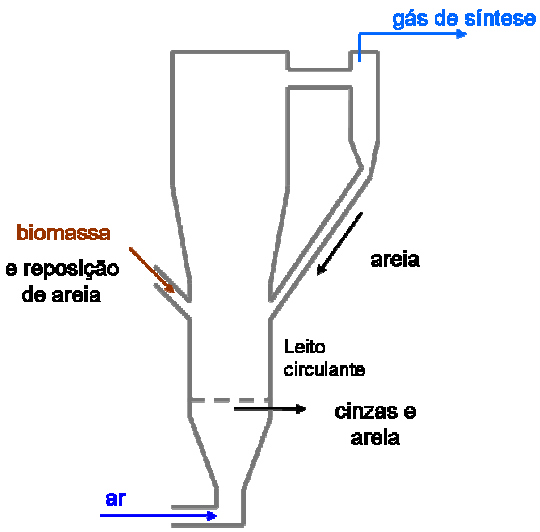

Figura 52 – Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante

Na operação com leito circulante em 2 estágios, a areia escoa entre as câmaras de gaseificação e de combustão. No gaseificador, onde há alimentação de biomassa e vapor de água, ocorre a pirólise rápida, com formação gases e de carvão vegetal (na superfície dos grãos de areia). A areia segue então para o combustor, onde há alimentação de oxigênio, garantindo a queima do carvão. A areia, quente, retorna ao gaseificador, e cede calor à biomassa alimentada, de modo que esta sofra pirólise (CIFERNO e MARANO, 2002).

Os gases resultantes da combustão do carvão podem ser utilizados para produção de vapor ou na secagem da biomassa. O gaseificador de leito circulante em 2 estágios da BCL/Ferco processa 24t/dia de madeira. Olofsson *et al*. (2005) apontam que esse é um dos sistemas mais interessantes de gaseificação de biomassa, mas pode exigir alto investimento. A Figura 53 mostra um esquema de gaseificador de leito fluidizado circulante em 2 estágios.

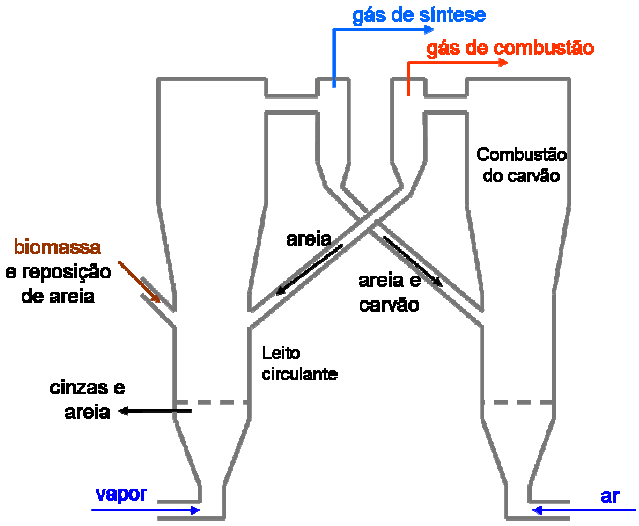

Figura 53 – Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante em 2 Estágios

Existem inúmeras outras tecnologias de gaseificação, mas boa parte não foi testada para a gaseificação de biomassa (operam com carvão mineral, licor negro, etc.), e por isso não foram consideradas nesta Dissertação. Também na foram consideradas tecnologias ainda em fase de testes em escala laboratorial. A Tabela 18, com dados compilados de Ciferno e Marano (2002), Olofsson *et al*. (2005) e CENBIO (2002), resume as tecnologias de gaseificação analisadas neste Dissertação.

Tabela 18 – Resumo das Tecnologias de Gaseificadores Analisadas

Tecnologias de gaseificadores	Leito Fixo		Leito Fluidizado		
	Contracorrente	Co-corrente	Borbulhante	Circulante	2 estágios
Limite de *scale-up*	<10 t/dia	<15 t/dia	ilimitado	ilimitado	ilimitado
Agente oxidante	ar	ar	ar, O_2, vapor	ar, O_2, vapor	ar, O_2, vapor
Pressão (bar)	atmosférica	atmosférica	1 a 35	1 a 19	atm./press.
Temperatura (°C)	300 a 1000	300 a 1000	650 a 950	800 a 1000	600 a 1000
Propriedades do gás de síntese					
LHV (MJ/Nm³)	4 a 5		4,5 a 13		12 a 18
alcatrão (mg/Nm³)	35000	500 a 1.000	13500	baixo	1.500 a 4.500
composição (%v)					
H_2		18	5 a 20	7 a 20	15 a 35
CO		19	12 a 17	9 a 22	14 a 45
CO_2		12	12 a 40	11 a 16	14 a 42
H_2O		0	< 18	10 a 14	0
CH_4		1,25	3 a 11	< 9	2 a 17.8

Assim, gaseificação permite alta conversão da biomassa em gás de síntese; tem operação comprovada em escala industrial; apresenta a possibilidade de otimização; e é capaz de processar biomassa úmida, reduzindo ou mesmo eliminando o custo de secagem.

Ainda sobre a possibilidade de processamento de biomassa úmida, é necessário destacar aqui uma segunda forma de se operar a gaseificação, conhecida convenientemente por gaseificação úmida. O processo consiste em operar a gaseificação sob alta pressão (P> 200 bar) e temperatura em torno de 600°C, com alimentação de biomassa com teor de umidade >70%. Segundo van Rossum *et al*. (2009), sob tais condições o processo leva a baixo rendimento em gás, o que pode ser revertido pela utilização de leito catalítico.

Os autores reportam experimentos nos quais atingem conversão satisfatória da biomassa em gases. No entanto, van Rossum *et al.* (2009) ainda não obtiveram sucesso na tentativa de projetar um reator capaz de reunir os dois leitos (de areia e catalítico), e portanto o processo exige dois vasos de reação. Conforme reportado pelos autores, o processo de gaseificação úmida, embora ainda incipiente, é uma tecnologia promissora, capaz de gerar hidrogênio ou metano (rendimentos em função do catalisador utilizado) sob alta pressão e com alto grau de pureza, o que eliminaria etapas de processamento *downstream*.

6.3. Simulação do processo de gaseificação de biomassa

Incorporação e Validação da Biomassa-Modelo em Ambiente UNISIM DESIGN

A Figura 54 ilustra a metodologia de *lumps* utilizada para a simulação da biomassa. As frações de proteínas e lipídios são caracterizadas de acordo com os trabalhos de Dien *et al.* (2006) e Ramos *et al.* (2009), respectivamente. O ajuste da composição de cada uma dessas correntes, bem como da proporção entre as vazões das mesmas, é realizado para que a composição da biomassa seja a média das composições reportadas em Araújo et al. (2008), conforme reportado na Tabela 19.

Tabela 19 – Composição adotada para a biomassa modelo.

Fração	% mássica
Lipídios	*25,7*
Proteínas	52,6
Carboidratos	*21,7*

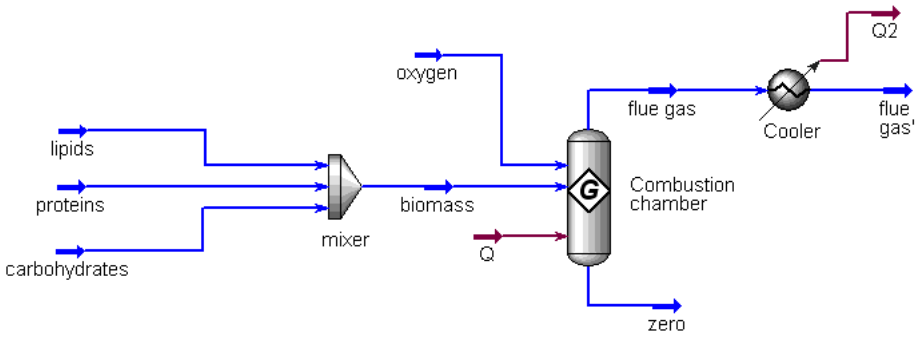

Figura 54 – Metodologia de "Lumps" e Cálculo do PCI da Biomassa Modelo

Fonte: Araújo *et al.*, 2008

O poder calorífico inferior (PCI) da biomassa-modelo é calculado de acordo com a Portaria ANP n°128, i.e., através da combustão total da biomassa a CO_2 e H_2O e subseqüente resfriamento do gás de combustão à temperatura original do combustível, sem que haja condensação do vapor de água. Para estado padrão, foi escolhida a temperatura de 150°C. O valor encontrado pela utilização deste método e alguns valores reportados na Literatura encontram-se na Tabela 20. Percebe-se que o valor aqui calculado é adequado à biomassa microalgal.

Tabela 20 – PCI da Biomassa Modelo.

	PCI (kJ/g)	Referência
Biomassa-modelo	20,24	valor calculado
Phaeodactylum triconutum	21,05	Thomas *et al.*, 1983
Chlorella emersoni	21	Scraggi *et al.*, 2002
Chlorella vulgaris	18	Illman, 2000
Chlorella protothecoidis	19	Illman, 2000
Chlorella sorokiniana	21	Illman, 2000
Chlorella min	21	Illman, 2000

A seguir investiga-se, para a biomassa modelo, a sensibilidade do processo de gaseificação com relação às condições operacionais. Para tanto, são escolhidas condições-padrão (Tabela 21) e a cada condição operacional são impostas variações, enquanto as demais permanecem constantes. Note-se que, para avaliar a influência da temperatura, mantendo-se a vazão de oxigênio constante, é necessário ceder ou retirar calor do processo, ignorando-se o fato de o reator ser, na realidade, adiabático. Para fins de simplificação, a alimentação do gaseificador é fixada em 1t/h de biomassa seca. Ressalta-se que os resultados apresentados neste subitem são exploratórios e visam, tão-somente, à validação da biomassa-modelo a partir do acompanhamento de seu comportamento

frente ao processo de gaseificação. As condições operacionais investigadas são: temperatura, pressão e vazão de oxidante.

Tabela 21 – Condições operacionais padrão

Condição operacional padrão	
Temperatura (°C)	1000
Pressão (atm)	1
Vazão de oxigênio (t/t biomassa)	0,45

Temperatura de Operação e Vazão de Oxigênio

A Figura 55 mostra a dependência da composição do gás de saída com relação à temperatura de gaseificação. A partir de 1000°C, as concentrações dos gases permanecem praticamente constantes, sendo que razão H_2:CO e as vazões de CO e H_2 são maximizadas, enquanto as de CO_2, CH_4 e água são minimizadas.

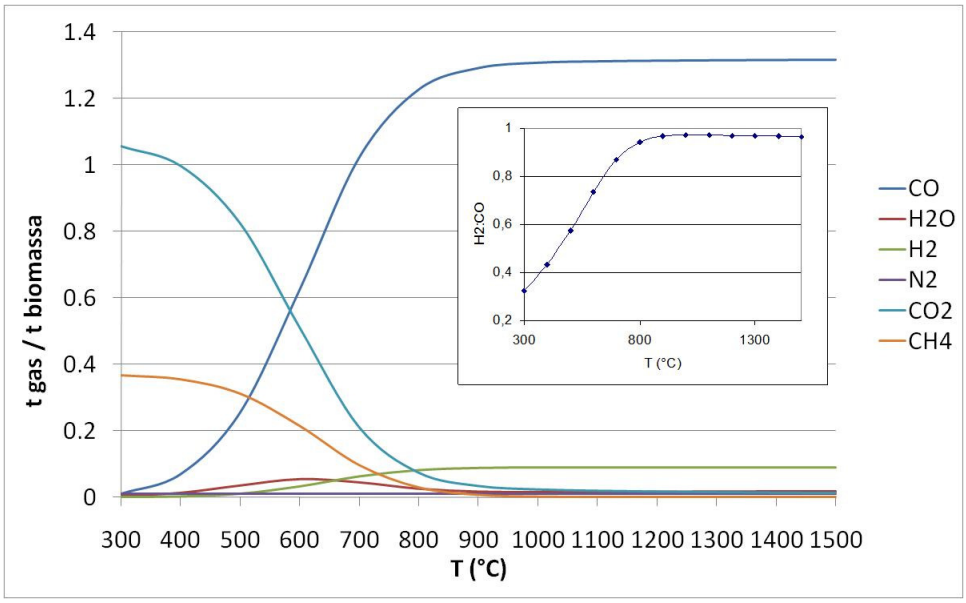

Figura 55 – Dependência do gás de saída com relação à temperatura

Pressão de Operação

Ciferno e Marano (2002) sugerem que a operação sob alta pressão (> 20 bar) é interessante, uma vez que os processos de síntese se dão a pressões elevadas. No entanto, na Figura 56 pode-se observar que, quanto maior a pressão, menor o rendimento em gás de síntese (H_2 e CO). Aumentos na pressão de operação, portanto, demandam aumento da temperatura de operação (que, conforme

visto, melhora a seletividade a GS). A viabilidade de se aumentar a pressão e a temperatura de operação deve ser estudada levando-se em consideração fatores econômicos e limitações de projeto. Nesta Dissertação, optou-se por conduzir os estudos sob pressão atmosférica.

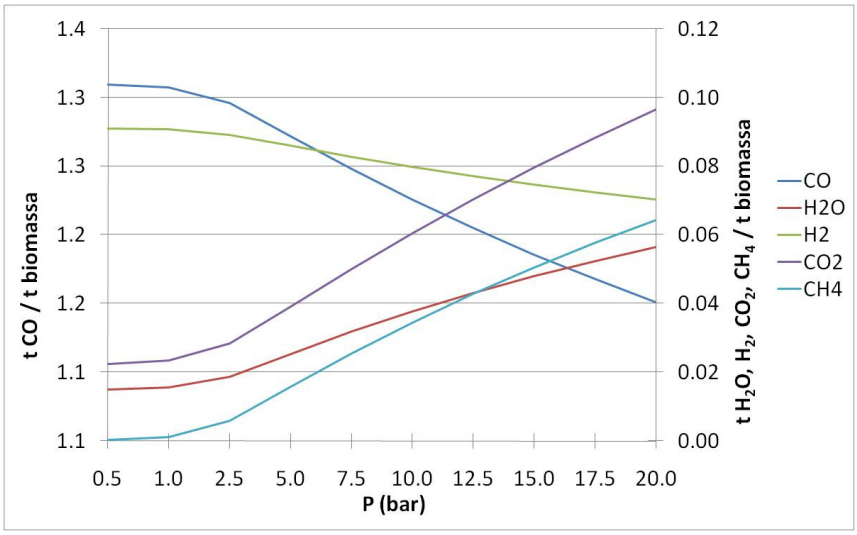

Figura 56 – Dependência do gás de saída com relação à pressão

Vazão de oxigênio

Para os estudos de validação da biomassa-modelo, utiliza-se oxigênio puro como oxidante. A Figura 57 mostra que há um ponto ótimo de operação, quando a vazão de alimentação de O_2 é de aproximadamente 45% (p/p) da vazão de biomassa.

