



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Aquecimento Global: Estudo Bibliográfico das Tecnologias de Captura de CO₂.

Autor: Enrique H. Stanham Vanrell

Orientador: Profa. Dra. Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Porto Alegre, dezembro de 2016

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Efeito Estufa	2
2.1.1 Gases de efeito estufa e suas fontes antropogênicas	3
2.1.2 Vibração das moléculas e absorção de energia.	4
2.2 Ciclo C e CO ₂	6
2.2.1 Interferência Antropogênica no ciclo do Carbono	7
2.3 Consequências do efeito estufa	8
3 Tecnologias de captura e armazenagem de CO ₂	10
3.1. Processos de captura de CO ₂	10
3.1.1 Captura Pré-combustão	11
3.1.2 Captura Pós-Combustão	12
3.1.3 Captura Oxi-combustão	12
3.1.4. Captura Looping químico de Combustão	13
3.2. Tecnologias de Captura e separação de CO ₂	14
3.2.1 Captura de CO ₂ por Absorção química	15
3.2.2 Captura de CO ₂ por Absorção física	18
3.2.3 Captura de CO ₂ por Adsorção	18
3.2.4. Captura de CO ₂ por Membranas	21
3.2.5. Captura de CO ₂ por Criogenia	23
3.3. Transporte de CO ₂	24
3.4. Armazenamento de CO ₂	24
3.4.1 Reservatórios de gás e petróleo	25
3.4.2. Aquíferos Salinos	25
3.4.3. Camadas de carvão	25
3.4.4. Armazenamento Oceânico	26
4 Discussão das Diferentes Tecnologias	27
4.1. Discussão dos Processos de captura de CO ₂	27
4.1.1 Pós-Combustão	27
4.1.2 Pré-Combustão	27
4.1.3 Oxi-Combustão	27
4.1.4 Looping Químico	28
4.2 Discussão das Tecnologias de Captura de CO ₂	28
4.2.1. Absorção	28

4.2.2.	Adsorção	29
4.2.3.	Membranas	29
4.2.4.	Processo criogênico	29
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	31
6	Referências	32

Agradecimentos

Agradeço a minha família pelo apoio nestes últimos meses de estudo.

Agradeço aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, com os quais tive a oportunidade de aprender e conviver.

Em especial, agradeço à professora Ligia Damasceno Ferreira Marczak, que me orientou neste trabalho, pela dedicação e tempo dispensado, durante a execução do mesmo.

Resumo

Atualmente com o grande crescimento da atividade industrial, principalmente a atividade de geração de energia mediante à utilização da queima de combustíveis fósseis, as emissões de poluentes, em especial os gases causadores do aquecimento global, tem aumentado muito. Estes gases chamados de gases de efeito estufa (GEE) são principalmente o dióxido de carbono, o metano, o óxido nitroso e os clorofluorcarbonos. Se nenhuma ação for tomada estes provocarão, num futuro próximo impactos ambientais irreversíveis, tais como elevação da temperatura, aumento do nível dos oceanos, mudanças climáticas, entre outros.

O CO₂ é considerado o gás com a maior contribuição para o efeito estufa com aproximadamente 55 % do total. Sua captura deve ser realizada nos grandes emissores do CO₂ que são as plantas termoelétrica e as indústrias que consomem grande quantidade de energia em seus processos como as cimenteiras e as siderúrgicas. Neste contexto, este trabalho mediante um estudo bibliográfico, tem como objetivo apresentar as diferentes tecnologias para a captura do CO₂ na atividade industrial e na geração de energia.

No desenvolvimento deste trabalho será apresentado a problemática do aquecimento global e as ações atuais e futuras a serem implementadas para diminuir os efeitos causados pela emissão do CO₂ para a atmosfera.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Esquema do efeito estufa.....	2
Figura 2.2: Contribuição de cada gás para o efeito estufa	4
Figura 2.3: Vibrações dos átomos	4
Figura 2.4: Momento dipolar do CO ₂	5
Figura 2.5: Vibração da molécula CO ₂ com deformação axial	5
Figura 2.6: Vibração da molécula CO ₂ com deformação angular	6
Figura 2.7: Diagrama Esquemático simplificado do Ciclo C/CO ₂	6
Figura 2.8: Esquema Fotossíntese-Respiração da vegetação	7
Figura 2.9: Aumento da concentração CO ₂ atmosférico.....	8
Figura 3.1: Esquema das etapas do processo de CCS.....	10
Figura 3.2: Esquema Captura Pré-Combustão.	11
Figura 3.3: Esquema Captura Pós-combustão.....	12
Figura 3.4: Esquema de Captura CO ₂ por Oxi-combustão	13
Figura 3.5: Diagrama de fluxo do processo de Looping Químico.....	14
Figura 3.6: Tecnologias de captura de CO ₂	15
Figura 3.7: Diagrama de blocos da Captura por absorção	16
Figura 3.8: Captura CO ₂ por absorção química	17
Figura 3.9: Esquema Captura de CO ₂ por adsorção	19
Figura 3.10: Membrana de separação de gás	22
Figura 3.11: Sistema Membrana de separação/absorção	23
Figura 3.12: Diagrama do Processo criogênico.	23
Figura 3.13: Opções de armazenamento de CO ₂	25

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Potencial de aquecimento	3
Tabela 3.1 – Principais aminas utilizadas no processo de Absorção do CO ₂	17
Tabela 3.2: Principais Solventes utilizados na absorção física.....	18

Lista de Símbolos

Al - Alumínio

Ar- Argônio

C- Carbono

CH₄- Metano

CuO – Óxido de cobre

CO₂ - Dióxido de Carbono

Fe₂O₃- Óxido férrico

H₂O - Água

Mn₂O₃- Óxido de manganês

NiO – óxido de níquel

O₂- Oxigênio

N₂- Nitrogênio

MeO - oxido de Metal

Me - Metal

NO_x – Óxidos de nitrogênio

SO_x - Óxidos de enxofre

μm - Micrómetro

ppm – partes por milhão

Lista de Abreviaturas e Siglas

CCS - CO₂ Capture and Storage

CFC – Clorofluorcarbonos

CLC - Chemical Looping Combustion

ESA - Electrical Swing Adsorption

FGP - Fluid Gas Desulfurization

GEE - Gases de efeito estufa

GWP – Global Warming Potencial

MEA - Monoetanolamina

RFG – Reflux Flue Gas

PSA - Pressure Swing Adsorption

TSA - Temperature Swing Adsorption

1 Introdução

O efeito estufa criado pelos gases que se encontram na atmosfera é um fenômeno fundamental à manutenção da vida na Terra, porém ele é potencializado pelo lançamento desses gases à atmosfera. As mudanças climáticas estão relacionadas diretamente às emissões dos Gases do Efeito Estufa (GEE), principalmente ao aumento das emissões de CO₂ pela atividade antropogênica, devido ao uso de combustíveis fósseis.

A captura e armazenamento de CO₂ é um conjunto de tecnologias que permitem a captura do mesmo proveniente da combustão de combustíveis fósseis em centrais termelétricas ou em processos industriais, o transporte através de tubulações e o seu armazenamento no subsolo, em poços de gás e petróleo esgotados, formações salinas ou a sua utilização na indústria química (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

O presente trabalho tem como objetivo, discutir as diferentes tecnologias utilizadas para a captura do CO₂ nos gases de chaminé e o estado de desenvolvimento atual de cada uma dessas tecnologias, as quais têm o intuito de reduzir as emissões dos gases de efeito estufa e mitigar as mudanças climáticas.

O trabalho está dividido como segue: no Capítulo 2, na revisão bibliográfica, será discutido o efeito estufa e seus gases causadores, destacando-se a análise do CO₂ como sendo o principal.

As tecnologias de captura e armazenamento de CO₂ (CCS) serão apresentadas no Capítulo 3, será dada ênfase às diferentes tecnologias de captura do CO₂ e serão abordadas brevemente a etapa do transporte e do armazenamento do CO₂.

No Capítulo 4 será feita uma discussão das diferentes tecnologias destacando as vantagens e desvantagens de cada uma delas.

Finalmente, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Efeito Estufa

A atmosfera terrestre é constituída por uma camada de gases que rodeiam o nosso planeta, sendo composta, em base seca, por aproximadamente 78 % de nitrogênio (N₂), 21 % de oxigênio (O₂), e 1% de argônio (Ar). Além destes gases, existem ainda o dióxido de Carbono (CO₂) com 0,039%, o metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O) e o vapor de água (0-2%) que são conhecidos como gases de efeito estufa (GEE) e que desempenham um papel essencial no balanço de energia da Terra; estes gases têm a capacidade de reter o calor na atmosfera (AGNESINI, 2012).

O efeito estufa ocorre quando uma parte da radiação solar que é refletida pela superfície terrestre é absorvida na atmosfera pelos GEE. Como consequência disto, a radiação infravermelha refletida pela terra fica retida na baixa atmosfera resultando no aquecimento do planeta, fenômeno natural e essencial para a manutenção da temperatura adequada à vida na terra.