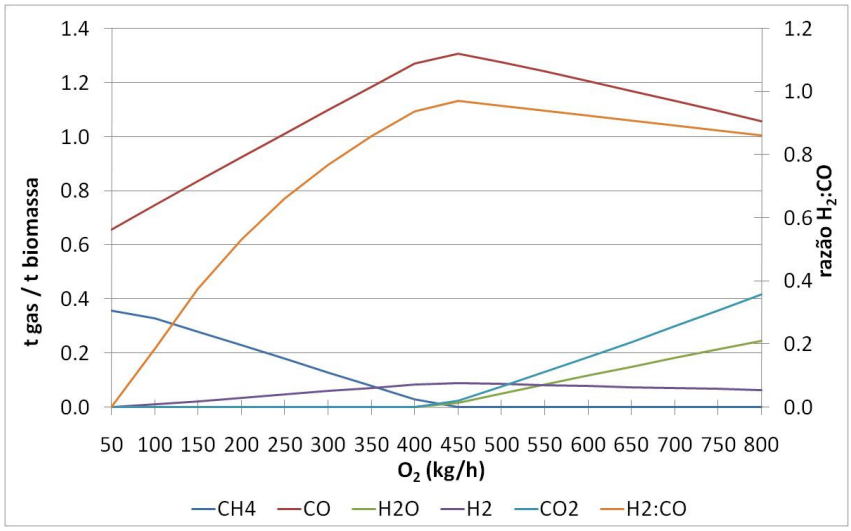

Figura 57 – Dependência do gás de saída com relação à vazão de oxigênio

O comportamento da biomassa-modelo durante a gaseificação é condizente com as descrições encontradas na literatura e analisadas nesta Dissertação. Considera-se, portanto, que o método proposto para a incorporação da biomassa no UNISIM DESIGN é válido.

Percebe-se ainda que a razão H_2:CO, em toda a faixa de operação aqui investigada, esteve sempre aquém do valor requerido pelo processos *downstream* (normalmente 2:1). Isso evidencia a necessidade de se utilizar também o vapor (e não apenas oxigênio) como oxidante. Assim, o teor de umidade presente na biomassa, que nesta etapa foi fixado em 5%, deve ser otimizado.

Gaseificação da Biomassa Modelo: Otimização de Parâmetros Operacionais

Ressalta-se que os resultados a serem apresentados nesse item dizem respeito apenas à gaseificação da biomassa-modelo. As condições operacionais ótimas devem ser investigadas para cada biomassa individualmente, uma vez que são função direta da composição da mesma.

O gaseificador, adiabático, é simulado utilizando-se um modelo de reator que calcula o equilíbrio termodinâmico do sistema estudado. Desta forma, os resultados por ele simulados correspondem à conversão teórica (máxima). Durante a gaseificação, a temperatura reacional é controlada pela vazão de oxigênio alimentada. Conforme os dados da literatura avaliados, e de acordo com o estudo apresentado no item anterior, a temperatura de operação da gaseificação deve ser igual ou superior a 1000°C. Nessa faixa de temperatura, segundo Hirano *et al.* (1998), a conversão do carbono na biomassa é muito próxima de 100%. Portanto, a utilização do reator de equilíbrio é justificada.

Adotando-se T=1000°C e pressão de 1 atm, investigam-se as quantidades ótimas de oxigênio e de umidade na biomassa para que a razão H_2:CO seja igual a 2. Essa decisão de projeto elimina a necessidade de uma unidade de *water-gas shift* que, caso contrário, seria necessária no processamento *downstream*, para ajuste da razão H_2:CO. Para ajustar a tal razão, busca-se o do deslocamento do equilíbrio da reação de *water-gas shift*, normalmente através da alimentação de vapor de água ao gaseificador.

Reação de *water-gas shift*: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Como a biomassa microalgal é obtida no processo de colheita com grande teor de umidade, propõe-se utilizar esta água para promover o deslocamento desejado. O fluxograma elaborado para o processo de gaseificação da biomassa modelo é ilustrado na Figura 58.

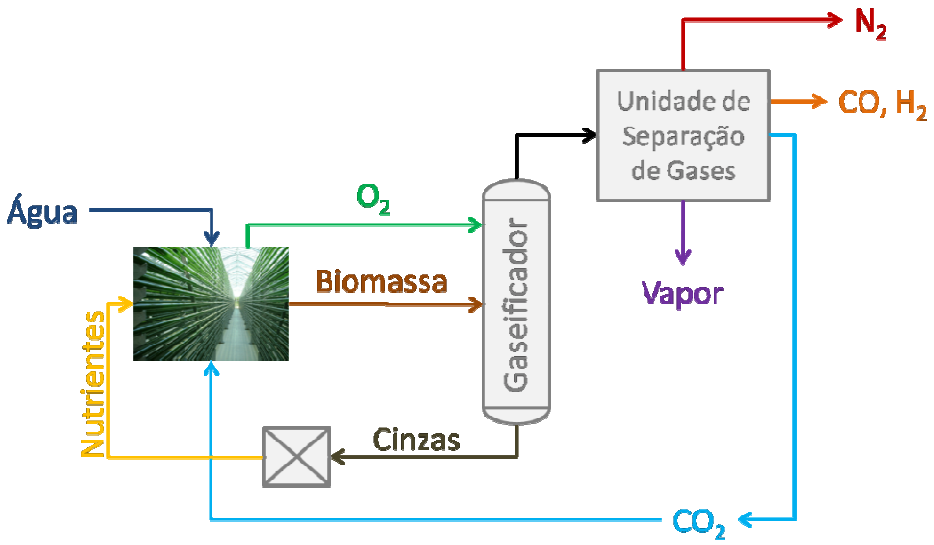

Figura 58 – Integração entre os processos de fotobiorreação e gaseificação da biomassa

A vazão de biomassa modelo é definida, na simulação, como uma função da quantidade de CO_2 biofixado no fotobiorreator. Esta vazão de CO_2, por sua vez, é composta tanto pelo CO_2 proveniente de fontes industrais quanto pelo reciclado do processo de gaseificação.

Fixada a vazão de biomassa seca, a otimização da gaseificação consiste no ajuste das vazões de oxigênio e de água (teor de umidade na biomassa), de modo a garantir dois objetivos: T = 1000°C e razão H_2:CO = 2:1. A solução ótima do problema da gaseificação depende ainda de uma terceira variável: a vazão de CO_2 a ser reciclado ao fotobiorreator.

Como visto, além do gás de síntese (CO e H_2), a gaseificação gera CO_2, nitrogênio e vapor. O CO_2 proveniente da gaseificação pode ser reciclado ao fotobiorreator, ou encaminhado para processos de seqüestro químico ou geológico. Enquanto o reciclo de CO_2 ao fotobiorreator requer aumento da capacidade deste equipamento, a adoção de outras alternativas de seqüestro exigem a construção de uma ou mais unidades de beneficiamento.

Para o caso de associação entre os seqüestros biológico e químico ou geológico, a produção de biomassa é tão menor quanto maior for o desvio de CO_2 para outros processos. Assim, estuda-se a variação do comportamento da gaseificação com a vazão de biomassa alimentada, para um o caso de vazão de CO_2 de fonte industrial de 50.000 t/ano. A Figura 59 mostra a linearidade de tal

comportamento, para a faixa de alimentação de biomassa relativa ao reciclo de 0 a 100% do CO_2 ao fotobiorreator.

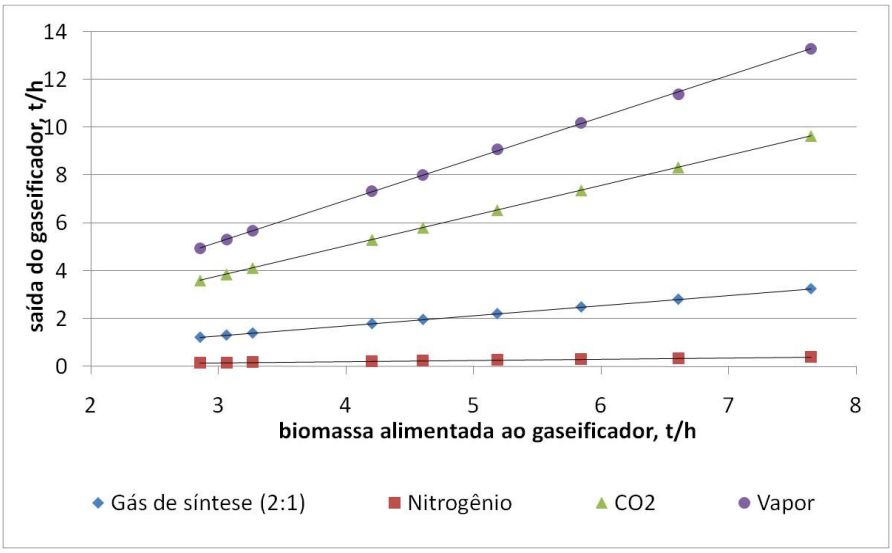

Figura 59 –Processos Integrados de Fotobiorreação e Gaseificação da Biomassa

Assumindo que se escolha a biofixação como única opção de captura de CO_2, e que, portanto, ele seja totalmente reciclado ao fotobiorreator, os resultados da fotobiorreação e da gaseificação são conforme o expresso na Tabela 22.

Tabela 22 – Resultados da fotobiorreação e da gaseificação, por tonelada de CO_2 capturado

Entrada no fotobiorreator	
	t
CO_2 de fontes industriais	1,000
CO_2 reciclado (100% de reciclo)	1,675
Alimentação total de *CO_2*	*2,675*
Nutrientes	0,923
Biomassa seca	1,339
Oxigênio	1,946
Entrada no gaseificador	
Biomassa seca	1,339
Umidade na biomassa	2,085
Oxigênio	1,236
Saída do gaseificador	
Gás de síntese (2:1)	0,570
Nitrogênio	0,068
CO_2	1,675
Vapor	2,331

É importante ressaltar que, na reação de fotossíntese, a relação estequiométrica entre o CO_2 consumido e o O_2 produzido é de 1:1. Isso permite que todo o oxigênio necessário à gaseificação seja obtido no fotobiorreator (conforme indicado na Tabela 22, o oxigênio é produzido em excesso).

Gaseificação de Espécies Selecionadas de Microalgas

São selecionadas seis espécies de microalgas para compor o estudo da simulação da gaseificação de biomassa, a saber: *Isochrysis galbana, Dunaliella salina, Nannochloropsis oculata, Spirulina platensis, Chlorella* sp. e *Botryococcus braunii*. Para cada uma das espécies, busca-se a otimização da razão H_2:CO = 2, variando o teor de umidade na biomassa. A vazão de oxigênio é especificada de modo a manter a temperatura operacional em 1000°C. Considera-se ainda que todo o CO_2 produzido na gaseificação é reciclado ao fotobiorreator, ou seja, em cada um dos seis casos estudados, a produção de gás de síntese (GS) é ajustada de modo a garantir 100% de seqüestro.

Os resultados das otimizações, mostrados na Tabela 23, demonstram a sensibilidade da gaseificação à composição da biomassa. É expressivo que, em todos os casos estudados, o teor ótimo de umidade na biomassa seja de aproximadamente 60%. Este resultado representa uma grande economia por eliminar a etapa de secagem da biomassa.

Tabela 23 – Condições operacionais otimizadas e resultados obtidos

Microalga	Condições operacionais		Resultados		
	Vazão O_2 (t/h)	Umidade (% p/p)	Biomassa alimentada (t/h)	Gás de síntese (t/h)	t GS / t biomassa
D. salina	4,6	59,13%	5,68	1,73	0,31
N. oculata	7,53	61,32%	7,93	3,59	0,45
I. galbana	10,74	61,81%	10,87	5,41	0,50
B. braunii	29,71	63,88%	25,75	17,75	0,69
S. platensis	7,50	60,61%	8,34	3,30	0,40
***Chlorella* sp.**	8,88	61,06%	9,54	4,11	0,43

Os resultados são comparados em termos de:

1) rendimento em gás de síntese (t GS / t biomassa): mede a seletividade a GS de cada uma das seis microalgas avaliadas. Esta medida é equivalente ao índice Material (M), conforme definido por Marteel *et al.* (2003), utilizado previamente para avaliar as rotas de produção de DMC;

2) volume relativo do fotobiorreator, considerando-se como base o volume calculado para o cultivo de *I. galbana*. Quanto maior o volume, maiores os custos capitais e operacionais; portanto, esta pode ser entendida como uma métrica econômica indireta.

Na Figura 60, nota-se que a microalga *B. braunii* tem o melhor rendimento mássico em gás de síntese, seguida por *I. galbana* e *N. oculata*. Tal resultado, embora expressivo, precisa ser relativizado. Conforme a Tabela 23, *B. braunii* e *I. galbana* são as microalgas que exigem as maiores vazões de alimentação de biomassa ao gaseificador. A alta vazão de biomassa, por sua vez, tem impacto no volume (e, portanto, no *footprint*) do fotobiorreator.