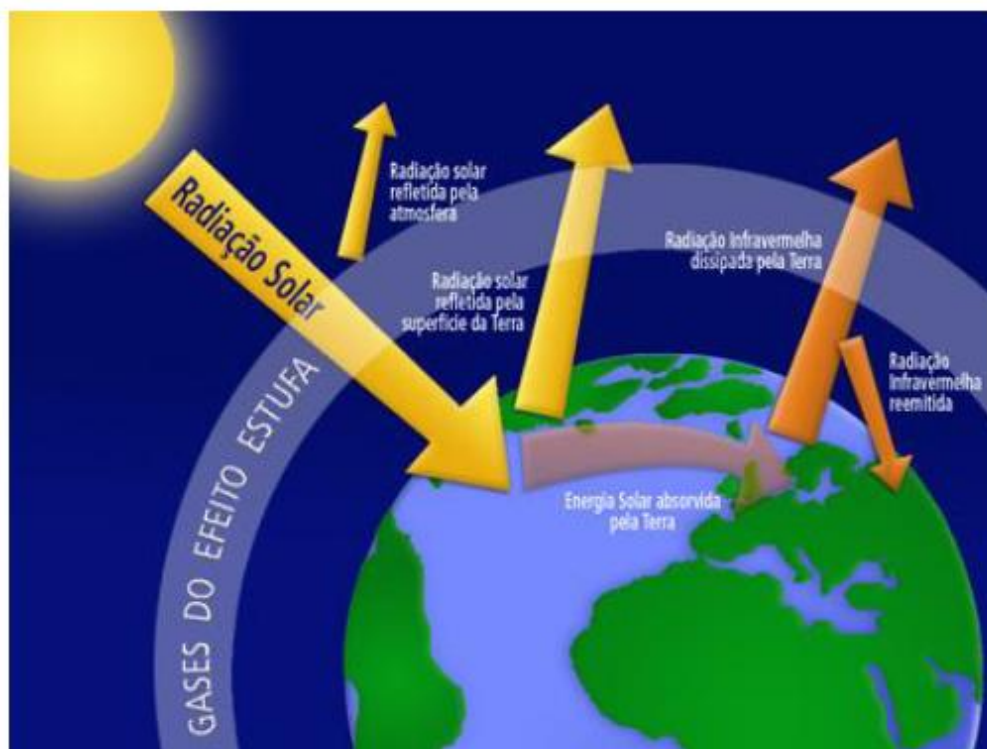


Figura 2.1: Esquema do efeito estufa.

Fonte: (AGNESINI, 2012)

O efeito estufa modula a quantidade de radiação de energia que é liberado para o espaço, permitindo que a temperatura média da Terra se mantenha em 15°C. Sem o efeito estufa, a temperatura da terra seria 30°C menor (YOSHIDA IZUMI, 2012).

2.1.1 Gases de efeito estufa e suas fontes antropogênicas

Segundo o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC, 2007a), os gases causadores do efeito estufa são: CO₂, CH₄, N₂O e outros gases provenientes das indústrias como os Clorofluorcarbonos (CFC). A seguir, cada um desses gases serão apresentados separadamente.

Dióxido de Carbono (CO₂): é um gás que se encontra naturalmente na atmosfera, mas, com a atividade humana, sua concentração tem aumentado muito nas últimas décadas, sendo proveniente principalmente da queima de combustíveis fósseis como carvão, derivados do petróleo, gás natural e, também, da queima de florestas.

Metano (CH₄): é um gás que, tanto quanto o CO₂, encontra-se na composição da atmosfera, mas que a atividade humana também tem aumentado a sua concentração, principalmente pela produção de gado e pela decomposição do lixo orgânico.

Óxido nitroso (N₂O): proveniente de queima de combustíveis fósseis e da utilização de fertilizantes.

Clorofluorcarbonos(CFC): utilizados como refrigerantes na indústria de refrigeração. Além de prejudicar a camada de ozônio, também tem um elevado potencial de aquecimento. Atualmente tem sido substituídos pelos HFC, que tem um potencial similar aos CFC .

Os gases de efeito estufa apresentam diferentes potenciais de aquecimento. O índice de aquecimento global de cada gás GWP (Global Warming Potencial), é uma medida relativa da força acumulativa de absorção da energia radiante (em relação ao valor do CO₂), sendo que os valores para cada gás estão apresentados na tabela 1.1.

Tabela 2.1: Potencial de aquecimento

GÁS	Potencial de aquecimento relativo (comparado ao CO ₂)
CO ₂	1
CH ₄	23
N ₂ O	296
CFCs	900 - 8.300

Fonte: (YOSHIDA IZUMI, 2012)

Apesar de o CO₂ não apresentar um alto potencial de aquecimento , sua presença em concentrações relativamente altas, faz com que este gás contribua com aproximadamente 55 % do efeito estufa total, pela queima de combustíveis fósseis (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012)(YOSHIDA IZUMI, 2012). A figura 2.2 apresenta a contribuição de cada gás para o efeito estufa.

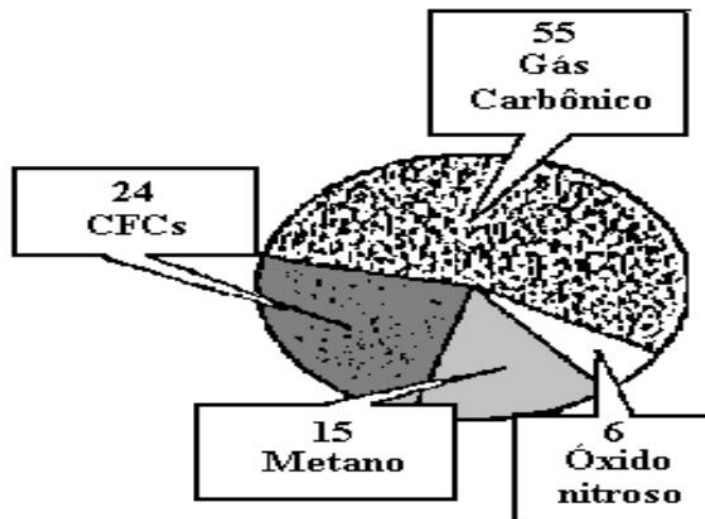


Figura 2.2: Contribuição de cada gás para o efeito estufa Fonte: (YOSHIDA IZUMI, 2012)

2.1.2 Vibração das moléculas e absorção de energia.

Os gases de efeito estufa têm a capacidade de absorver a luz infravermelha térmica de comprimento de onda 0,8-15,0 μm , sendo que, após a absorção, esta energia é reemitida em todas as direções. Parte dela volta na direção da superfície terrestre, sendo reabsorvida, provocando o aquecimento tanto da superfície como do ar.

A luz é totalmente absorvida quando sua frequência se iguala à frequência do movimento interno da molécula que encontra no seu caminho. Os movimentos mais relevantes da frequência na região do infravermelho são as vibrações dos átomos das moléculas. O infravermelho corresponde à radiação eletromagnética de comprimentos de onda entre 1 μm e 100 μm : essa radiação interage com as moléculas, mudando sua configuração, especialmente por meio de vibrações dos átomos em ligações conforme mostrado na figura 2.3 (TOLENTINO; ROCHA FILHO, 1998).

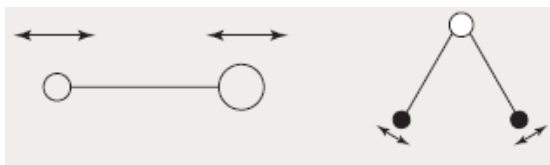


Figura 2.3: Vibrações dos átomos Fonte: (TOLENTINO; ROCHA FILHO, 1998)

Os átomos de uma molécula não permanecem fixos uns em relação aos outros; na realidade, eles vibram em torno de uma posição média. Caso essas vibrações causem mudança no momento dipolar da molécula, ela será ativa no infravermelho, isto é, absorverá e emitirá radiação infravermelha. Uma molécula apresenta um dipolo elétrico se nela existir duas cargas q e $-q$ separadas por uma distância l ; associado ao dipolo existe um momento dipolar, definido como o produto $q \times l$. A molécula de CO₂ é linear e tem, no estado fundamental, um momento dipolar igual à zero (os dois dipolos se anulam)(TOLENTINO; ROCHA FILHO, 1998). A figura 2.4 mostra uma representação do momento dipolar da molécula de CO₂.

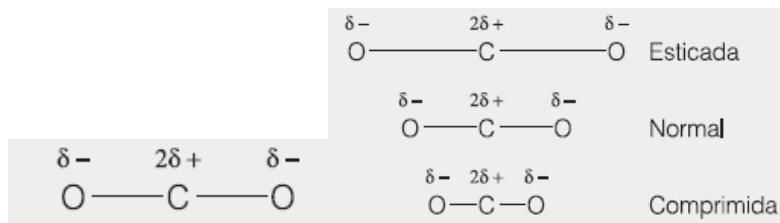


Figura 2.4: Momento dipolar do CO₂ Fonte : (TOLENTINO; ROCHA FILHO, 1998)

Caso a molécula do CO₂ vibre no modo chamado de ‘deformação axial assimétrica’ a vibração é ativa no infravermelho e ocorre uma alteração periódica do momento dipolar da molécula (Figura 2.5). A deformação axial assimétrica, associada a rotações dos átomos, é responsável pela absorvidade do CO₂ na faixa em torno de 4,25 μm (TOLENTINO; ROCHA FILHO, 1998).