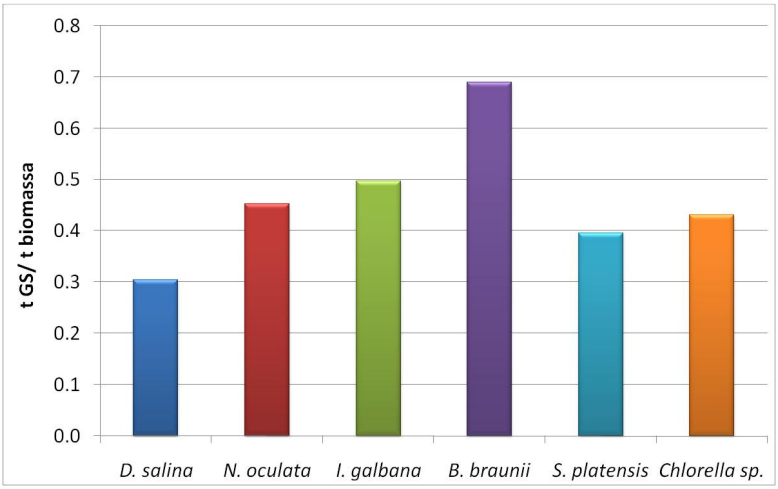

Figura 60 – Rendimento em Gás de Síntese de Cada uma das Microalgas Selecionadas

O segundo fator a influenciar o volume do fotobiorreator é a taxa de crescimento das microalgas. Tomando-se o volume do fotobiorreator necessário ao cultivo de *I. galbana* (V_{ig}) como referência, determinam-se os volumes relativos para o cultivo das demais espécies de microalgas, com base nas vazões de produção otimizadas. A Figura 61 mostra os resultados de volume relativo, além da taxa de crescimento das microalgas avaliadas. O cultivo da microalga *N. oculata* exige volume do fotobiorreator igual 1,26V_{ig}. Já para *B. braunii*, o volume do fotobiorreator é de 2,13V_{ig}.

Assim, levando-se em consideração os critérios de rendimento em GS e de volume do fotobioreator, a escolha da melhor microalga fica entre *I. galbana* e *N. oculata*. No entanto, conforme pode ser observado na Figura 62, *N. oculata* tem volume celular bastante reduzido (cerca de 2µm³). Essa característica dificulta processos os de colheita, o que faz com que a microalga, apesar dos bons resultados obtidos, seja descartada para uso industrial. Por outro lado, o volume celular de *I. galbana* é bastante próximo do volume das microalgas do gênero *Chlorella*. Uma vez que *Chlorella* é um gênero de microalgas bastante cultivado industrialmente, isso aponta para a

viabilidade da colheita de *I. galbana*. Assim, as métricas escolhidas e o relevante aspecto operacional representado pelo volume celular apontam para a espécie *Isochrysis galbana* como a microalga mais indicada para a biofixação de CO_2 de origem industrial dentre as avaliadas.

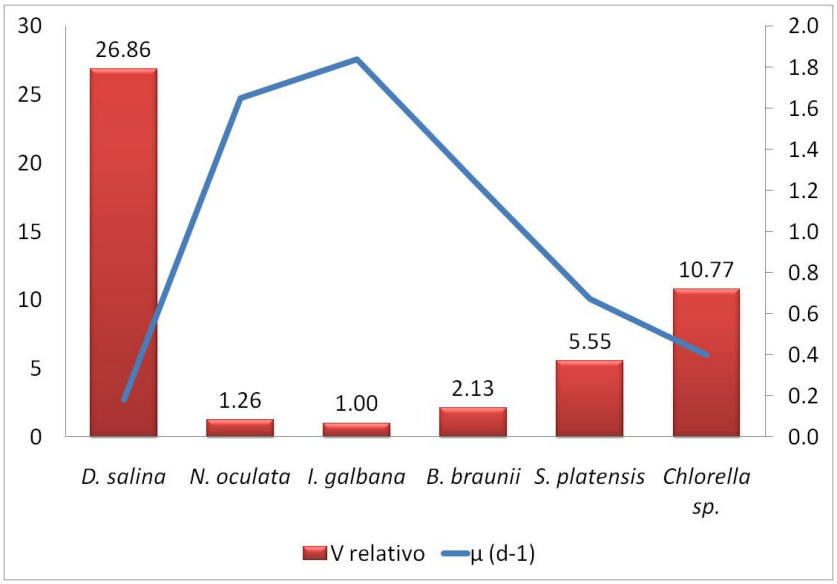

Figura 61 – Volume Relativo do Fotobiorreator (*I. galbana* = 1) e Taxa de Crescimento de cada uma das Microalgas Selecionadas

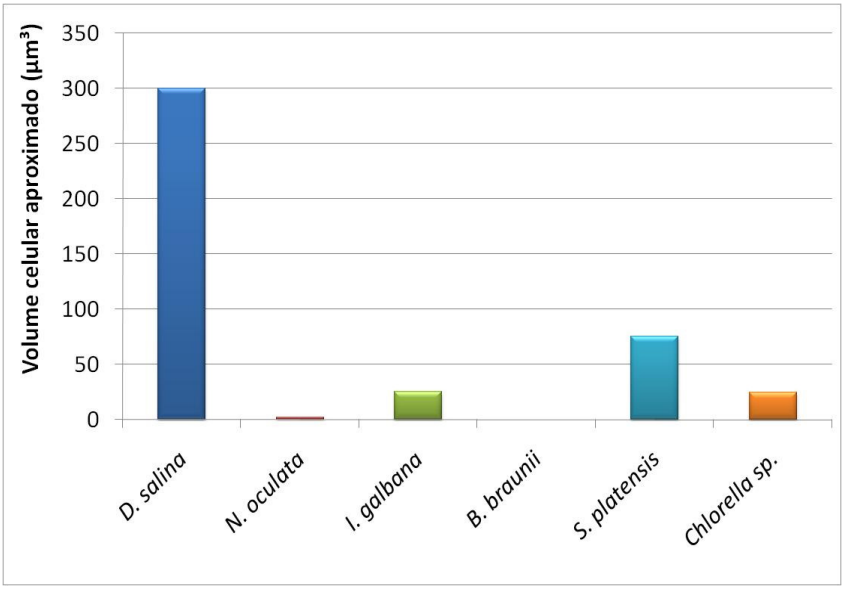

Figura 62 – Volume Celular Aproximado de cada uma das Microalgas Selecionadas

6.4. Processamento Secundário da Biomassa

Avaliam-se opções de processamento secundário de biomassa, ou seja, de utilização do gás de síntese obtido pela gaseificação de biomassa (*biosyngas*) para a obtenção de produtos com valor de mercado. São avaliadas as tecnologias BTP (*biomass to plastics*) e BTL (*biomass to liquids*).

O ponto de partida para o processamento secundário é o gás de síntese (GS). A Figura 63 mostra a análise de van der Drift *et al.* (2004) sobre o mercado mundial deste gás, que em 2004 era de 6.000 PJ/ano. Os autores estimam, para 2040, um mercado de 50.000 PJ. Corroborando tal análise, Lv *et al.* (2007) apontam como principais produtos de interesse a partir do GS: o metanol, que pode ser convertido em olefinas (*methanol to olefins*, MTO) e gasolina (*metanol to gasoline*, MTG); e o diesel, obtido através da reação de *Fischer-Tropsch* (FT).

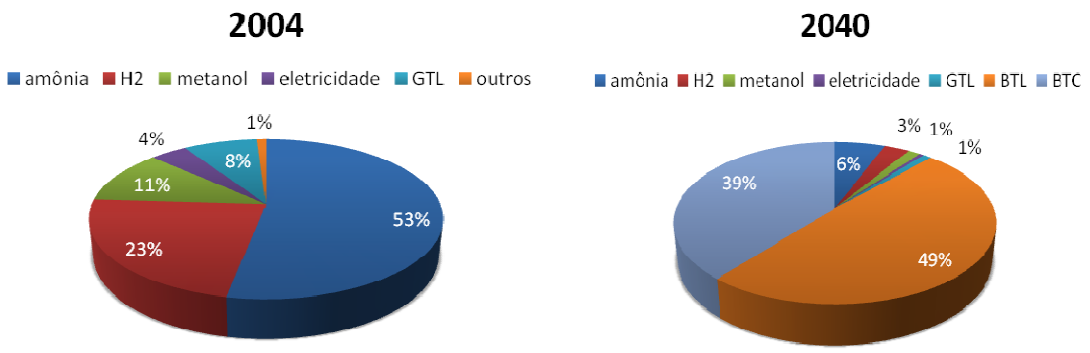

Figura 63 – Mercado de gás de síntese

A seguir, descrevem-se os estudos realizados para a produção de olefinas, a partir de DME (*dimethyl ether to olefins*, DTO) e metanol (*methanol to olefins*, MTO), segundo esquematizado na Figura 64.

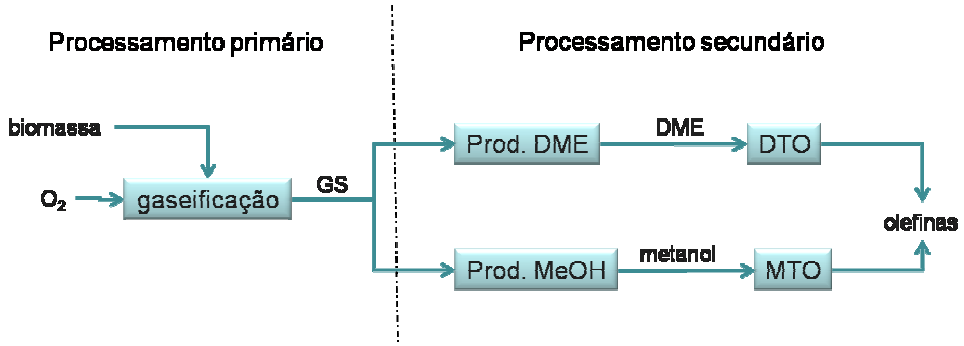

Figura 64 – Opções de Rotas Tecnológicas para o Processamento da Biomassa

Rota MTO: *Methanol-to-olefins*

Nouri e Tillman (2005) investigam a conversão de GS resultante de gaseificação de biomassa a metanol, e a subseqüente conversão deste a olefinas (MTO). Para a obtenção do metanol, o gás de síntese passa por um pré-tratamento (*scrubber*) para a remoção de cinzas, alcatrão, particulados e compostos sulfurados. Segue-se então a etapa de *water gas-shift*, de modo a obter a razão ótima H_2:CO = 2:1. O CO_2 produzido é capturado e reciclado ao gaseificador. Todas as tecnologias envolvidas nesta etapa são consolidadas em escala industrial (Hirano *et al.*, 1998).

A Tecnologia MTO é relativamente recente, porém já dominada pela Indústria Química, sendo comercializada por empresas como a Lurgi e a UOP. A Lurgi comercializa a tecnologia MTP®, *methanol-to-propylene*. Atualmente, há duas plantas de 500.000 t/ano de capacidade de produção sendo construídas na China. O processo desenvolvido pela empresa utiliza catalisador ZSM-5 (zeólita). A UOP, por sua vez, desenvolveu tecnologia que utiliza catalisador SAPO-34. Além de contar com uma planta-piloto em operação, a tecnologia está sendo implantada em uma planta de escala industrial, na Nigéria, que irá produzir 1,3 milhão de t/ano de etileno e propileno.

Rota DTO: *Dimethyl-ether-to-olefins*

Cai *et al.* (1995) propõem a rota de produção de olefinas a partir de gás de síntese via dimetil-éter (DME). A primeira etapa do processo consiste na conversão de GS a DME, utilizando catalisador de produção de metanol combinado a um catalisador zeolítico ou γ-Al_2O_3. A segunda etapa consiste na produção de olefinas a partir do DME, utilizando catalisador SAPO-34. Esta rota é uma modificação do processo MTO, e tem a finalidade de aumentar a conversão da primeira etapa do processo. A primeira etapa se dá em temperaturas entre 210 e 280°C, e a pressões elevadas (P > 3MPa). Os autores reportam conversão de até 92% do CO. As condições de operação propostas para a segunda etapa, nas quais se atinge 100% de conversão, são: T=550°C, P=1atm. A seletividade é de aproximadamente 90% para olefinas leves ($C_2^=$ a $C_4^=$).

6.5. Simulação do Processamento Secundário de Biomassa

Neste item, são avaliados os processos de obtenção de olefinas leves a partir do gás de síntese proveniente da gaseificação de *Isochrysis galbana*, sob condições otimizadas. Todos os processos são simulados em ambiente UNISIM DESIGN, com fluxogramas elaborados de forma simplificada. O gás

de síntese com razão H_2:CO = 2:1, conforme obtido no processo de gaseificação otimizado de *I. galbana*, tem composição ideal para ser alimentado às rotas DTO e MTO.

Simulação da Rota MTO

O GS é convertido inicialmente em metanol (MeOH), com conversão por passe de 24,4%. O reciclo do GS não reagido garante um produto com pureza de 99,97%. Em etapa posterior, o metanol é levado a olefinas e água. O rendimento em eteno, igual ao de propeno, é de 0,151 t/t de CO_2; o rendimento em butenos é de 0,047t/t de CO_2. O rendimento total em olefinas leves (eteno e propeno) é, portanto, de 0,302 t/t de CO_2, o que equivale a 0,151 t/t de biomassa seca. Destaca-se que este valor é próximo daquele reportado por Nouri e Tillman (2005): 0,182 t olefinas/t biomassa seca.

Nouri e Kaggerud (2006) apresentam o diagrama de blocos da Figura 65, no qual indicam estimativas do rendimento em olefinas da rota MTO utilizando como biomassa madeira e plásticos, a partir de índices técnicos. Os resultados reportados são de 0,213t e 0,278t de olefinas/t de biomassa seca, respectivamente. Percebe-se que a diferença de composição da biomassa influencia decisivamente no rendimento dos processos. As vantagens das microalgas sobre os vegetais superiores, já descritas nesta Dissertação, estão na rápida taxa de crescimento e no reduzido *footprint*. Além disso, as microalgas dispensam processos de cominuição.

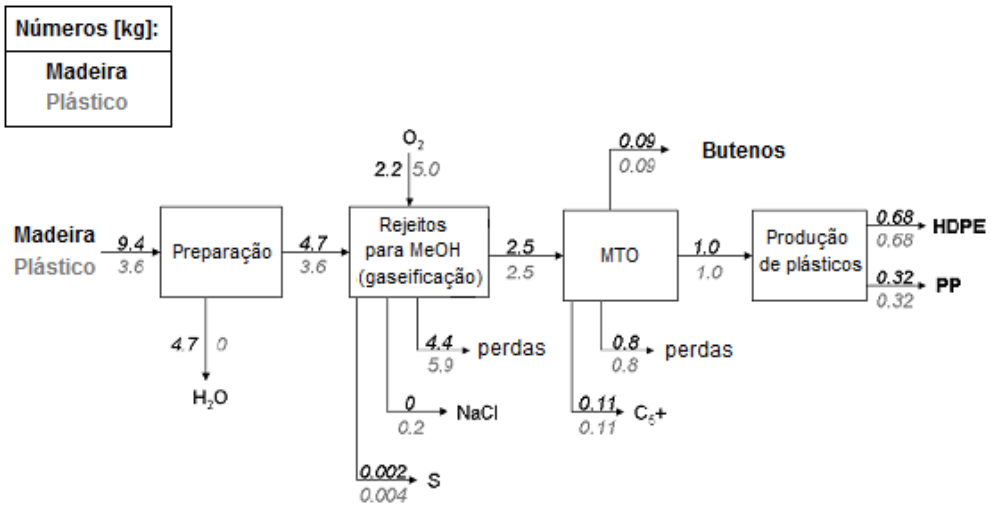

Figura 65 – Produção de olefinas leves (rota MTO)

Adaptado de: Nouri e Kaggerud, 2006

Simulação da Rota DTO

Na primeira etapa do processo, sob alta pressão (4 MPa), o GS é convertido em dimetil-éter (DME), com conversão de 97,23%. O DME é então convertido, sob pressão atmosférica, a olefinas leves. Para a rota DTO, o rendimento em eteno foi de 0,312 t/t de CO_2 emitido pela fonte industrial; em propeno, de 0,085 e em butenos, 0,002. Há ainda a geração de 0,514t de água e 0,034 t de N_2/t de CO_2.

Ressalta-se que, após as sínteses, deve haver unidades de separação de produtos capazes de:

1) recuperar o gás GS não reagido, para compor o reciclo das plantas. A eficiência dessa recuperação define a conversão final de GS a produtos;

2) separar o N_2 do GS a ser recirculado, de modo a evitar um *build-up* daquel gás;

3) recuperar as olefinas leves produzidas (eteno, propeno e butenos).

Para tanto, propõem-se unidades de membrana (recuperação do hidrogênio), PSA (separação entre CO e N_2) e de destilação criogênica (recuperação das olefinas). A unidade de separação de produtos é simulada de modo simplificado: empregam-se separadores do tipo "caixa-preta", disponíveis no UNISIM DESIGN, com eficiência de separação de 100%. Embora tal simplificação não corresponda à realidade, consideramos que, ao adotar a mesma simplificação para as duas rotas avaliadas, a comparação entre as mesmas não é influenciada.

Balanços de Massa e Energia

A Tabela 24 mostra os balanços de massa para os processos de fotobiorreação, gaseificação, SDTO e MTO. A Figura 66 evidencia que tecnologia DTO tem maior seletividade a olefinas. Na Figura 67, a distribuição mássica dos produtos de cada rota revela que a água corresponde a 55% da saída de ambas. Destaca-se que a água obtida pode ser reciclada ao fotobiorreator. Os hidrocarbonetos, entre olefinas, metano e C5+ respondem por mais de 40% em massa dos produtos. O produto restante é o nitrogênio.

Assim, nas tecnologias avaliadas, não há a produção direta de CO_2. Isto não indica, no entanto, que elas promovam 100% do seqüestro de CO_2 pretendido. É preciso atentar para o fato de que os

processos de separação não foram simulados. Tais processos, muitas vezes criogênicos, respondem por uma alta demanda energética; demanda esta que é atendida à custa de geração de CO_2.

Tabela 24 – Balanços de Massa para os processos de Fotobiorreação, Gaseificação, DTO e MTO

Entradas, kg/h				
	Fotobioreação	Gaseificação	SDTO	MTO
CO_2 indústria	5.707,76			
CO_2 reciclado	14.098,44			
nutrientes	6.833,14			
água na biomassa		17.600,00		
biomassa seca		10.872,86		
água				
gás de síntese			5.410,58	5.410,58
oxigênio		10.742,53		
Saídas, kg/h				
	Fotobioreação	Gaseificação	SDTO	MTO
gás de síntese		5.410,58		
Metano				86,51
$C5^+$				98,80
eteno			1.783,29	861,81
propeno			486,52	861,91
butenos			14,03	265,48
CO_2		14.098,44		
água		19.334,68	2.933,20	2.908,13
nitrogênio		465,69	193,21	193,17
biomassa seca	10.872,86			
oxigênio	14.404,51			

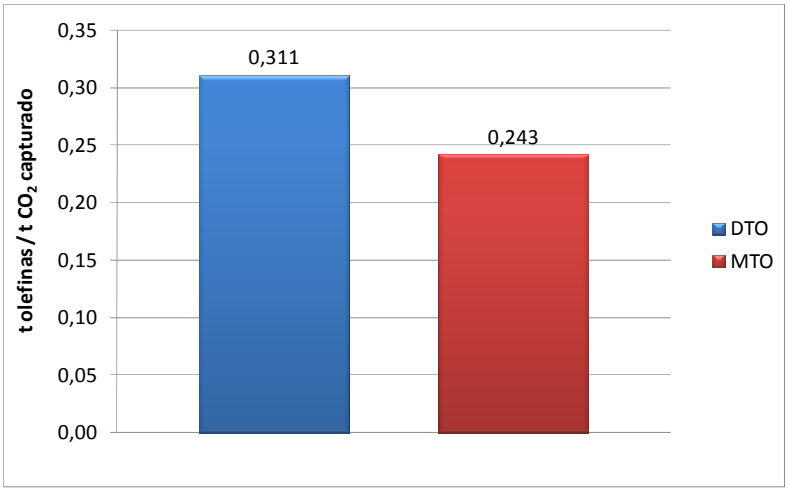

Figura 66 – Rendimento em Olefinas Leves

Conforme a Figura 67, a diferença entre tecnologias avaliadas está na seletividade a cada um dos produtos. Por gerar menos subprodutos, a unidade de tratamentos requerida na rota DTO demanda menos energia e, portanto, gera menos emissões de CO_2. Assim, à luz dos resultados de simulação, a DTO, que tem DME como intermediário, é a mais indicada para o seqüestro as pretendido.

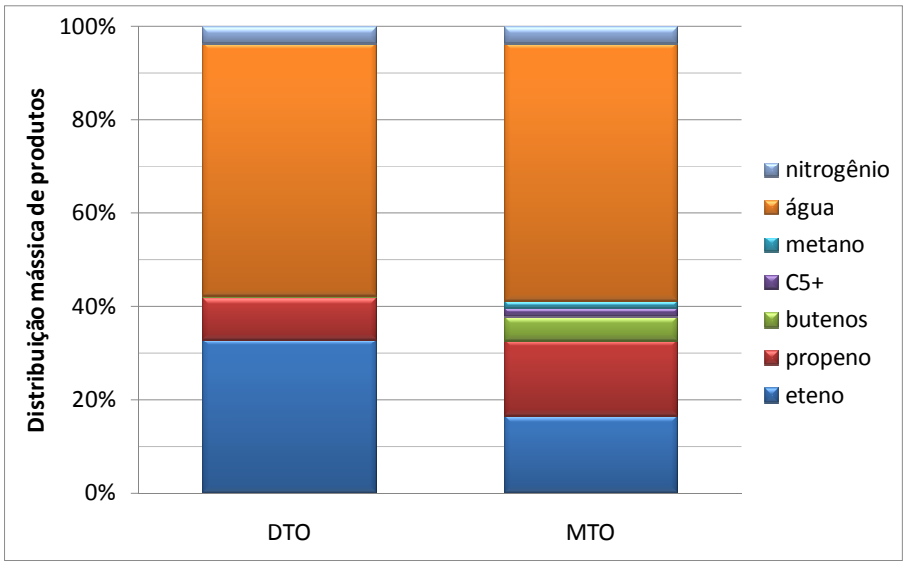

Figura 67 – Distribuição Mássica dos Produtos

Deve-se ressaltar, no entanto, que as rotas foram simuladas segundo dados de conversão encontrados na literatura, conforme descrito no item 6.4. Tais dados são função tanto das condições operacionais quanto da formulação do catalisador utilizado. Os resultados encontrados para a Rota MTO estão de acordo com aqueles apresentados por Chen *et al.* (2005), para catalisador do tipo SAPO-34. Nada impede que tal rota, após modificação para a utilização de catalisador mais seletivo, chegue a resultado similar ao da Rota DTO.

O estudo apresentado, portanto, não é conclusivo quanto a qual das rotas seria a mais indicada para a produção de olefinas. Mas a modelagem e simulação dos processos de fotobiorreação e gaseificação de biomassa, o levantamento e análise de tecnologias de processamento secundário da biomassa e a aplicação de métricas de sustentabilidade para a escolha de uma espécie de microalga ideal indicam claramente a possibilidade de realizar o seqüestro pretendido de modo a obter produtos de interesse comercial.

Não foram encontradas correlações de custos que possibilitem a avaliação econômica dos processos simulados.

7. Parque Industrial Carbono-Seqüestrante (PICS)

Ao longo desta Dissertação, foram apresentados diferentes processos para a captura e o seqüestro de CO_2. As simulações, em ambiente UNISIM DESIGN, compreenderam as etapas de:

a. captura de CO_2 (a partir do gás de combustão ou de gás natural);
b. compressão e transporte de CO_2;
c. seqüestro geológico;
d. seqüestro químico para a produção de DMC;
e. seqüestro bioquímico através da biofixação de CO_2 por microalgas; e
f. gaseificação da biomassa e processamento do gás de síntese para a obtenção de olefinas;

Conforme proposto, as etapas simuladas podem ser agrupadas em um Parque Industrial Carbono-Seqüestrante (PICS), cuja estrutura compreenda várias etapas da cadeia de valor do CO_2. A integração entre as etapas está representada na Figura 68.

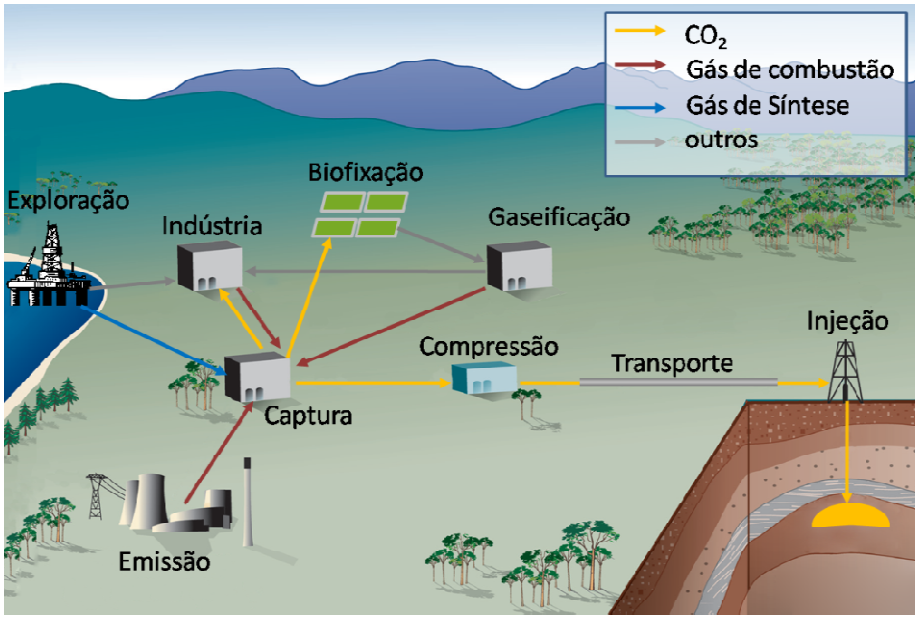

Figura 68 - Parque Industrial Carbono-Seqüestrante

Em estudo recentemente publicado (MONTEIRO *et al.,* 2009c) avaliamos o projeto de um Parque Industrial para a promoção dos seqüestros simultâneos de CO_2 e glicerol. Este último, como se sabe, é subproduto da reação de transesterificação de óleos para a produção de biodiesel. A estrutura proposta contempla a produção de: metanol, óxido de etileno, amônia, uréia, DMC, etileno-glicol, carbonato de glicerol, beta-caroteno, 1,2-propanodiol, carbonato de etileno e olefinas. Este trabalho é descrito no item 7.1, a seguir.

7.1. Estudo de Caso: Projeto e Otimização de um PICS

O PICS avaliado é composto por 15 processos integrados, conforme ilustrado na Figura 69. O objetivo do estudo é a determinação da alocação ótima do CO_2 no complexo descrito, através dos seqüestros químico e bioquímico.