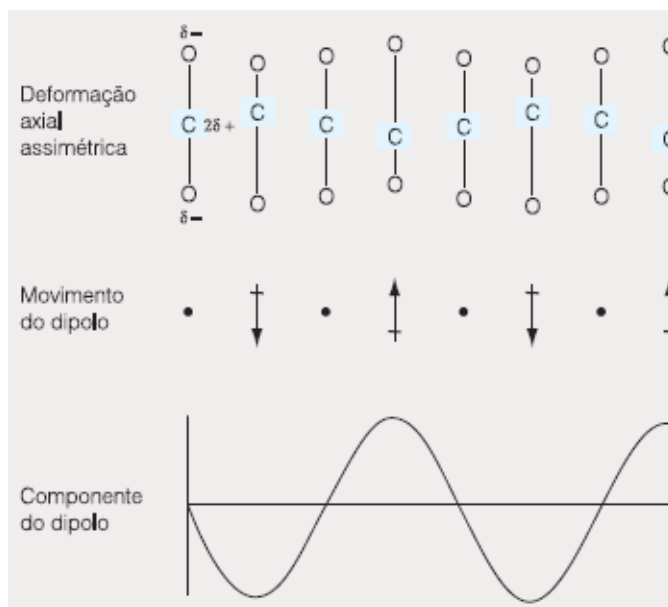


Figura 2.5: Vibração da molécula CO₂ com deformação axial Fonte: (TOLENTINO; ROCHA FILHO, 1998)

Outro modo vibracional dessa molécula, ativo no infravermelho, é a ‘deformação angular simétrica’, sendo que esse modo é responsável pela absorvidade do CO com deformação angular (Figura 2.6).

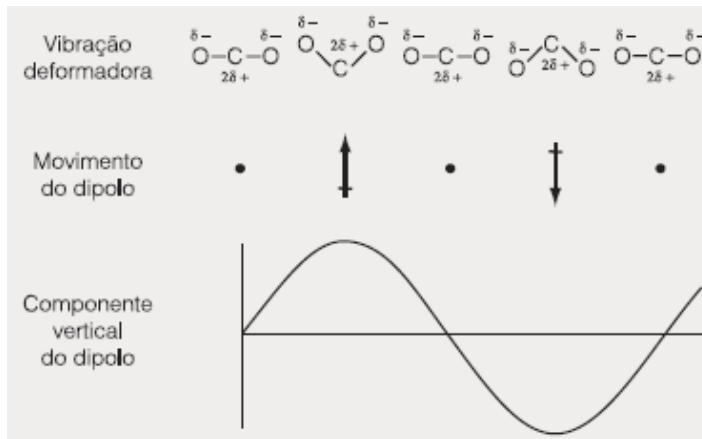


Figura 2.6: Vibração da molécula CO₂ com deformação angular Fonte: (TOLENTINO; ROCHA FILHO, 1998)

2.2 Ciclo C e CO₂

Os elementos químicos tendem a circular na biosfera em vias características do ambiente aos organismos e, destes, novamente ao ambiente: são os chamados ciclos biogeoquímicos; o carbono é o elemento principal nestes ciclos globais. O carbono circula entre quatro diferentes reservatórios globais, o atmosférico, o terrestre, o oceânico e o geológico, que se encontram todos interligados e permitem que existam trocas de carbono entre si, tornando possível o ciclo natural do carbono (AGNESINI, 2012). A Figura 2.7 apresenta o diagrama esquemático do ciclo C/CO₂.

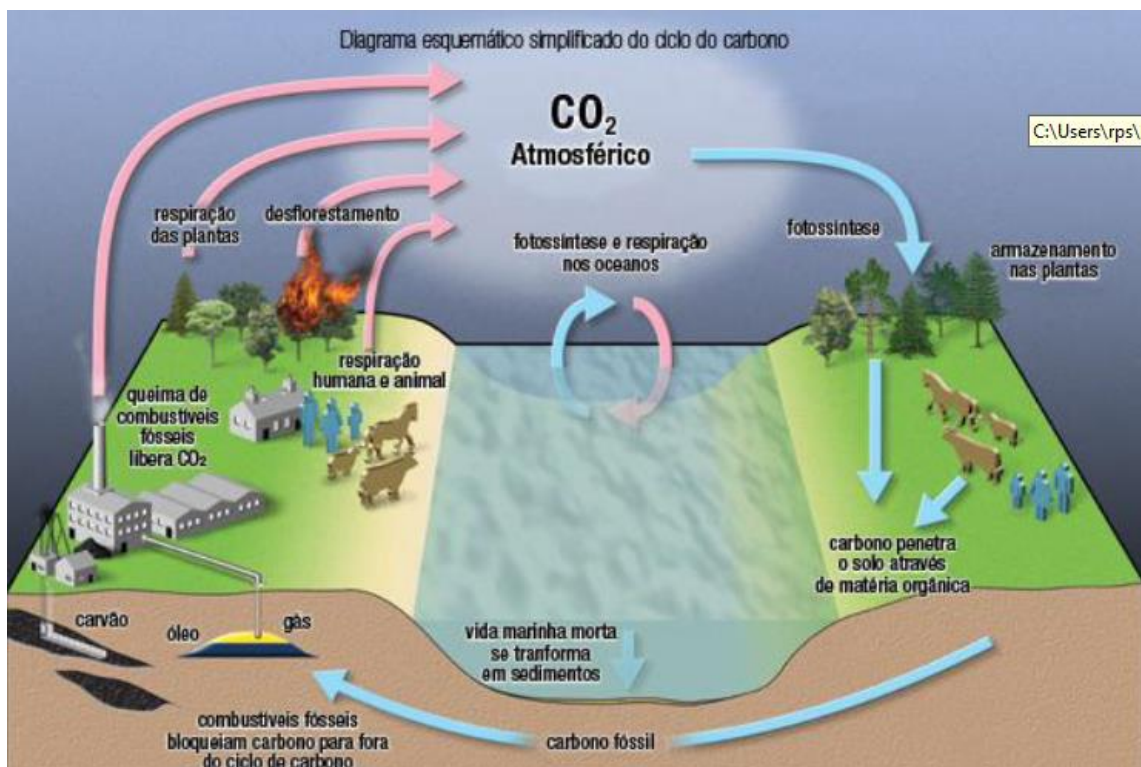


Figura 2.7: Diagrama Esquemático simplificado do Ciclo C/CO₂ Fonte: (AGNESINI, 2012)

Existem quatro principais reservatórios de carbono: o geológico, o oceânico, o terrestre e o atmosférico. Na atmosfera, o carbono circula como o gás CO₂, através de seu

consumo e produção, nos processos denominados de fotossíntese e respiração celular entre a vegetação e a atmosfera.

O ciclo denominado fotossíntese – respiração- está representando na Figura 2.8.

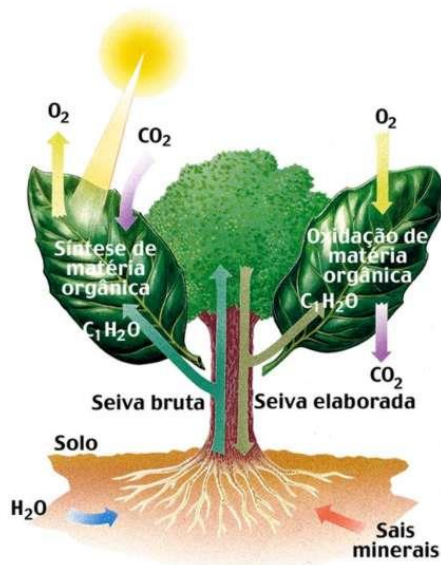
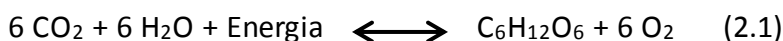


Figura 2.8: Esquema Fotossíntese-Respiração da vegetação Fonte: (AGNESINI, 2012)

Na fotossíntese, as plantas e microrganismos fotossintetizantes, absorvem gás carbônico segundo a reação química 2.1, usando a energia solar, para converter CO_2 em biomassa e liberando o O_2 . Em contrapartida ocorre a respiração - reação inversa - na qual a matéria orgânica na biomassa reage com oxigênio liberando CO_2 e energia.



No processo da fotossíntese, as plantas utilizam a energia luminosa captada ao nível de folha pelos cloroplastos para transformar o CO_2 da atmosfera captado pelos estômatos em produtos ricos em energia, os açúcares; e estes são vitais ao metabolismo alimentar e, conseqüentemente, ao crescimento das mesmas. Assim, por meio da fotossíntese e a respiração, o carbono passa da sua fase inorgânica à fase orgânica e vice-versa, completando seu ciclo biogeoquímico (AGNESINI, 2012).

2.2.1 Interferência Antropogênica no ciclo do Carbono

O ciclo do Carbono é muito vulnerável às perturbações antropogênicas que, por sua vez, podem mudar a temperatura e o clima. Acredita-se que, até o início revolução industrial, o fluxo de carbono entre a atmosfera, continentes e oceanos estava equilibrado. (AGNESINI, 2012).

Na medida em que foram sendo lançados grandes quantidades de CO_2 na atmosfera com a queima de combustíveis fósseis, este equilíbrio tem sido alterado. A partir de então, assuntos como mudanças climáticas, aquecimento global e efeito estufa têm sido motivo de grande preocupação entre cientistas, uma vez que tem alterado a composição da atmosfera. A atual fonte de energia do mundo capitalista tem por base a queima de combustíveis fósseis, como o carvão, petróleo e gás natural; que lançam grandes

quantidades de CO₂ e outros gases de efeito estufa. (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012), (AGNESINI, 2012).

Segundo investigadores do National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) do Havai, a concentração de CO₂ na atmosfera atingiu valores de aproximadamente 390 ppm em 2011, valor 40% superior desde o início da Revolução industrial (280 ppm). Como resposta a este aumento, a temperatura global da superfície terrestre tem aumentado 0,2°C por década nos últimos 30 anos (REIS, 2013). A Figura 9 mostra a evolução da concentração de CO₂ na atmosfera ao longo dos anos.