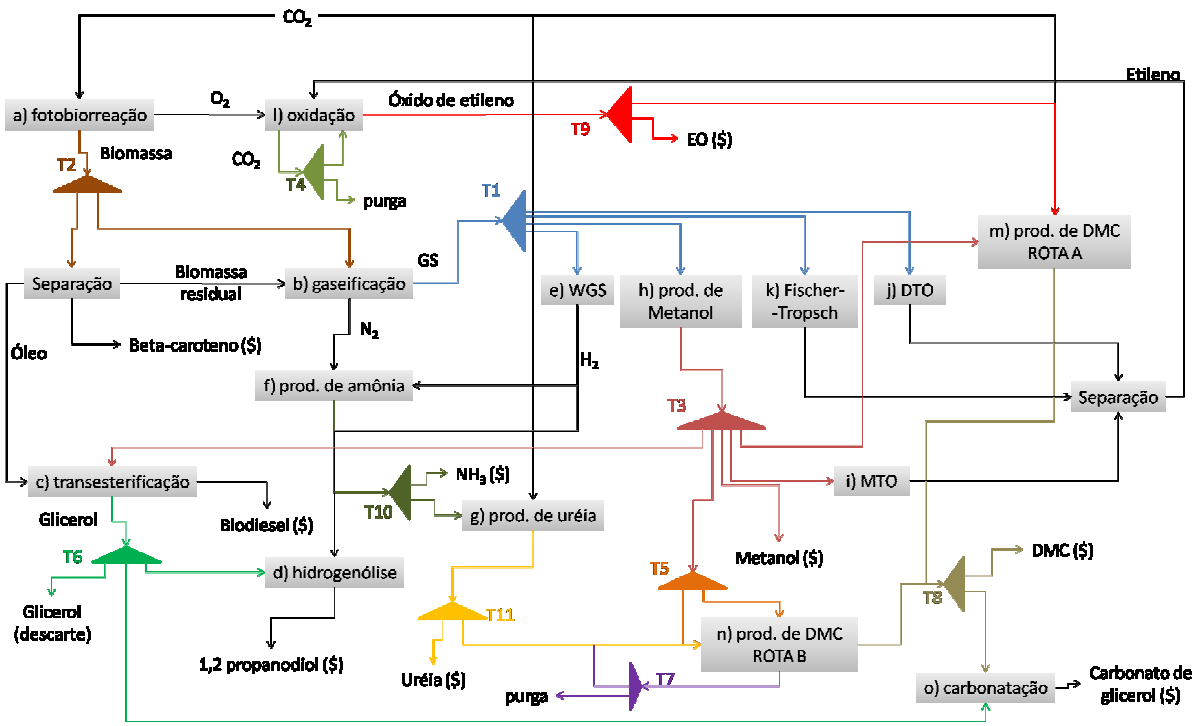

Figura 69 – PICS proposto em Monteiro *et al*. (2009c)

Os processos que compõem o PICS são brevemente descritos a seguir:

a) <u>produção de biomassa e β-caroteno</u>: CO_2 de origem industrial é biofixado utlizando a espécie de microalga *Dunaliella salina*, cultivada em um fotobioreator. O processo é simulado utilizando os dados de Chisti (2007) e Araújo *et al*. (2008b);

b) <u>gaseificação de biomassa</u>: a biomassa é oxidada por O_2 e vapor para a geração de gás de síntese com razão $CO:H_2$ = 1:2 (Olofsson *et al.,* 2005);

c) <u>produção de biodiesel</u>: os lipídios extraídos da biomassa são transesterificados com metanol, levando a biodiesel. O glicerol é gerado como sub-produto, conforme descrito por González *et al*. (1998);

d) <u>produção de 1,2-propanodiol</u>: em uma primeira etapa, o glicerol é desidratado a acetol; o acetol é então hidrogenado a 1,2-PD (Dasaria *et al.,* 2005);

e) produção de hidrogênio: vapor reage com GS (reação de *water-gas shift*), gerando H_2 e CO_2;

f) produção de amônia: o N_2 produzido durante a gaseificação reage com o H_2, produzindo amônia;

g) produção de uréia: amônia reage com CO_2, produzindo uréia (van Baal e Lemmen, 2003);

h) produção de metanol: CO e H_2 reagem sob alta pressão (7,5 MPa) gerando metanol;

i) MTO: metanol é convertido em olefinas leves, conforme descrito por Nouri e Tillman (2005);

j) DTO: inicialmente, GS é convertido a dimetil-éter (DME), que então é convertido a hidrocarbonetos (Cai *et al.*, 1995);

k) síntese de Fischer-Tropsch (FT): a reação de FT é simulada conforme o modelo de Anderson–Schultz–Florey (ASF) descrito em Trepanier *et al.* (2009). O fator de crescimento foi otimizado de modo a maximizar a seletividade do processo a olefinas;

l) produção de óxido de etileno: eteno e oxigênio reagem para produzir OE, CO_2 e água (Coombs *et al.*, 1997);

m) produção de DMC a partir de OE: OE e CO_2 reagem, formando carbonato de etileno, que então reage com metanol para gerar DMC e EG (Cui *et al.*, 2004);

n) produção de DMC a partir de uréia: metanol e uréia reagem formando metil carbamato, que reage com metanol para gerar DMC e NH_3 (Wang *et al.*, 2007);

o) produção de carbonato de glicerol (GC): a reação entre DMC e glicerol leva a GC (Rokicki *et al.*, 2005).

O equilíbrio termodinâmico dos processos (b), (e) e (f) foram calculados utilizando o UNISIM DESIGN. Para os demais processos, adotam-se as conversões descritas na Literatura consultada.

Modelagem

Casavant e Côtè (2004) reiteram os benefícios de utilizar a simulação de processos para o projeto de Ecossistemas industriais, uma prática que permite projetar: integrações materiais e tratamento integrado de rejeitos de modo a reduzir o impacto ambiental; instalações que maximizem a eficiência energética; e instalações que reduzam a demanda global por matéria-prima.

Entretanto, a simulação rigorosa de um Parque Industrial demanda grande esforço computacional para a convergência de todos os reciclos envolvidos. No problema estudado, há 228 correntes de massa e 115 operações unitárias. A otimização do PICS requer que a simulação seja resolvida diversas vezes, o que amplia o esforço computacional para além do limite razoável.

Portanto, simula-se cada um dos processos de modo rigoroso, em separado. Dados cinéticos (sempre que disponíveis) são utilizados para o cálculo das reações, e reatores (PFRs e CSTRs) e colunas de destilação foram dimensionados. Estas simulações rigorosas preliminares permitem o cálculo de índices técnicos tais como a conversão de determinado reagente sob certas condições operacionais, ou a recuperação de determinado produto em uma coluna de destilação.

Com base nestes índices, o PICS é simulado utilizando modelos mais simples, que não incluem cálculos iterativos, o que acelera a convergência do sistema. Por exemplo, reatores PFR são substituídos por reatores de conversão, e colunas de destilação dão lugar a "*component splitters*", que são blocos de separação do tipo "caixa-preta".

O parque industrial projetado apresenta diversas integrações materiais entre os processos: misturadores e separadores de corrente ditam a extensão de tais integrações. A integração energética inter-processos é calculada considerando que todas as utilidades compartilham uma rede de trocadores de calor, como proposto em Bulasara *et al.* (2008). Adicionalmente, trocadores de calor dedicados são instalados em cada processo toda vez que a integração energética intra-processo é possível.

A lucratividade (L) e o impacto ambiental (IA) são calculados conforme as descrito no Capítulo 2. Considera-se que as instalações utilizam gás natural como combustível, e que as plantas operam durante 7200h/ano; o índice *Marshal and Swift* (M&S) empregado é de 1399, referente ao ano de 2007; o ISBL da planta de produção de uréia foi estimado a partir dos valores reportados por van Baal e Lemmen (2003).

As funções L e IA são afetadas pelas integrações material e energéticas inter-processos. Portanto, os misturadores e divisores de corrente são a chave para investigar diferentes situações, permitindo decidir, por exemplo, se determinada matéria-prima deve ser obtida internamente no sistema, comprada e alimentada ao sistema, ou ainda uma combinação entre estas duas opções. Neste último caso, deve-se determinar que fração da matéria-prima deve ser adquirida fora do sistema.

Normalmente, conforme apontado por Gibbs e Deutz (2007), a recirculação de matéria e energia é entendida como um problema de minimização multi-objetivo de produção de rejeitos, consumo de energia e consumo de matérias-primas. Neta Dissertação, as funções estudadas são L e IA, uma abordagem que inclui casos em que, por exemplo, o aumento do consumo de energia em determinado processo acaba por levar a uma maior lucratividade e a um menor IA do sistema.

Feitas as conexões inter-processos, são aplicadas ao sistema as restrições com respeito à razão de alimentação de diferentes matérias-primas a reatores. Ao final deste procedimento, o PICS permanece com 15 graus de liberdade (ver Tabela 25), que são eliminados a partir da especificação das razões de *split* em 11 divisores de corrente. Em outras palavras, o PICS torna-se um sistema de solução única quando é informado ao sistema um vetor de variáveis de decisão (vd) com dimensão 15x1. A solução do sistema gera um vetor de respostas 2x1, em que cada posição diz respeito a uma função-objetivo: L e IA.

Os divisores de corrente cujas razões de split compõem o vetor de variáveis de decisão (vd) encontram-se destacados na Figura 69. Na Tabela 25, o sistema de cores de identificação dos divisores foi mantido, para facilitar a consulta casada entre Tabela e Figura. São indicadas as entradas e saídas de cada divisor.

Na coluna "razão de split", indica-se se a saída é uma variável de decisão (vd), ou se é calculada previamente. Em cada divisor de correntes, as razões de *split* devem somar 1. Portanto, esta restrição faz com que uma das razões de *split* deva sempre ser calculada por diferença. Por exemplo, no divisor 1, a quantidade de GS enviada ao processo j é definida por 1 – [vd(1) + vd(2) + vd(3)]. O vetor de razões de *split* deve obedecer à restrição de que cada uma de suas posições é um número no intervalo [0,1]. Uma vez que as razões de *split* são contínuas, o número de soluções do sistema é infinito. Mesmo quando consideramos as razões como números discretos, por exemplo, múltiplos de 0,02, a quantidade de combinações possíveis é explosiva.

Para realizar a otimização pretendida, o software MATLAB é conectado ao UNISIM DESIGN e programado para gerar vetores aleatórios de variáveis de decisão, obedecendo às restrições já expostas, exportar tais vetores para o ambiente de simulação do PICS e armazenar os vetores de resposta dos casos convergidos. A convergência depende unicamente da capacidade do UNISIM DESIGN de simular o PICS para os valores de razões de *split* alimentados. As soluções são organizadas em um gráfico de L vs. IA, para a obtenção da fronteira de Pareto.

Tabela 25 – Graus de liberdade do parque industrial simulado

Divisor de corrente	Entrada	Saídas para...	Razão de *split*
T1	GS	processo **e**	**vd (1)**
		processo **h**	**vd (2)**
		processo **k**	**vd (3)**
		processo **j**	calculado por diferença
T2	Biomassa	processo **b**	**vd (4)**
		processo **c**	calculado por diferença
T3	Metanol produzido	processo **n**	ajustado para garantir a relação MeOH:uréia = 2:1 na produção de DMC
		processo **i**	**vd (5)**
		venda	**vd (6)**
		processo **m**	ajustado para garantir a relação MeOH:OE = 2:1 na produção de DMC
		processo **c**	calculado por diferença
T4	CO_2 da produção de OE	reciclo	**vd (7)**
		purga	calculado por diferença
T5	Metanol	Reator 1 do processo **n**	**vd (8)**
		Reator 2 do processo **n**	calculado por diferença
T6	Glicerol produzido	descarte	**vd (9)**
		processo **d**	**vd (10)**
		processo **o**	calculado por diferença
T7	Methanol	purga	**vd (11)**
		reciclo	calculado por diferença
T8	DMC produced	venda	**vd (12)**
		processo **o**	calculado por diferença
T9	EO produced	processo **m**	calculado por diferença
		venda	**vd (13)**
T10	NH_3 produced	processo **g**	calculado por diferença
		venda	**vd (14)**
T11	urea produced	processo **n**	calculado por diferença
		venda	**vd (15)**

Um conjunto inicial de 25 soluções é analisado para a determinação da dependência linear entre as funções L e IA e cada uma das razões de *split*. A busca por soluções na fronteira de Pareto é orientada de modo que, progressivamente, apenas as razões de *split* com maior impacto nas funções-objetivo sejam variadas, reduzindo assim a dimensão do vetor de variáveis de decisão. O mapa de soluções do PICS pode ser observado na Figura 70, na qual estão indicadas a Fronteira de Pareto, a solução que maximiza a função L, a solução que minimiza a função IA e algumas soluções

intermediárias, pertencentes à Fronteira. Ambos os eixos estão em escala relativa, i.e., informam-se L e IA por tonelada de CO_2 seqüestrado.

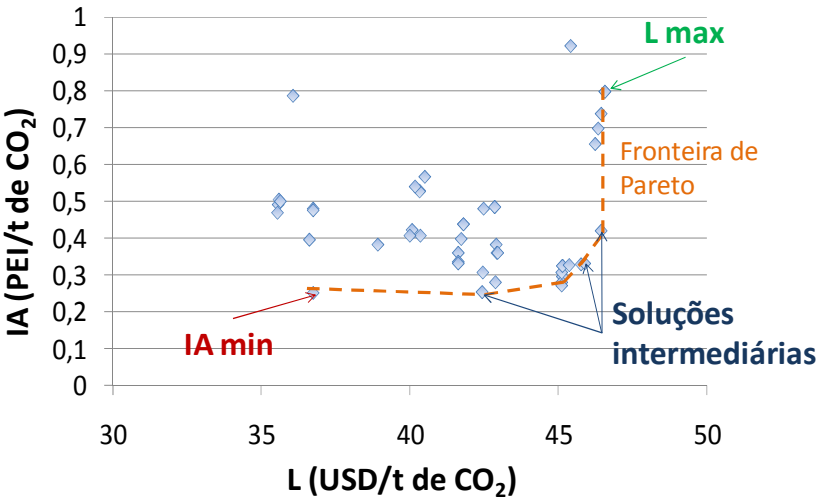

Figura 70 – Mapa das soluções do PICS e contorno da Fronteira de Pareto

Conforme o esperado, uma vez que os objetivos são conflitantes, não há um estado ótimo de operação, mas vários. A escolha por um estado operacional, portanto, requer alguma subjetividade. A decisão sobre quão ótima é uma solução depende do quanto se considera aceitável reduzir a lucratividade em nome de uma redução no impacto ambiental.

Ou seja, exatamente como no caso da proposição de uma função para o cálculo da sustentabilidade, é preciso que sejam definidos pesos, ou graus de relevância, para os objetivos avaliados. Dada a função de sustentabilidade proposta, os pontos de máxima sustentabilidade são exatamente aqueles pertencentes à fronteira de Pareto. Para encontrá-los, basta variar a razão entre os pesos associados a cada uma das funções L e IA, conforme demonstrado na Figura 71.

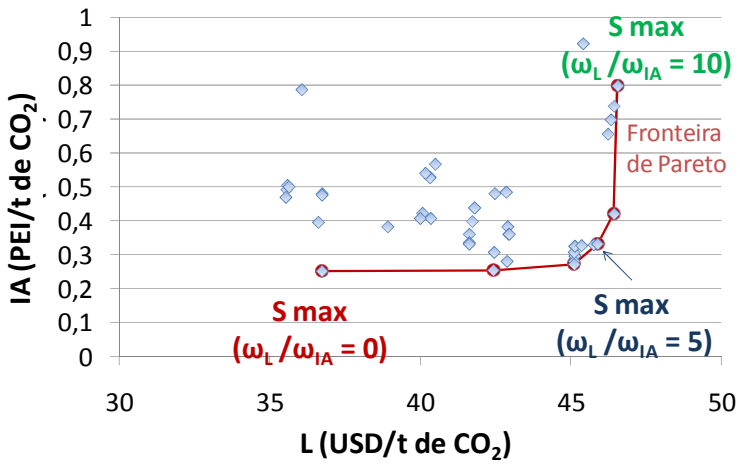

Figura 71 – Utilização da função de sustentabilidade para identificar pontos da Fronteira de Pareto

Ponderações

O resultados apresentados indicam que, ao menos do ponto de vista da solução apontada, resolver o problema de otimização multi-objetivo através da determinação da Fronteira de Pareto é equivalente a resolver seqüencialmente vários problemas de maximização da sustentabilidade. Já do ponto de vista numérico, as duas abordagens são diferentes, mas ambas requerem grande esforço computacional.

Por um lado, a determinação da Fronteira de Pareto requer a resolução de vários estados, especialmente quando a metodologia abordada para a determinação dos valores das variáveis de decisão é aleatória. Por outro lado, a maximização da sustentabilidade utilizando um dos métodos matemáticos programados no UNISIM DESIGN (*Fletcher Reeves*, SQP, BOX, etc.), embora seja orientada, também requer que a função-objetivo seja calculada várias vezes. Encontrar uma solução, neste caso, demanda não apenas que vários estados sejam simulados – o que, dadas as dimensões do problema, não é trivial –, mas também que a o critério de convergência adotado seja atendido.

O número de estados presentes na Figura 70 é de apenas 50, o que provavelmente não é suficiente para garantir que a fronteira encontrada é realmente a Fronteira de Pareto, ou seja, o lugar geométrico dos ótimos do problema proposto. No entanto, diante da dificuldade de convergência do fluxograma proposto, e como o objetivo do estudo proposto é apenas o de testar abordagens para a otimização de parques industriais, não há sentido prático em simular mais casos.

Uma conclusão relevante é a de que diferentes critérios de otimização levam a soluções que diferem entre si até mesmo sobre a presença ou não de determinadas plantas na estrutura do PICS. Por exemplo, para maximizar a lucratividade, a planta de produção de 1,2 propanodiol deve ser eliminada, e 70% do glicerol produzido devem ser encaminhados à planta de produção de carbonato de glicerol (CG). Os outros 30% devem ser descartados. Contudo, para minimizar o impacto ambiental, o descarte de glicerol é reduzido a 5% da produção, 45% são encaminhados para a planta de produção de 1,2 propanodiol e 50% são encaminhados para a planta de produção de CG.

Da mesma forma, para maximizar a lucratividade, o DMC produzido a partir de óxido de etileno (OE) deve ser encaminhado para a produção de CG. Já para minimizar o impacto ambiental, a produção de DMC obtido a partir de OE deve ser encaminha para a venda.

Capítulo 8 – Conclusões

Ao longo desta Dissertação foram estudadas alternativas para o seqüestro de carbono, como as tecnologias CCGS (*Carbon Capture & Geological Storage*) e EOR (*Enhanced Oil Recovery*), no âmbito do seqüestro geológico, e processos químicos e bioquímicos capazes de utilizar CO_2 como matéria-prima à luz dos princípios da sustentabilidade, e, portanto, aptos a integrar PICS (*Parques Industriais Carbono-Seqüestrantes*).

Os estudos apresentados visam a *consolidar e demonstrar a utilização de Metodologias de Avaliação Quantitativa – sempre que possível calcadas no Rigor Termodinâmico e satisfazendo restrições típicas em Engenharia de Processos tais como Balanços Material e de Energia, Equilíbrio de Fases, Equilíbrio Químico e/ou Cinética Química, etc – de alternativas de Captura e Seqüestro de CO_2 representativas dos contextos CCGS, EOR e PICS.*

Resumem-se neste Capítulo as particularidades de cada alternativa, bem como as avaliações qualitativas e quantitavas apresentadas.

Captura de CO_2

As principais tecnologias comerciais de captura de CO_2 são a absorção por aminas e a separação por permeação em membranas. Embora ambos os processos sejam empregados em escala industrial, a absorção é a tecnologia que domina o mercado tendo sido, portanto, selecionada para a simulação dos processos de captura de CO_2 tanto de gás de combustão quanto de gás natural.

Há discordância na Literatura quanto aos custos de processos de captura. Para Thambimuthu *et al*. (2005), tais custos encontram-se na faixa de 10 a 60 dólares/t de CO_2 capturado. Utilizando os valores de Bhide *et al*. (1998), no entanto, os processos avaliados para a absorção de CO_2 geram custos de 102 dólares/t de CO_2 capturado a partir de gás de combustão (teor inicial de 2,44%), e de 98 dólares/t de CO_2 capturado a partir de gás natural (teor inicial de 9,1%).

A despeito da discordância quanto aos custos de captura, é possível afirmar que esta é a etapa mais cara dos processos de seqüestro avaliados. Desta forma, sugere-se que sejam estudados os custos de demais tecnologias de captura, em contextos de oxicombustão, cogeração (IGCC + absorção física por selexol), entre outros.

Compressão e Transporte de CO_2

O transporte de CO_2 em carbodutos, realizado em escala comercial principalmente nos Estados Unido e no Canadá, é precedido pela compressão do fluido, para garantir que este esteja em estado líquido ou supercrítico. O dimensionamento de unidades de compressão e de carbodutos, permite a avaliação econômca de tais processos. Os custos operacionais de compressão e transporte, somados, representam cerca de 10 dólares/t de CO_2.

Conclusões Acerca do Seqüestro Geológico

A captura de carbono seguida por seu seqüestro geológico (CCGS) é uma tecnologia dominada para processos *onshore*, e em demonstração para processos *offshore* (plataforma Sleipner, Noruega). A maior parte dos processos de injeção de CO_2 tem por objetivo a recuperação avançada de petróleo (EOR), mas a Statoil realiza a reinjeção deste gás apenas para fins ambientais.

Foi proposto o seqüestro geológico de CO_2 produzido em unidades industriais do Rio de Janeiro e São Paulo, emissoras de 3 e 5 milhões de toneladas de CO_2/ano, respectivamente. O empreendiemnto é composto por: duas unidades de captura por absorção com aminas (uma no Rio de Janeiro e outra em São Paulo); duas unidades de compressão (uma no Rio de Janeiro e outra em São Paulo); um carboduto ligando o Rio de Janeiro a São Paulo, com 400 km de extensão e diâmetro de 18”; um carboduto ligando São Paulo a Maringá, com 600 km de extensão e diâmetro de 22”; e finalemnte uma coluna de injeção de 2055 m, que leva o fluido até o local de armazenamento, na bacia do Paraná.

Admitindo-se o custo para as unidades de captura de USD 10/t (valor mais otimista dentre os encontrados), a operação do sistema de seqüestro geológico completo sairia a 163 milhões de dólares por ano. Já se o custo de captura for de USD 100/t o custo operacional do sistema de seqüestro geológico completo é quase seis vezes maior. A incerteza nos custos de captura, portanto, tem impacto decisivo para a avaliação da viabilidade da adoção de tal tecnologia.

O índice de recuperação de petróleo apontado por Medeiros *et al*. (2008) é de 1 barril/t de CO_2 injetada. Considerando-se o preço do barril a 50 dólares, calcula-se que atividades de EOR só são viáveis quando o custo de captura é de até USD 40/t de CO_2. Assumindo-se este valor, o custo operacional do sistema de seqüestro geológico completo proposto é de 403 milhões de dólares por ano.

Conclusões Acerca do Seqüestro Químico

Algumas tecnologias de seqüestro químico de CO_2, como é o caso do emprego deste gás para a produção de uréia, já são dominadas há décadas. A capacidade seqüestrante desta alternativa é determinada pela demanda dos produtos sintetizados, motivo pelo qual se busca a utilização do CO_2 como matéria-prima para a obtenção de *commodities*.

Rotas tecnológicas nas quais o CO_2 desloca a demanda por produtos de origem fóssil são de especial interesse dentro do contexto da mitigação das emissões. A produção de combutíveis a partir de CO_2 (rotas CO_2TL), representada nesta Dissertação pelo estudo de caso de produção de DMC, é uma área de concentração de esforços de pesquisa.

O processo simulado, para síntese de cerca de 300 t diárias de DMC, aponta para a lucratividade de 80 milhões de dólares por ano da etapa seqüestrante, ou USD 2,18/t CO_2 seqüestrado.

Caso o processo fosse adotado em detrimento do seqüestro geológico, o problema enunciado no subitem anterior seria modificado. O novo empreendimento seria composto por: duas unidades de captura (Rio e São Paulo); duas unidades de compressão para levar o gás até a pressão de operação (60 bar) da planta de produção de DMC; carbodutos para conduzir o gás até a unidade seqüestrante; e uma planta de produção de DMC.

O custo de seqüestro, no cenário de USD 40/t de CO_2 capturado, seriam reduzidos em 11%: de 403 para 360 milhões de dólares por ano, com a produção anual de 16 milhões de toneladas de DMC, e a co-produção de 11 milhões de toneladas de etileno-glicol. Admite-se que há demanda de mercado para esses produtos.

Conclusões Acerca do Seqüestro Bioquímico

As tecnologias de seqüestro bioquímico de CO_2 vêm sendo cada vez mais estudadas. Ao empregar esta alternativa para levar à produção de produtos químicos ou de combustíveis a partir do CO_2, além das questões abordadas quando da discussão do seqüestro químico, outras preocupações ganham força. Destas, a mais citada é a competição entre as culturas para a obtenção de combustíveis e alimentos.

Neste contexto, as microalgas mostram-se uma alternativa promissora aos vegetais superiores, porque requerem reduzido *footprint*. Para a produção de uma quantidade de biodiesel correspondente a 50% do consumo dos EUA, a área reuqerida se for utilizada a soja é de 594 M ha,

ou seja, 326% da área daquele país. Ao contrário, o cultivo de microalga para produzir a mesma quantidade de biodiesel requer 4,5 M ha, ou seja, 5,5% da área dos EUA (CHISTI, 2007).

Dentre as incertezas associadas à biofixação utilizando microalgas, Moheimani (s.d.) destaca: a seleção da espécie de microalga, a geometria do bioreator, a taxa de crescimento da microalga, a resposta desta a contaminantes, a qualidade da água e do gás de combustão a serem alimentados ao bioreator e, finalemnte, o impacto das condições climáticas de cada local sobre o metabolismo. Estas são questões que precisam ser respondidas não apenas em laboratórios e plantas-piloto, mas em unidades industriais de grande porte.

Por se tratar de uma tecnologia ainda incipiente, não é possível avaliá-la economicamente a contento. No entanto, ressalta-se que a biofixação do CO_2 pode substituir a etapa de captura de CO_2, que é atualmente a etapa mais onerosa dos processos envolvidos nas alternativas de de seqüestro estudadas.

Conclusões Finais

A tecnologia de EOR é, atualmente, a única alternativa capaz de associar o seqüestro em escala industrial de CO_2 à geração de lucros. Do ponto de vista da sustentabilidade, e lembrando que este conceito apóia-se tanto em aspectos econômicos quanto ambientais e sociais, a adoção da recuperação avançada de petróleo é justificada.

O armazenamento geológico de CO_2, por outro lado, tem capacidade seqüestrante ilimitada, e pode ser adotado como medida emergencial para evitar as emissões deste gás para a atmosfera. O custo associado a tal medida, no entanto, pode variar entre 20 e 140 dólares/t de CO_2 seqüestrado.

Entre julho e agosto de 2008, o preço médio praticado para o crédito de carbono foi de 6,3 USD/t CO_2-equivalente. Por outro lado, a taxa por emissão de CO_2 cobrada na Noruega é de menos de 10 USD/t CO_2-equivalente. Essas taxas, que têm tendência de alta, podem vir a compensar os custos do armazenamento geológico. É bastante improvável, no entanto, que tal atividade se mostre lucrativa.

Com o avanço das tecnologias de seqüestro químico e bioquímico, estas podem assumir parcial ou completamente o mercado de seqüestro de CO_2. Processos que garantam a síntese verde de *commodities* têm grande chance de substituir aqueles baseados em matérias-primas de origem fóssil. No estudo de caso avaliado, a produção de dimetil-carbonato e etileno glicol a partir de CO_2 e óxido de etileno representa uma redução de 11% no custo final da cadeia de seqüestro.

Para que se possa avaliar com segurança e a viabilidade econômica de cada uma das alternativas abordadas, e portanto sua sustentabilidade, é necessário contar com dados mais precisos acerca dos custos operacionais dos mesmos.

Do ponto de vista ambiental, as alternativas de seqüestro são hierarquicamente diferentes quando se avalia a política de *Prevenção da Poluição*: o seqüestro geológico para fins estritamente ambientais é uma ação de nível 6, correspondendo ao descarte seguro de CO_2; a prática de EOR, por outro lado, pode ser considerada como uma ação de nível 1 (modificação no processo que resulta em diminuição das emissões), combinada a uma ação de nível 3 (reciclo *on-site*). Já o uso de CO_2 como matéria-prima é uma combinação de ações de níveis 1 e 3 e/ou 4 (diminuição das emissões + reciclo *on-site* e/ou *off-site*).

Ressalta-se que, enquanto o seqüestro geológico representa uma destinação final do CO_2 (etapa "*to-grave*"), os seqüestros químico e bioquímico são etapas intermediárias no ciclo de vida do CO_2. Pode-se dizer, portanto, que os seqüestros químico e bioquímico são dinâmicos, no sentido de que integram ciclos de emissão-captura-seqüestro-emissão. O tempo que o CO_2 permanecerá seqüestrado depende do processo em questão. No caso da produção de combustíveis, tem-se um "seqüestro relâmpago", que dura semanas; quando o CO_2 é utilizado para a produção de polímeros, por outro lado, o tempo de seqüestro pode ser estendido a centenas de anos.