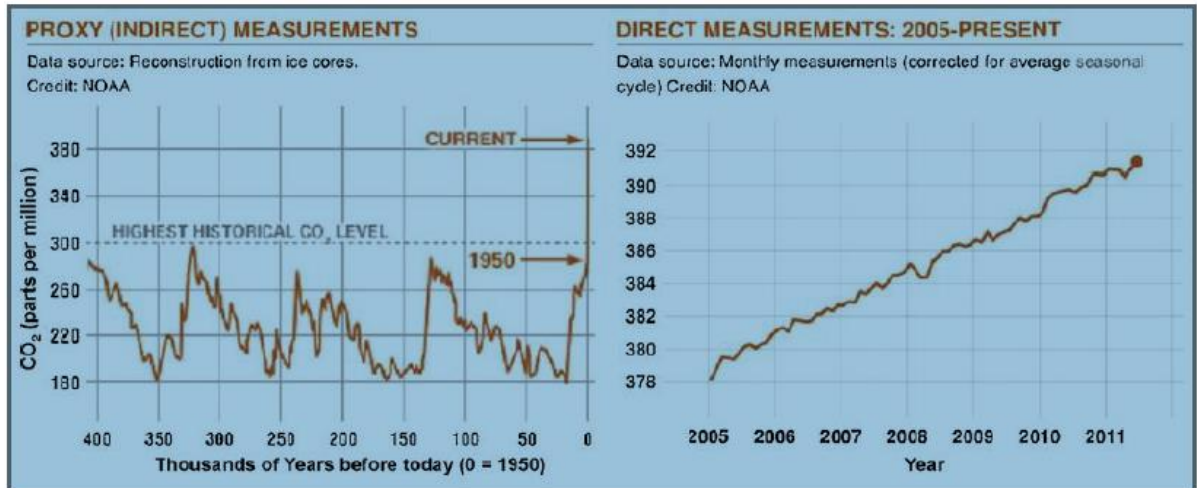


Figura 2.9: Aumento da concentração CO₂ atmosférico

Fonte : (REIS, 2013)

Os grandes responsáveis pela emissão de CO₂ na atmosfera são as plantas de geração de energia (termoelétricas), através da queima de combustíveis fósseis e, em menor escala, indústrias que consomem muita energia. Estima-se que 85% da demanda total de energia do mundo é fornecida por termoelétricas que utilizam como fonte combustíveis fósseis. Ainda é estimado que 40% do total do CO₂ emitido de fontes antropogênicas são provenientes das plantas termoelétricas (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

Apresentada uma revisão sobre o aquecimento global, passa-se agora à apresentação das tecnologias de captura e armazenagem de CO₂.

2.3 Consequências do efeito estufa

O aquecimento global está causando mudanças climáticas com efeitos imprevisíveis para o meio ambiente e para a economia mundial. Além do aumento de temperatura outros impactos estão acontecendo como enchentes, tempestades, furacões, secas, devendo acentuar-se o fenômeno cíclico denominado como *El Niño* (AGNESINI, 2012).

O aumento da temperatura global irá sentir-se mais acentuadamente nos polos, provocando um maior degelo das calotas polares e dos glaciares, gerando um aumento no nível dos oceanos, o que afetará grande parte da população que vive nas zonas costeiras.

O setor agrícola será um dos mais vulneráveis ao efeito estufa, já que vai afetar a saúde das plantações e aumentar a ocorrência de pragas. Por outro lado, as mudanças climáticas alteram os padrões de precipitação, reduzindo a disponibilidade de água para a irrigação ou na contramão provocando grandes volumes de precipitações, causando cheias, com a consequente perda de plantações. Assim também a fauna animal será afetada e indiretamente o ser humano (REIS, 2013).

Tendo em vista o atual cenário e os impactos causados pelo efeito estufa, percebe-se a importância do controle das emissões dos GEE, principalmente do CO₂; sendo uma alternativa a sua captura e armazenamento.

3 Tecnologias de captura e armazenagem de CO₂

O CO₂ pode ser capturado em qualquer instalação que use combustíveis fósseis ou biomassa, desde que a escala de emissões seja grande o suficiente. Na prática, três áreas são as principais: a geração de eletricidade nas termoeletricas, os processos industriais que precisem de um grande consumo de energia, como a indústria do cimento e a indústria do aço-ferro, e no processamento de combustíveis. Emissões de outras fontes como transporte, agricultura, serviços e residencial, são muito dispersas tornando a captura inviável.

O CO₂ é produzido e liberado na atmosfera em grandes quantidades pelos setores mencionados, a partir da queima de combustíveis fósseis. É importante ressaltar que esforços vem sendo feitos para evitar a queima de combustíveis fósseis: o desenvolvimento e a utilização de fontes de energia limpas, tais como a energia solar, eólica, nuclear, e aquela que utiliza o hidrogênio como fonte de energia; a captura indireta do CO₂, por meio da utilização do processo natural, ou seja, a fotossíntese, como a utilização do CO₂ gerado para o crescimento de microalgas para a produção de biodiesel (LAM; LEE; MOHAMED, 2012a). Adicionalmente, tem-se o incentivo do reflorestamento em áreas onde a vegetação foi alterada.

As tecnologias da captura e armazenamento de CO₂, melhor conhecidas pela sigla em inglês CCS (*CO₂ Capture and Storage*) são processos realizados em 3 etapas: (1) Captura do CO₂ do gás de combustão e compressão do mesmo, (2) transporte e (3) armazenamento (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012); (REIS, 2013), representado na Figura 3.1.

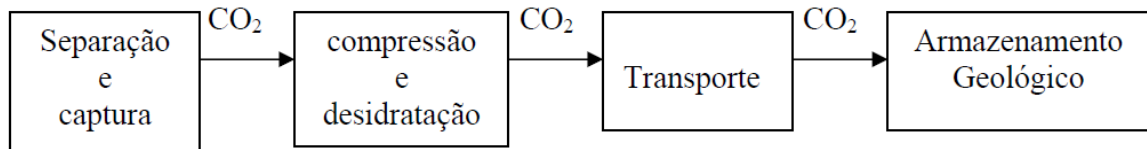


Figura 3.1: Esquema das etapas do processo de CCS. Fonte : Elaboração própria.

3.1. Processos de captura de CO₂

Dependendo da configuração da planta, considerando o processo de combustão utilizado na mesma, as opções de captura são divididas em 4 grupos:

- captura Pré-combustão;
- captura Pós- combustão;
- captura Oxi-combustão;
- captura na Combustão por Looping químico.

3.1.1 Captura Pré-combustão

A captura do CO₂ ocorre antes da combustão e envolve a oxidação parcial do combustível utilizado, sendo utilizado nas centrais de produção de energia com ciclo combinado de gasificação integrado (*IGCC–Integrated Gás Combine Cycle*), principalmente nas que utilizam carvão, pois oferecem uma eficiência elevada e uma redução nos custos de controle das emissões poluentes (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013). Um diagrama simplificado da captura do CO₂ na pré-combustão pode ser visto na figura 3.2.

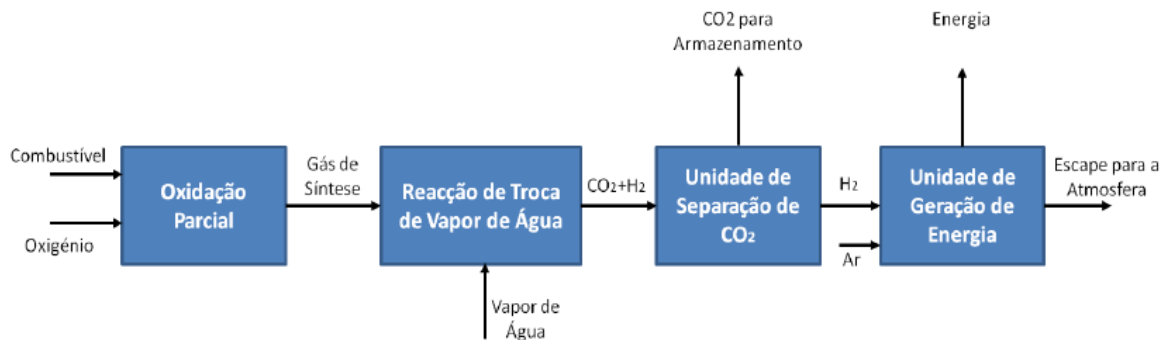
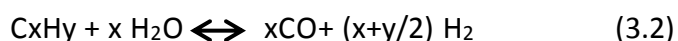
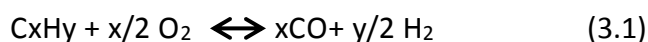
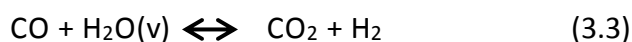


Figura 3.2: Esquema Captura Pré-Combustão. Adaptado (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012)

O combustível primário (carvão, gás natural, petróleo) é, primeiramente, “gaseificado” produzindo o gás de síntese formado por CO e H₂. Este gás é obtido pela reação do combustível com oxigênio (combustão incompleta), para combustíveis líquidos ou gasosos, ou com vapor de água para combustíveis sólidos, segundo as reações químicas 3.1 e 3.2 a elevadas temperatura (1400°C) e pressão (500-800 psi) (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).