Conforme procurou-se demonstrar ao longo desta Dissertação, é necessário embasar a decisão sobre qual(is) alternativa(s) de seqüestro deve(m) ser adotada(s) em estudos criteriosos de Engenharia de Processos, que envolvem a simulação e otimização de plantas de processo. A otimização, por sua vez, deve visar à maximização da sustentabilidade, o que implica encontrar um compromisso entre os aspectos sociais, ambientais e econômicos envolvendo cada projeto. Para tanto, foram propostas métricas de sustentabilidade e elaboradas metodologias para a aplicação das mesmas.

Referências

Allen, David T. *Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*. Prentice Hall PTR: New Jersey, 2002.

Araújo, O. Q. F., Picardo, M. C., Monteiro, J. G. M.-S., Medeiros, J. L. *O Potencial de Microalgas como matéria-Prima Renovável – Volume II: Uma Visão de Engenharia de Processos*. Rio de Janeiro, 2008.

Arcis, H., Rodier, L., Ballerat-Busserolles, K., Coxam, J.-Y.. *Modeling of (Vapor + Liquid) Equilibrium and Enthalpy of Solution of Carbon Dioxide (CO_2) in Aqueous Methyldiethanolamine (MDEA) Solutions*. J. Chem. Thermodynamics, 41, 2009, 783-789.

Aspelund, A., Jordal, K.. *Gas Conditioning – The Interface Between CO_2 Capture and Transport*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 1, 2007, 343-354.

Bailey, D. W., Feron, P. H. M.. Post-Combustion Decarbonisation Processes.. Oil & Gas Science and Technology, 60, 2005, 461-474.

Baker, R. W., Lokhandwala, K. *Natural Gas Processing with Membranes: An Overview*. Ind. Eng. Chem. Res., 47, 2008, 2109-2121.

Batterham, R. J.. *Sustainability – The next Chapter*. Chemical Engineering Science, 61, 2006, 4188-4193.

Ben-Amotz, A. *Bio-Fuel and CO_2 Capture by Algae*. NASA. Apresentação em 20 de novembro de 2008.

Bhide, B. D., Voskericyan, A., Stern, S. A.. *Hybrid Process for the Removal of Acid Gases from Natural Gas*. Journal of Membrane Science, 140, 1998, 27-49.

Borges, L., De Faria, B, M., Odebrecht, C., Abreu, P. C.. *Potencial de absorção de carbono por espécies de microalgas usadas na aqüicultura: primeiros passos para o desenvolvimento de um "mecanismo de desenvolvimento limpo"*. Atlântica, 29, 2007.

Buekens, A. *Energy Recovery from Residual Waste by Means of Anaerobic Digestion Technologies*. Conferência "The Future of Residual Waste Management in Europe". 2005.

Bulasara, V. K., Uppaluri, R., G., A. K.. *Revamp Study of Crude Distillation Heat Exchanger Network: Energy Integration Potential of Delayed Coking Unit Free Hot Streams*. Applied Thermal Engineering, 2008. Article in press.

Cano-Ruiz, J. A., McRae, G. J.. *Environmentally Conscious Chemical Process Design*. Annu. Rev. Energy Environ. 1998. 23: 499-536.

Cai, G., Liu, Z., Shi, R., He, C., Yang, C., Sun, C., Chang, Y.. *Light Alkenes from Syngas via Dimethyl-Ether*. Applied Catalysis A: General, 125, 1995, 29-38.

Casavant, T. E., Côté, R. P.. *Using Chemical Process Simulation to Design Industrial Ecosystems*. Journal of Cleaner Production, 12, 2004, 901-908.

CENBIO. *Comparação entre Tecnologias de Gaseificação de Biomassa Existentes no Brasil e no Exterior e Formação de Recursos Humanos na Região Norte*. Estado da Arte da Gaseificação. 2002.

Chen, J. Q., Bozzano, A. Glover, B., Fuglerud, T. Kvisle, S.. *Recent Advancements in Ethylene and Propylene Production using the UOP/Hydro MTO Process*. Catalysis Today, 106, 2005, 103-107.

Chisti, Y.. *Biodiesel from microalgae*. Biotechnology Advances, 25, 2007, 294–306.

Ciferno, J. P., Marano, J. J. *Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production*. Departamento de Energia dos Estados Unidos, 2002.

Clancy, D. J.. *Rigorous Numerical Simulation of Gas Separation by Hollow-Fiber Membranes*. Dissertação de Mestrado, Texas Tech University, 1996.

Chou, C.- T.., Chen, C.-Y.. *Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption*. Separation and Purification Technology, 39, 2004, 51–65.

Costa, M. M.. *Princípios de Ecologia Industrial Aplicados à Sustentabilidade Ambiental e aos Sistemas de Produção de Aço*. Tese de Doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

Coombs, J. Daniel, K., Palombo, L.. *Celanese Clearlake Ethylene Oxide Reactor Revamp.* JChem Inc., 1997. Disponível em: http://www.owlnet.rice.edu/~ceng403/ethox97.html. Acesso em: 25 de abril de 2009.

Creutz, C., Fujita, E.. *Carbon Dioxide as a Feedstock*. Chemistry Department of the Brookhaven National Laboratory, 2001.

Cui, H. Wang, T., Gu, C., Wang, P. Dai, Y.. *Kinetic Study on the One-Pot Synthesis of Dimethyl Carbonate in Supercritical CO_2 Conditions*. Ind. Eng. Chem. Res., 43, 2004, 7732-7739

Dasaria, M. A., Kiatsimkula, P., Sutterlinb, W. R., Suppes, G. J.. , *Low-pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol*, Apllied Catalysis, 281, 2005, 225-231

Dien,B. S., Jung, H.J. G., Vogel, K. P., Casler, M. D., Lamb, J. F.S., Iten, L., Mitchell, R. B., Sarath, G.. *Chemical Composition and Response to Dilute-acid Pretreatment and Enzymatic Saccharification of Alfalfa, Reed Canarygrass, and Switchgrass*. Biomass and Bioenergy, 30, 2006, 880–891.

DOE. *Carbon Sequestration Atlas of The United States and Canada*. 2008.

Dortmund, D., Doshi, K. *Recent Developments in CO_2 Removal Membrane Technology*. UOP LLC, 1999, Illinois, EUA.

Douglas, J. M.. *Conceptual Design of Chemical Processes*. McGraw-Hill: 1988.

Doulton, H., Brown, K.. *Ten years to prevent catastrophe? Discourses of climate change and international development in the UK press*. Global Environmental Change, 19, 2009, 191-202.

Echt, W. Hybrid Systems: *Combining technologies Leads to More Efficient Gas Conditioning*. Laurance Reid Gas Conditioning Conference, 2002.

Ecotraffic R&D, Nykomb Synergetics. *Feasibility Phase Project for Biomass-derived Alcohols for automotive and Industrial Uses*. Estolcomo, 1997.

Essandoh-Yeddu, J. Gülen, G.. *Economic modeling of carbon dioxide integrated pipeline network for enhanced oil recovery and geologic sequestration in the Texas Gulf Coast region*. Energy Procedia, 1, 2009, 1603-1610.

Fan, L. T., Zhang, T., Liu, J., Schulp, J. R., Seib, P. A., Friedler, F., Bertok, B.. *Assessment of Sustainability-Potential: Hierarchical Approach*. Ind. Eng. Chem. Res., 46, 2007, 4506-4516.

Feinberg, D.. *Fuel Options from microalgae with representative chemical composition*. Solar Energy Research Institute, SERI/TR—231-2427. Preparado para o Departmento de Energia dos Estados Unidos, 1984.

Gattrell, M. Gupta, N., Co, A.. *A Review of the Aqueous Electrochemical Reduction of CO_2 to Hydrocarbons at Copper*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 594, 2006, 1–19.

Ghirardi, M.L., Zhang, J.P., Lee, J.W., Flynn, T., Seibert, M., Greenbaum, E., *et al*.. *Microalgae: A Green Source of Renewable H_2*.Trends Biotechnol., 18, 2000, 506–11.

Gibbs, D., Deutz, P. *Reflections on Implementing Industrial Ecology through Eco-Industrial Park Development*. Journal of Cleaner Production, 15, 2007, 1683-1695.

González, M. J. I., Medina, A. R., Grima, E. M., Giménez, A. G., Carstens, M., Cerdána, L. E.. *Optimization of Fatty Acid Extraction from Phaeodactylum tricornutum UTEX 640 Biomass*. JAOCS, 75, 1998.

Hansen, H., Eiken, O., Aasum, T.O.. *Tracing the Path of Carbon dioxide from a Gas-Condensate Reservoir, Through an Amine Plant and Back into a Subsurface Acquifer*. Society of Petroleum Engineers, Offshore Europe, 2005.

Hetland, J., Kvamsdal, H. M., Haugen, G., Major, F., Karstad, V., Tjellander, G.. *Integrating a Full Carbon Capture Scheme onto a 450 MW_e NGCC Electric Power Generation Hub for Offshore Operations: Presenting the Sevan GTW Concept*. Applied Energy, 86, 2005, 2298-2307.

Hirano, A., Hon-Nami, K., Kunito, S., Hada, M., Ogushi, Y.. *Temperature Effect on Continuous Gasification of Microalgal Biomass: Theoretical Yield of Methanol Production and its Energy Balance*. Catalysis Today, 45, 1998, 399-404.

Ho, T-Y, Quigg, A., Finkel, Z. V.,Milligan, A. J., Wyman, K., Falkowski, P. G., Morel, F.M.M.. *The Elemental Composition of some Marine Phytoplankton*. J. Phycol., 39, 2003, 1145–1159.

Holmberg, S. L., Claesson, T., Abu-Milh, M., Steenari, B.-M.. *Drying of Granulated Wood Ash by Flue Gas from Saw Dust and Natural Gas Combustion*. Resources, Conservation and Recycling, 38, 2003, 301-316.

Hossain, K. A., Khan, F. I., e Hawboldt, K. *E-Green – A Robust Risk-Based Environmental Assessment Tool for Process Industries*. Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 8787-8795.

IEA. *Greenhouse Gas R&D Programme: Annual Review*. 2008.

IEA. *Biofuel Production*. Energy Technology Essentials. Janeiro de 2007.

IEA. *Biogas Production and Utilization*. 2005. Disponível em: http://www.novaenergie.ch/iea-bioenergy-task37. Acesso em: 15 de novembro de 2008.

Illman, **A.M, Scraggi, A. H., Shales, S. W..** *Increase in Chlorella Strains Calorific Values when Grown in Low Nitrogen Medium*. Enzyme and Microbial Technology, 27, 2000, 631-648.

IPCC. *16 Years of Scientific Assessment in Support of the Climate Convention*. 2004.

IPCC. *Summary for Policymakers*. In: Climate Change 2007: *The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M.Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Johnston, P., Everard, M, Santillo, D., Robèrt, K.-H.. *Reclaiming the Definition of Sustainability.* Env. Sci. Pollut. Res. 14, 1, 2007, 60 – 66.

Ketzer, J. M., Villwock, J. A., Caporale, G., Rocha, L. H., Rockett, G. Braum, H., Giraffa, L.. *Opportunities for CO_2 Capture and Geological Storage in Brazil: The CARBMAP Project.* 6ª Conferência Anual sobre Captura e Seqüestro de Carbono. 2007, Pittsburgh.

Knapp, J. P., Doherthy, M. F.. *Thermal Integration of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences*. AIChE Journal, 36, 1990, 969-984.

Li, H., Yan, J.. *Evaluating Cubic Equations of State for Calculation of Vapor–Liquid Equilibrium of CO_2 and CO_2-mixtures for CO_2 Capture and Storage Processes*. Applied Energy, 86, 2009, 826-836.

Littel, R. J., Vergsteeg, G. F., van Swaaij, W. P. M.. *Kinetics of CO_2 with Primary and Secondary Amines in Aqueous Solutions – II. Influence of Temperature on Zwitterion Formation and Deprotonation Rates*. Chemical Engineering Science, 47, 1992, 2037-2045.

Luyben, W. *Dynamics and control of recycle systems. 3. Alternative process designs in a ternary system*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 32, 1993, pp. 1142–1153.

Lv, P. Yuan, Z., Wu, C., Ma, L., Chen, Y., Tsubaki, N.. *Bio-syngas Production from Biomass Catalytic Gasification*. Energy Conversion and Management, 2007, 48, 1132 – 1139.

Ma, F., Hanna, M. A.. *Biodiesel Production: A Review*. Bioresource Technology, 70, 1999, 1-15.

Marteel, A. E., Davies, J. A. Olson, W. W., Abraham, M. A.. *Green Chemistry and Engineering: Drivers, Metrics and Reduction to Practice*. Annu. Rev. Environ. Resour. 2003. 28:401-428.

McCoy, S. T.. *The Economics of CO_2 Transport by Pipeline and Storage in Saline Aquifers and Oil Reservoirs*. Tese de Doutorado, Carnegie Mellon University, 2008.

Medeiros, J. L., Versiani, B. M., Araújo, O. Q. F.. *A Model for Pipeline Transportation of Supercritical CO_2 for Geological Storage*. Submetido a publicação. 2008.

MERA Pharmaceuticals. Disponível em: www.merapharma.com. Acesso em: 3 de setembro de 2009.

Miao, X., Wu, Q., Yang, C.. *Fast Pyrolysis of Microalgae to Produce Renewable Fuels*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 71, 2004, 855–863.

Miao, X., Wu, Q.. *High Yield Bio-oil Production from Fast Pyrolysis by Metabolic Controlling of Chlorella protothecoides*. Journal of Biotechnology, 110, 2004, 85–93

Milne, T.A., Elam, C. C., Evans, R. J.. *Hydrogen from Biomass State of the Art and Research Challenges*. International Energy Agency Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen, 2001.

Miranda, R. *"Ecoxiita", ministro põe mais lenha na fogueira*. Correio Braziliense, 19 de maio de 2008. Disponível em: http://clippingmp.planejamento.gov.br/cadastros/noticias/2008/5/19/noticia.430927/?searchterm=jobim. Acesso em: 16 de junho de 2009.

Mofarahi, M., Khojasteh, Y., Khaledi, H., Farahnak, A.. *Design of CO_2 absorption plant for recovery of CO_2 from flue gases of gas turbine*. Energy, 33, 2008, 1311-1319.

Mohan, D., Pittman Jr., C. U., Steele, P. H.. *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. Energy & Fuels, 20, 2006, 848-889.

Moheimani, N. R. *Microalgae Culture for Biofuel Production*. S.D. Disponível em: http://www.asiapacificpartnership.org/pdf/PGTTF/ngf/Wednesday/microalgae%20culture%20project.ppt Acesso em: 02 de julho de 2009.

Mohitpour, M., Golshan, H., Murray, A. *Pipeline Design & Construction: a practical approach*. ASME, NY, 2003.

Monteiro, J. G. M.-S., Araújo, O. Q. F., Medeiros, J. L.. *Sustainability Metrics for Eco-Technologies Assessment, Part I: Preliminary Screening*. Clean Techn Environ Policy, 11, 2009a, 204-215.

Monteiro, J. G. M.-S., Araújo, O. Q. F., Medeiros, J. L.. *Sustainability Metrics for Eco-Technologies Assessment, Part II: Life Cycle Analysis*. Clean Techn Environ Policy, 2009b. Publicado online.

Monteiro, J. G. M.-S., Silva, P. A. C., Araújo, O. Q. F., Medeiros, J. L.. *Pareto Optimization of an Industrial Ecosystem: Sustainability Maximization*. Computer Aided Chemical Engineering, 27, 2009c, 1917-1922.

Monteiro, J. G. M.-S., Abramovitch, R. N.. *Seqüestro de CO_2 por Produção de DMC: Avaliação de Rotas Alternativas de produção*. Projeto Final de Curso, 2008, Escola de Química, UFRJ.

Mullen, C. A., Boateng, A. A.. Fa*st Pyrolysis and Bio-oil Production from Agricultural Residues and Energy Crops*. USDA-ARS, Eastern Regional Research Center. Disponível em: www.ars.usda.gov/naa/errc. Acesso em: 01 de dezembro de 2008.

NATCO. CPOC – Carigali – PTTEPI Operating Company: Offshore Membrane Facility. S.D.

Neenam, B., Feinberg, D. , Hill, A., Mclntosh, R., Terry, K.. F*uels from Microalgae: Technology Status, Potential, and Research Requirements*. Relatório SERIISP-231-2550, a pedido do Departamento de Energia dos Estados Unidos, 1986.

Norland, S., Fagerbakke, k. M., Heldal, M.. *Light Element Analysis of Individual Bacteria by X-Ray Microanalysis*. Applied and environmental microbiology, 61, 1995, 1357–1362.

Nouri, S., Tillman, A.-M.. *Evaluating Synthesis Gas Based Biomass to Plastics (BTP) Technologies*. Chalmers University of Technology, Göteborg, 2005.

Nouri, S., Kaggerud, K.. *Waste to Plastics: Process Alternatives*. Chalmers University of Technology, Göteborg, 2006.

O Estado de São Paulo. *Campo de Tupi pode emitir até 3,3 bilhões de t de CO_2*. São Paulo, 25 de maio de 2009. Geral. Disponível em: http://www.estadao.com.br/noticias/geral,campo-de-tupi-pode-emitir-ate-33-bilhoes-de-t-de-co2,376449,0.htm. Acesso em: 25 de maio de 2009

Oliveira Filho, A. R. *Química Verde na Mitigação do Efeito Estufa: Produção de DMC*. Projeto Final de Curso, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

Olofsson, I., Nordin, A., Söderlind, U.. *Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels*. ETPC Report. University Umeå e Mid Swedish University. Suécia, 2005.

Ono, Y. *Dimethyl Carbonate for Environmentally Benign Reactions*. Pure & Appl. Chem., 68, 1996, 367-375.

Otsuka, N.. *Effects of Fuel Impurities on the Fireside Corrosion of Boiler Tubes in Advanced Power Generating Systems – A Thermodynamic Calculation of Deposit Chemistry*. Corrosion Science, 44, 2002, 265-283.

Pattiya, A., Titiloye, J. O., Bridgwater, V. A.. *Fast Pyrolysis of Agricultural Residues from Cassava Plantation for Bio-oil Production*. Bio-Energy Research Group, Chemical Engineering and Applied Chemistry, SEAS, Aston University, Birmingham, B4 7ET, UK.

Petrobras. *Início da produção em Tupi: o ano I de uma nova era*. **Site da Petrobras.** 2009a. Disponível em: http://www2.petrobras.com.br/portal/frame.asp?area=apetrobras&lang=pt&pagina=/Petrobras/portugues/area_tupi.asp. Acesso em: 30 de maio de 2009

Petrobras. *O desafio do novo*. **Revista Petrobras**, n°147, p. 26, 2009b.

Ramos, M. J., Fernández, C. M., Casas, A., Rodríguez, L., Pérez, A.. *Influence of Fatty Acid Composition of Raw Materials on Biodiesel Properties*. Bioresource Technology, 100, 2009, 261–268.

Reddy, B. S., Assenza, G. B.. The great climate debate. Energy Policy, 37, 2009, 2997-3008.

Rogers, S. Managing Uncertainty Across Clean Coal Value Chain. Apresentação à Rede de Energia da Universidade de Cambridge. 24 de junho de 2008.

Rokiki, G., Rakoczy, P., Parzuchowski, P., Sobiecki, M.. *Hyperbranched Aliphatic Polyethers Obtained from Environmentally Benign Monomer: Glycerol Carbonate*. Green Chem., 7, 2005, 529-539.

Romeo, L. M., Bolea, I., Lara, Y., Escosa, J. M.. *Optimization of Intercooling Compression in CO_2 Capture Systems*. Applied Thermal Engineering, 29, 2009, 1744-1751.

Rosenberg, J. N., Oyler, G. A., Wilkinson, L. Betenbaugh, M. J.. *A green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution*. Current Opinion in Biotechnology 19, 2008, 430–436.

Rosselot, K. S. e Allen, D. T. *Life Cycle Concepts, Product Stewardship and Green Engineering*. In: Allen, D. T. *Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*. Prentice Hall PTR: New Jersey, 2002. p 419-455.

Sandnes, J. M., Källqvist, T., Wenner, D., Gislerød, H. R.. *Combined Influence of Light and Temperature on Growth Rates of Nannochloropsis oceanica: Linking Cellular Responses to Large-scale Biomass Production*. Journal of Applied Phycology, 17, 2005, 515–525.

Schelp, D. *As vacas e o Aquecimento Global*. Revista Veja, 15 de junho de 2009. Disponível em: https://conteudoclippingmp.planejamento.gov.br/cadastros/noticias/2009/6/15/as-vacas-e-o-aquecimento-global. Acesso em: 16 de junho de 2009.

Schilt, M. A. *Carbon Dioxide as a Comonomer for the Production of Aliphatic Polycarbonates: Thermodynamics, Catalysis and Process Design*. Technische Universiteit Eindhoven, 2006.

Scraggi, A.H, Illman, A.M., Carden, A. Shales, S.W.. *Growth of Microalgae with Increased Calorific Values in a Tubular Bioreactor*. Biomass and Bioenergy, 23, 2002, 67-74.

Seager, T. P., Theis, T. L.. *A taxonomy of metrics for testing the industrial ecology hypotheses and application to design of freezer insulation*. Journal of Cleaner Production, 12, 2004, 865-875.

Sensoz, S., Demiral, I., Gercel, H. F.. *Olive Bagasse (Olea europea L.) Pyrolysis*. Bioresource Technology, 97, 2006, 429–436.

Sensoz, S., Kaynar, I. *Bio-oil Production from Soybean (Glycine max L.): Fuel Properties of Bio-oil*. Industrial Crops and Products, 23, 2006, 99–105.

Shonnard, D. R. *Environmental Law and Regulations: From End-of-Pipe to Pollution Prevention*. In: Allen, D. T. Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes. Prentice Hall PTR: New Jersey, 2002. p 63-76.

Soares, P. *Petrobras estuda "sumir" com CO_2 da camada pré-sal*. Folha Online, 31 de maio de 2009. Disponível em: http://www1.folha.uol.com.br/folha/ciencia/ult306u574388.shtml. Acesso em: 15 de junho de 2009.

Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isambert, A.. *Commercial applications of microalgae*. Journal Biosci. Bioeng., 101, 2006, 87–96.

STATOIL. *Carbon Dioxide Storage Prized*. Site da Statoil, 18 de dezembro de 2000. Disponível em: http://www.statoil.com/statoilcom/SVG00990.NSF?OpenDatabase&artid=01A5A730136900A3412569B90069E947. Acesso em: 12 de agosto de 2009.

Stoll, M. Furrer, J., Seifert, H. Schaub, G., Unruh, D.. *Effects of Flue Gas Composition on the Catalytic Destruction of Chlorinated Aromatic Compounds with V-Oxide Catalyst*. Waste Management, 21, 2001, 457-463.

Tan, Y., Fouglas, M. A., Thambimuthu, K. V. *CO_2 capture using oxygen enhanced combustion strategies for natural gas power plants*. Fuel, 81, 2002, 1007-1016.

Thambimuthu, K., Davidson, J., Gupta, M.. *CO_2 Capture and Reuse*. Apresentação do Centro de Tecnologia em Energia, Divisão de Recursos Naturais do Canadá. S.D.

Thambimuthu, K., et al., *Capture of CO_2 in IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005.

Thomas, W. H. Tornabene, T. G, Weissman, J.. *Screening for lipid yield microalgae: activities for 1983*. SERI/STR-231-2207, U. S. Department of Energy, Abril de 1984.

Torres, D. *Aquecimento e Ignorância Globais*. Globo Online, 29 de abril de 2009. Disponível em: http://oglobo.globo.com/pais/noblat/posts/2009/04/29/aquecimento-ignorancia-globais-181334.asp. Acesso em: 27 de junho de 2009.

Trepanier, M. A., Tavasoli, A. Dalai, K., Abatzoglou, N.. *Co, Ru and K loadings effects on the activity and selectivity of carbon nanotubes supported cobalt catalyst in Fischer–Tropsch synthesis*. Applied Catalysis A: General, 353, 2009, 193–202.

Ucar, S., Ozkan, A.R.. *Characterization of Products from the Pyrolysis of Rapeseed Oil Cake.* Bioresource Technology, 99, 2008, 8771–8776.

UOP. *Separex™ Membrane Systems*. UOP LLC, 1999, Illinois, EUA.

UNESCO. *How Would You Store CO_2 in the Oceans?* Site da UNESCO, s.d. Disponível em: http://ioc3.unesco.org/oanet/FAQocs.html. Acesso em: Acesso em: 22 de junho de 2009.

van Baal, H., Lemmen, W.. *The advantages of a large capacity single line urea plant*. Stamicarbon bv Technical Report. 2003.

Disponível em: http://www.stamicarbon.com/publi_presen/brochures/_en/index.htm. Acesso em: 22 de maio de 2009.

van der Drift, B., van Ree, R., Boerrigter, H., Hemmes, K.. *Bio-syngas: Key Intermediate for Large Scale Production of Green Fuels and Chemicals*. The 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Roma, Maio de 2004.

van Rossum, G., Potic, B., Kersten, S.R.A., van Swaaij, W.P.M.. *Catalytic Gasification of Dry and Wet Biomass*. Catalysis Today, 145, 2009, 10-18.

Vandeginste, V., Piessens, K.. *Pipeline design for a least-cost router application for CO_2 transport in the CO_2 sequestration cycle*. Int. Journal of Greenhouse Gas Control, 2, 2008, 571-581.

Viana, C. *Brasil e Estados Unidos cada dia mais próximos*. Revista TN Petróleo, n° 65, p. 33. 2009.

Wada, N., Sato, T., Tasaki, A., Masutani, J.. High *Performance, High Reliability re-Injection Compressors for Green House Gas (CO_2)*. Mitsubishi Heavy Industries, Technical Review, 41, 2004.

Wang, B., Li, Y., Wu, N., Lan, C. Q.. *CO_2 Bio-mitigation Using Microalgae*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 79, 2008, 707–718.

Wang, F., Zhao, N., Li, J., Zhao, W., Xiao, F., Wei, W., Sun, Y.. *Modeling of the Catalytic Distillation Process for the Synthesis of Dimethyl Carbonate by Urea Methanolysis*. Ind. Eng. Chem. Res, 46, 2007, 8972-8979.

Wasanasathian, A., Peng, C.-A.. *Algal photobioreactor for production of lutein and zeaxanthin*. In: Yang, S.-T.. *Bioprocessing for value-added products from renewable resources*. Department of Chemical Engineering, Ohio State University, USA, 2006.

Weiland, P.. *Anaerobic Waste Digestion in Germany: Status and Recent Developments*. Biodegradation, 11, 2000, 415–421.

Wind, J. D., Paul, D. R., Koros, W. J.. *Natural gas permeation in polyimide membranes*. Journal of Membrane Science, 228, 2004, 227–236.

White, L. S. Blinka, T. A., Kloczewski, H. A., Wang, I-F.. *Properties of a polyimide gas separation membrane in natural gas streams*. Journal of Membrane Science, 103, 1995, 73-82.

Xavier, E. L.. *Análise do Processo Solvay para Seqüestro de CO_2 em Indústrias de Cimento*. Monografia Final de Curso, 2007, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Young, D., Scharp, R., Cabezas, H.. *The Waste Reduction (WAR) Algorithm: Environmental Impacts, Energy Comsumption and Engineering Economics*. Waste Management, 20, 2000, 605-615.

Zhang, J., Toghiani, H., Mohan, D., Pittman Jr., C. U., Toghiani, R. K.. *Product Analysis and Thermodynamic Simulations from the Pyrolysis of Several Biomass Feedstocks*. Energy & Fuels, 21, 2007, 2373 – 2385.