Posteriormente o gás de síntese reage com vapor de água produzindo CO₂ e H₂ segundo a reação 3.3 .



Todo tipo de combustível pode ser gaseificado, com quantidade sub estequiométrica de oxigênio a elevadas pressões de 30-70 atmosferas, para obter o gás de síntese, constituído por CO e H₂ e, posteriormente, em um reator de reforma a vapor (*watergas shift*), para obter CO₂ em concentração da ordem de 40 % e H₂ de 55 %. (REIS, 2013)

Devido à alta concentração de CO₂, a tecnologia mais utilizada para a separação e captura do mesmo é a absorção física com solventes do tipo de Rectisol, Selexol, entre outros; há, ainda, a possibilidade de ser separado e capturado por membranas.

Finalmente, na unidade de geração de energia o H₂ é queimado para geração de energia. (COSTA, 2009), (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

3.1.2 Captura Pós-Combustão

A captura de CO₂ na Pós-combustão é o processo mais utilizado nas centrais de geração de energia a partir da queima de combustíveis fósseis, sendo, também, utilizado em indústrias que emitem grandes volumes de CO₂.

O combustível primário é queimado na presença do ar, e o calor gerado na combustão gerará vapor para a produção de energia.

Após a combustão o CO₂ é capturado dos gases de combustão que estão a baixa pressão (pressão atmosférica), baixa concentração de CO₂ (3-15%) e altas temperaturas (120-180°C). Além do CO₂, o gás de combustão contém outros gases como o SO_x e o NO_x como impurezas. (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013), (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012). Um diagrama simplificado de blocos da pós-combustão pode ser visto na Fig.3.3.

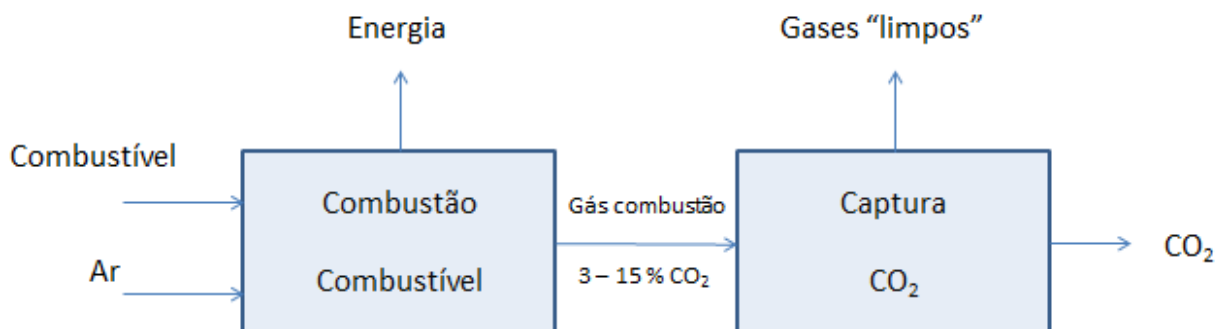


Figura 3.3: Esquema Captura Pós-combustão

Fonte: Próprio

Na pós-combustão, devido à baixa concentração do CO₂, existem grandes desafios no projeto dos equipamentos devido à grande escala necessária e à utilização de sistemas de resfriamento. (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013). As principais tecnologias de captura de CO₂ utilizadas na pós-combustão são a absorção química, a adsorção, a separação por membranas e a criogenia.

3.1.3 Captura Oxi-combustão

No processo de oxi-combustão, o combustível é queimado em uma atmosfera com O₂/CO₂ ao invés do ar. Previamente, em uma unidade de separação do ar, o O₂ no estado líquido é separado do N₂ gasoso. O oxigênio puro, com uma pureza de 95 até 99 %, é obtido geralmente por um processo de destilação criogênica (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013). A figura 3.4 ilustra o processo de oxi-combustão.

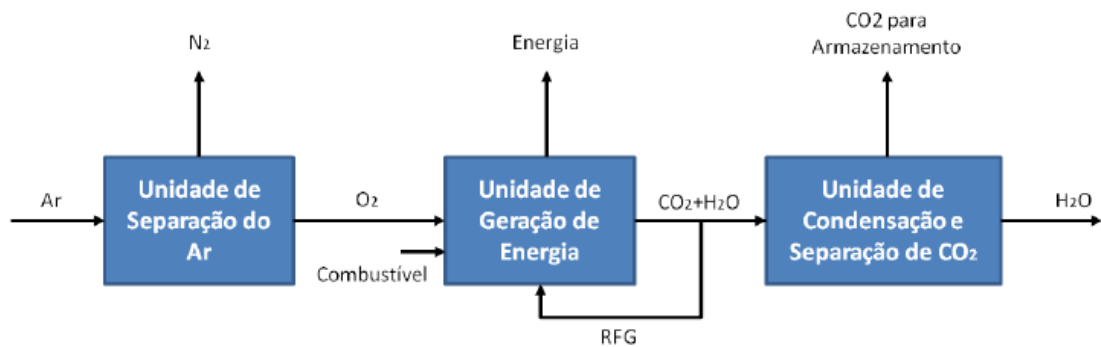


Figura 3.4: Esquema de Captura CO₂ por Oxi-combustão Fonte: Adaptado de (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012)

Na segunda etapa, o oxigênio é misturado com uma corrente reciclada de CO₂, RFG (*Reflux Flue Gas*), que alimenta a câmara de combustão junto com o combustível para a produção de energia. A combustão com oxigênio puro gera uma temperatura de combustão de 3.500°C. Essa temperatura é muito alta para os materiais comumente usados nos fornos de combustão para a geração de energia. Portanto, para controlar a temperatura de combustão e baixar para uma temperatura de chama na ordem dos 1.500°C, é necessário diluir o O₂ para uma concentração de 30-35 % O₂, e 65-70 % CO₂ reciclado. (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

A combustão nestas condições resulta em um gás com uma concentração de 75-80 % de CO₂, H₂O vapor e traços de impurezas, como o NO_x (a formação de NO_x é muito baixa devido a separação do N₂ do ar) e SO_x, sendo que a água é facilmente removida por condensação. Finalmente, o CO₂ é comprimido para ser transportado e armazenado.

A utilização deste processo de combustão, tem como principal vantagem a elevada concentração de CO₂ obtido no processo, 75-80%, permitindo utilizar um método simples de captura e de baixo custo. Antes da captura do CO₂, devem separar-se as impurezas NO_x, SO_x e o material particulado. Um precipitador eletrostático é utilizado para remover o material particulado e a tecnologia FGD (*fluid gas desulfurization*) para separar o SO_x. Para realizar a captura do CO₂ os gases são resfriados para condensar o vapor de água.

A grande desvantagem é que a unidade de separação do ar tem um custo muito alto de investimento em equipamentos, assim como na operação da unidade (OLAJIRE, 2010a).

3.1.4. Captura Looping químico de Combustão

O looping químico de combustão (CLC – *Chemical Looping Combustion*), é uma tecnologia nova e promissora para a captura do CO₂, sendo também chamada de combustão sem mistura, onde é evitado o contato do combustível com o ar. No seu lugar, carregadores de oxigênio fornecem o oxigênio para o combustível; é o processo de combustão onde o oxigênio necessário para a combustão é transferido através de um óxido de metal, no lugar do ar, resultando em um gás de combustão com maior concentração de CO₂. Os óxidos de metal mais utilizados são Fe₂O₃, NiO, CuO, Mn₂O₃ (YANG *et al.*, 2008). A Figura 3.5 ilustra o processo de Looping Químico (YANG *et al.*, 2008).

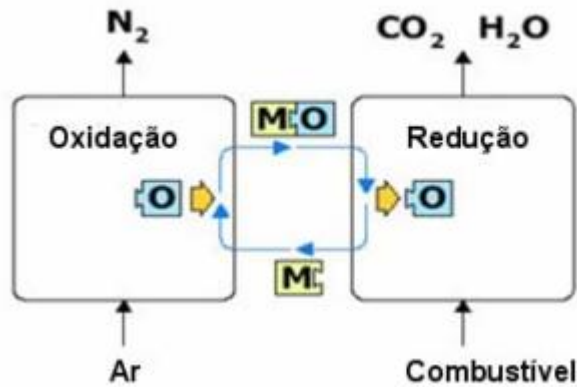
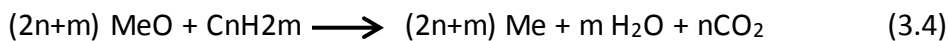


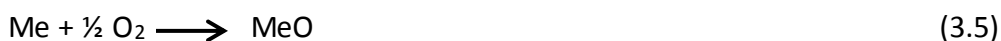
Figura 3.5: Diagrama de fluxo do processo de Looping Químico. Fonte: (COSTA, 2009)

Em um sistema CLC o óxido metálico é transportado entre dois reatores de leito fluidificado, o reator do ar e o reator do combustível. Neste sistema, o combustível e o ar nunca entram em contato, obtendo um gás de combustão que não está diluído com N₂ e, portanto, com maior concentração de CO₂. No reator de combustível, ou redutor, o óxido do metal reage com o combustível produzindo o gás de combustão com CO₂ e H₂O e o metal, segundo a reação (3.4).



O CO₂ pode ser capturado, realizando uma separação do vapor de água por condensação. O CO₂ é finalmente comprimido para obter CO₂ líquido e então ser transportado e armazenado.

O metal (Me) obtido na redução do óxido, é transportado para o reator do ar, onde é novamente oxidado para formar novamente o óxido e fechar o ciclo. Reação (3.5)



A temperatura de operação dos reatores é na faixa de 800-1200 °C e a pressão de 1-69 atmosferas dependendo fortemente do tipo do óxido utilizado, assim como do tamanho de partícula. Esta tecnologia CLC tem varias vantagens devido ao fato de que não tem consumo de energia na separação do CO₂ e há uma redução na emissão de NO_x já que o ar não está em contato com o combustível. Porém, é um processo que ainda está no estágio de pesquisa e desenvolvimento, não existindo ainda em escala industrial. (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

3.2. Tecnologias de Captura e separação de CO₂

Atualmente, existem disponíveis várias tecnologias para a captura do CO₂ da combustão de combustíveis fósseis nas plantas de geração de energia. Estas incluem, principalmente, absorção química e física, adsorção, membranas e processo criogênico (separação a baixas temperaturas). A figura 3.6 exhibe, de forma esquemática, as tecnologias de captura de CO₂ mais utilizadas.

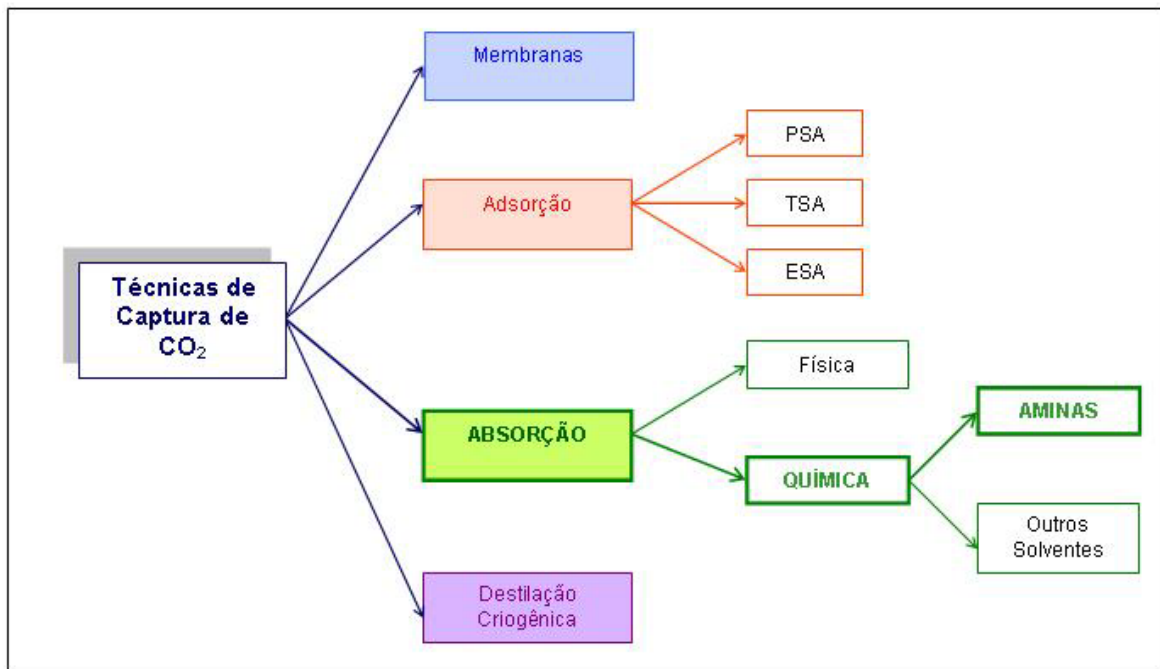


Figura 3.6: Tecnologias de captura de CO₂

Fonte : (LICKS, 2008)

3.2.1 Captura de CO₂ por Absorção química

É o método de captura preferido e mais utilizado na pós-combustão, onde a concentração de CO₂ é relativamente baixa, 3-15 %, os gases estão a uma temperatura de 120-180°C e a pressão atmosférica, contendo as impurezas SO_x e NO_x. A absorção é o processo de separação em que um ou mais componentes de um fluxo gasoso são absorvidos em um solvente líquido. O líquido utilizado na absorção é chamado de solvente ou absorvente. Dois fatores precisam ser considerados na escolha do absorvente: a solubilidade do componente gasoso no absorvente líquido e a reação química entre o componente e o absorvente (YANG *et al.*, 2008). A figura 3.7 mostra um diagrama de blocos do processo de absorção.

Na absorção do CO₂ é recomendado que os gases de combustão passem por um pré-tratamento para separar as impurezas, tais como material particulado, SO_x e NO_x. O pré-tratamento vai depender do combustível utilizado, do projeto do equipamento, e das interações do absorvente com as impurezas. Como o CO₂ é um gás ácido, a absorção química utiliza solventes alcalinos para neutralizar o CO₂ absorvido (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

A solução rica em CO₂ é, então, transportada para uma coluna de regeneração, onde é aquecida, recuperando o solvente e obtendo uma corrente concentrada de CO₂ que é comprimido e enviado para transporte e armazenamento.

Existem vários absorventes que podem ser utilizados para a captura do CO₂ por absorção. Os mais utilizados são: absorção por aminas, absorção com amônia, absorção com carbonato de sódio. Neste trabalho, abordaremos somente a absorção por aminas que é a tecnologia mais utilizada e disseminada na indústria (RUFFORD *et al.*, 2012), (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

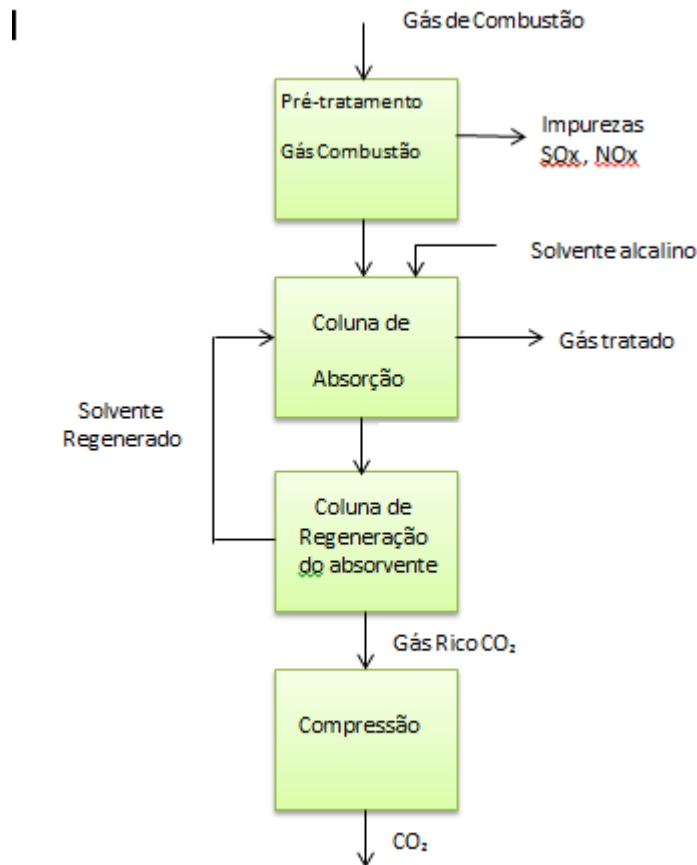


Figura 3.7: Diagrama de blocos da Captura por absorção Fonte: Adaptado de (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013)

- *Absorção por aminas.*

As aminas são moléculas orgânicas solúveis em água, derivadas da amônia (NH₃), com um ou mais hidrogênios substituídos por outro grupo funcional (ex. etanol).

A amina mais comumente utilizada é a monoetanolamina (MEA), que tem um baixo custo. Esta tecnologia tem sido amplamente utilizada na indústria de gás natural, sendo que, também, são utilizadas outras aminas como a dietanolamina (DEA) e a N-metildietanolamina (MDEA) (WANGEN, 2012). Na tabela 3.1 estão apresentadas as principais aminas usadas em processos de absorção e suas estruturas químicas .

Tabela 3.1 – Principais aminas utilizadas no processo de Absorção do CO₂

Classe	Nome (Abreviação)	Estrutura
Amina Primária	Monoetanolamina (MEA)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})_2$
	Diglycolamina® (DGA)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})_2$
Amina Secundária	Dietanolamina (DEA)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
	Diisopropanolamina (DIPA)	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$
Amina Terciária	Trietanolamina (TEA)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_3$
	Metildietanolamina (MDEA)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
	Isobutanolamina® (AMP)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Fonte: (WANGEN, 2012)

Na absorção com MEA a coluna de absorção opera a aproximadamente 40-60°C; portanto, os gases de combustão que encontram-se a uma temperatura de 120-160 °C devem resfriar-se, passando por um trocador de calor antes de entrarem na coluna. Os gases entram na parte inferior da coluna sob uma baixa pressão e sobem até o topo da mesma; em contracorrente, desce a MEA que reage e absorve o CO₂ (WANGEN, 2012). A figura 3.8 mostra uma unidade simplificada de captura por absorção.

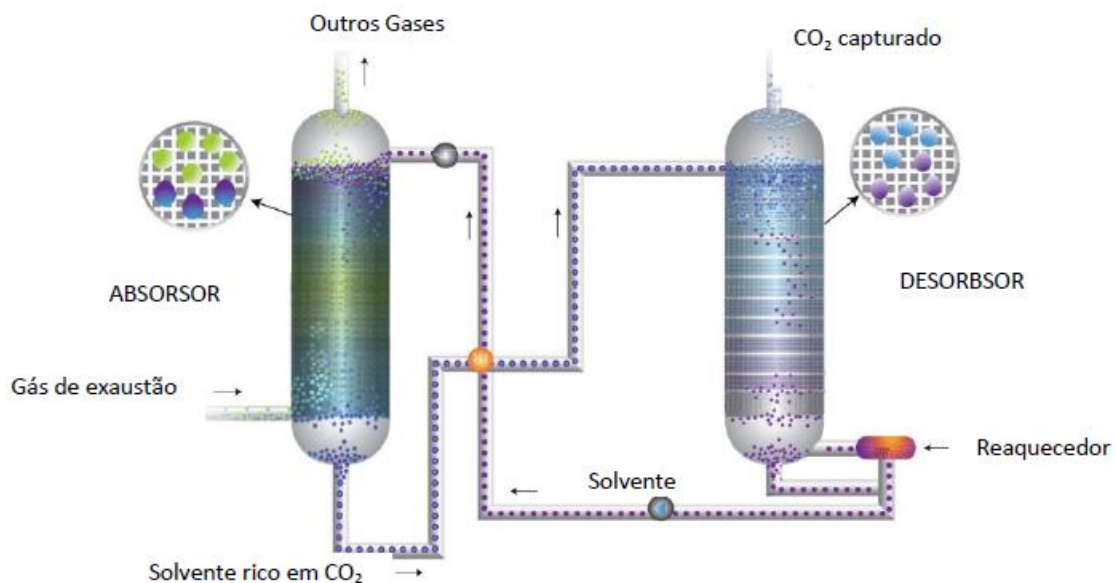
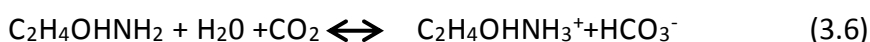


Figura 3.8: Captura CO₂ por absorção química Fonte: (GASPAR, 2014) ,Adaptado de CO2CRC.

O CO₂ é absorvido segundo a reação (3.6).



Uma solução 35 % em peso de MEA, tem a capacidade de absorver 0,40 kg CO₂/kg de solução, se o gás está livre de impurezas. Se no gás de combustão existem impurezas tais como SO_x, NO_x, estas vão ser absorvidas e reagir com a solução de MEA, formando sais

estáveis, causando entupimento no equipamento que reduzirá a capacidade de absorção de CO₂ (YEH; U, 1999) apud (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

Após a absorção, a solução rica em CO₂ é enviada para uma coluna de regeneração, onde ocorre a separação do CO₂ da solução e a regeneração do solvente. Nesta coluna, a solução é aquecida a uma temperatura entre 100 – 150°C, produzindo uma corrente de gás CO₂ com 99 % de pureza e recuperando o MEA que é enviado novamente para a coluna de absorção, passando por um esfriamento. A corrente de CO₂ é comprimida e enviada para armazenamento ou transporte.

3.2.2 Captura de CO₂ por Absorção física

Os solventes físicos capturam o CO₂ seletivamente sem reação química, dependendo da solubilidade do CO₂ na solução. Conforme a lei de Henry, a solubilidade de um gás depende de sua pressão parcial. Portanto, uma alta pressão parcial de CO₂ e baixas temperaturas são necessárias para a captura com um solvente físico. (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

O diagrama do processo é o mesmo que o da absorção química, variando as condições na coluna de absorção e na coluna de regeneração do solvente. O CO₂ é absorvido a uma pressão alta e baixa temperatura e, posteriormente, regenerado a uma pressão reduzida e com aumento da temperatura (YU; HUANG; TAN, 2012). Na tabela 3.1 estão relacionados os principais solventes físicos utilizados na indústria.

Tabela 3.2: Principais Solventes utilizados na absorção física

Technology	Process stage	
	Pretreatment	Capture
Selexol	Removal of sulfur compounds Dehydrate gas stream	Dimethyl ether + polyethylene glycol 0–5 °C 450 psi CO ₂
Rectisol	Removal of sulfur compounds	Chilled methanol –30 to –100 °C 250 psi CO ₂
Fluor	Removal of sulfur compounds Dehydrate gas stream	Propylene carbonate Ambient temperature 280–850 psi CO ₂
Purisol	Removal of sulfur compounds	N-methyl-pyrrolidone 0 to –15 °C 350 psi CO ₂

Fonte: (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013)

3.2.3 Captura de CO₂ por Adsorção

A adsorção é um processo de remoção de um ou mais componentes de uma mistura líquida ou gasosa, mediante uma superfície sólida; é um processo que pode ser físico baseado nas forças intermoleculares entre os gases e a superfície de um sólido. O adsorvente também pode atuar quimicamente quando a sua superfície é modificada. Na captura de CO₂ pela tecnologia de adsorção, uma coluna é recheada com o adsorvente, normalmente na forma de esferas, e o CO₂ atravessa a coluna aderindo ao adsorvente sólido (YU; HUANG; TAN, 2012).

O adsorvente deve possuir as seguintes propriedades:

1. alta capacidade de adsorção de CO_2 ;
2. grande área superficial;
3. rápida velocidade de adsorção;
4. alta seletividade do adsorvente pelo CO_2 ;
5. condições suaves para sua regeneração de modo de minimizar os custos da operação;
6. boa estabilidade no processo adsorção /recuperação do adsorvente;
7. tolerar as impurezas: o adsorvente deve tolerar impurezas como NO_x , SO_x e vapor de água;
8. ter baixo custo, uma vez que vai degradando ao longo dos ciclos (WANGEN, 2012).

A figura 3.9. mostra o esquema de captura por adsorção .

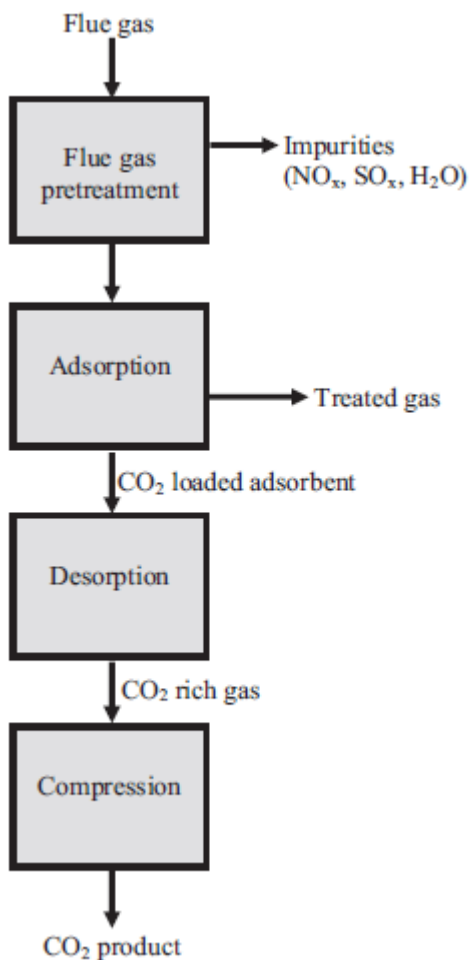


Figura 3.9: Esquema Captura de CO_2 por adsorção

Fonte:(SPIGARELLI; KAWATRA, 2013)

No processo de adsorção os gases de combustão devem passar por uma etapa de pré-tratamento para a redução da concentração das impurezas NO_x, SO_x e H₂O. Essas impurezas competem com as moléculas de CO₂, diminuindo a capacidade de adsorção do adsorvente. Depois do pré-tratamento, o gás deve ser resfriado a temperatura perto do ambiente antes de entrar na coluna de adsorção. A maioria dos adsorventes tem menor capacidade de absorção a temperaturas altas. Os gases de combustão entram na coluna de adsorção, onde começa o ciclo de adsorção do CO₂ até que a coluna fique saturada. Após atingido o equilíbrio, ocorre a regeneração de modo que é possível conseguir obter o CO₂ na forma pura e o adsorvente é regenerado para começar um novo ciclo. O CO₂ é comprimido e enviado para armazenagem (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

PROCESSOS DE REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE.

Pressure swing Adsorption (PSA).

Os gases de combustão circulam no leito da coluna com pressão superior à atmosférica até que a adsorção do CO₂ atinja as condições de equilíbrio, saindo da coluna os gases livres de CO₂. Na regeneração se reduz a pressão, liberando o CO₂ adsorvido na coluna para um novo ciclo (YU; HUANG; TAN, 2012).

- *Temperature swing adsorption (TSA)*

Os gases de combustão passam na coluna de adsorção até atingir o equilíbrio, para posteriormente elevar a temperatura com ar quente ou vapor para liberar o CO₂ e regenerar o adsorvente da coluna; é um processo com custo maior que o PSA, devido ao consumo de energia para o aumento da temperatura; também tem-se um tempo de regeneração maior do que aquele em PSA (YU; HUANG; TAN, 2012).

- *Electrical swing adsorption (ESA).*

Neste método uma corrente elétrica de baixa voltagem gera calor por efeito Joule para liberar o CO₂ e regenerar o adsorvente; esse método oferece vantagens em relação as técnicas PSA e TSA tais como: menor demanda de calor, maior velocidade de aquecimento e melhor cinética de regeneração (YU; HUANG; TAN, 2012).

PRINCIPAIS ADSORVENTES UTILIZADOS

- *Zeólitas.*

As zeólitas são alumínio silicatos porosos que têm mostrado um mecanismo de adsorção físico. A presença de alumínio (Al) induz uma carga negativa que é compensada com cátions (normalmente alcalinos). Esses cátions alcalinos permitem que as zeólitas adsorvam gases ácidos como o CO₂. A zeólita tem uma grande capacidade de adsorção nas seguintes condições de operação: 0-100°C, 0,1-1 bar, com uma capacidade de adsorção de 0,004 até 0.216 g CO₂/g de zeólita. O processo de regeneração utilizada é o TSA, sendo que a adsorção de CO₂ com zeólitas é adequado para a captura de CO₂ nos processos de pós-combustão (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

- *Carvão ativado.*

O carvão ativado tem como vantagem em relação aos demais adsorventes seu baixo custo e sua estabilidade a altas temperaturas. Pode ser obtido a partir de materiais como carvão, madeira e biomassa. A diversidade de matérias primas leva à uma grande variação no tamanho do poro, estrutura, entre outros, que leva a um processo de adsorção com grande variabilidade. Antes da adsorção, o gás deve ser tratado para

minimizar as impurezas SO_x, NO_x e H₂O, que competem pelos sítios de adsorção. A adsorção com carvão ativado ocorre por processo físico, de maneira similar à adsorção com zeólita; possui uma melhor adsorção a altas pressões, sendo adequado para a captura do CO₂ na pré-combustão (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

- *Adsorvente com agregado de aminas.*

Consiste em uma amina que é imobilizada, por impregnação, num suporte de sílica sólida, para evitar as desvantagens do método de absorção por aminas como alto custo de regeneração, corrosão dos equipamentos e evaporação da mesma. Este material é adequado para a captura de CO₂ pós-combustão e, como ocorre por adsorção química, a regeneração deverá ser realizada por TSA (YU; HUANG; TAN, 2012)

3.2.4. Captura de CO₂ por Membranas

As membranas seletivas para separar determinados componentes de uma corrente gasosa, podem ser utilizadas para a separação e captura do CO₂ dos gases de combustão (pós-combustão), CO₂ do gás natural (processo de extração do gás natural), CO₂ de H₂ (pré-combustão), O₂ de N₂ (oxi-combustão). (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

As membranas atuam como uma barreira seletiva que restringe parcial ou totalmente a passagem de uma ou mais espécies de uma corrente de alimentação podendo ser utilizadas para separar componentes de misturas gasosas. A força motriz que determina a separação nas membranas é a diferença de potencial químico entre ambos os lados da membrana. A permeabilidade da membrana para cada componente da mistura, segundo a lei de Fick:

$$J_i = \frac{P_i^*}{\delta} A_m \Delta p$$

onde J_i é fluxo do componente através da membrana, P_i* é permeabilidade da membrana para o componente i, A_m é área da membrana, Δp é a diferença de pressão dos 2 lados da membrana e o δ é a espessura da membrana (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

A captura de CO₂ por membranas pode ser feita por dois processos: permeação através de membranas densas e contactores com membranas. A seguir descreveremos os dois sistemas.

- *Membranas para separação de gás.*

O processo de captura de CO₂ é feito através de membranas densas, conforme mostrado esquematicamente na figura 3.10; tendo como parâmetros principais de operação a seletividade e a permeabilidade.

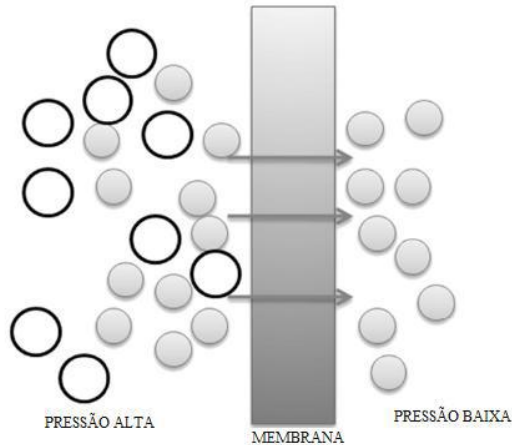


Figura 3.10: Membrana de separação de gás Fonte: (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012)

Os poros da membrana operam como agentes de permeabilidade preferencial, permitindo, assim, a difusão mais rápida de um componente, entre os vários que vão estar presentes na mistura.

Neste processo, o fluxo do gás de combustão contendo o CO₂ é alimentado no interior de membranas tubulares, as quais são dispostas em paralelo dentro de um módulo. O CO₂ permeia pelas membranas, sendo recolhido pelo casco do equipamento a uma pressão reduzida. A separação dos gases é feita através da difusão das moléculas do gás pela membrana, e a força motriz para o processo é a diferença da pressão parcial do componente entre os lados da membrana. Existem vários tipos de membranas para separação de gás: cerâmica, polimérica, e a combinação de ambos os materiais (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

- Contactores com membrana.

Este sistema combina o processo de separação com membranas com o de absorção como, por exemplo, por aminas. O objetivo deste sistema é diminuir o tamanho da unidade de separação de CO₂ associando a separação da membrana ao sistema de absorção tradicional. A figura 3.11 mostra o diagrama deste sistema híbrido.

A fase gasosa é isolada da fase líquida por uma membrana que tem que ser hidrofóbica, para não misturar ambas correntes. As duas correntes estão em contra corrente, sendo que o CO₂ difunde através da membrana e é absorvido pelo líquido absorvente (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

As membranas devem ter as seguintes características: alta permeabilidade de CO₂, alta seletividade CO₂/N₂, estabilidade térmica e química e custo baixo.

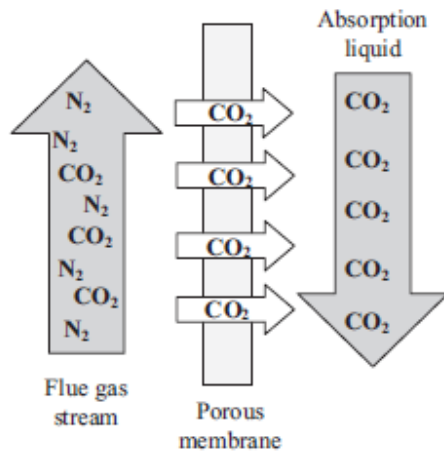


Figura 3.11: Sistema Membrana de separação/absorção Fonte: (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013)

Vale destacar que as membranas operam melhor com concentrações de CO_2 maiores que 20 %. Porém, estudos recentes mostram que sistemas com membranas operando em múltiplos estágios podem ser utilizados em correntes com gases com menos de 20% de CO_2 (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

3.2.5. Captura de CO_2 por Criogenia

A captura do CO_2 pelo método de criogenia é a separação de CO_2 a baixas temperaturas obtendo o CO_2 no estado gasoso, líquido ou sólido, sendo amplamente utilizada para correntes com uma concentração de CO_2 superior a 50%. Para concentrações baixas, como no caso de pós-combustão, fica economicamente inviável. O processo de separação a baixa temperatura mostrado na figura 3.12 é realizado a pressão atmosférica e se obtém CO_2 no estado sólido a uma temperatura inferior a -60°C . (CLODIC; YOUNES, 2003).

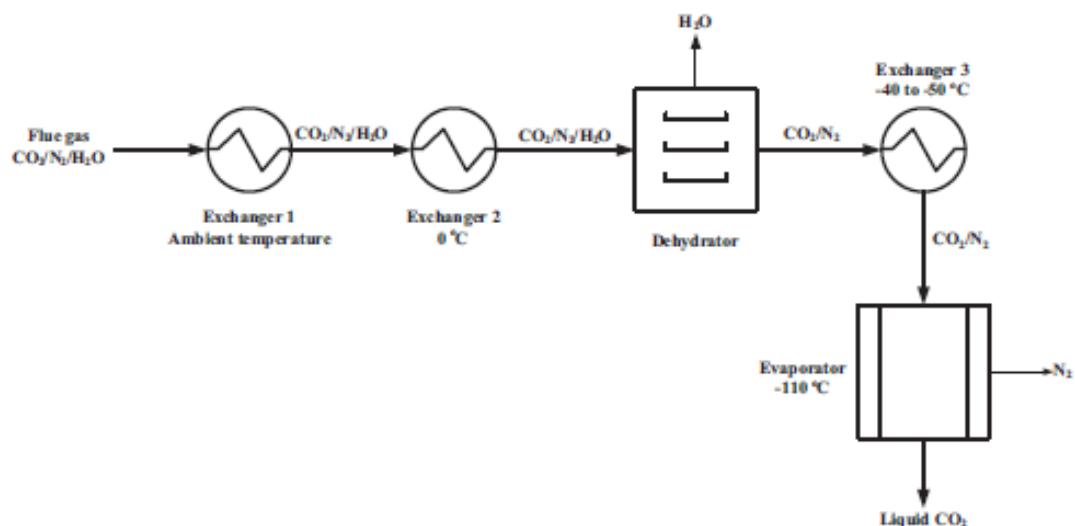


Figura 3.12: Diagrama do Processo criogênico Fonte : (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013)

O gás de combustão é resfriado próximo a 0°C para remover o vapor de água; depois passa por um desidratador para remover qualquer traço de água. A concentração de água

deve ser menor que 1.1×10^{-4} g H₂O/g de gás, para prevenir entupimento. Um terceiro trocador de calor leva a temperatura dos gases a -40°C onde condensa qualquer traço de gás ou hidrocarboneto não queimado e ainda presente. Por último, a corrente de gás contendo somente CO₂ e N₂ passa num evaporador a uma temperatura de -110°C . O CO₂ “anti-sublima”, solidificando na superfície fria do evaporador e o N₂ é liberado na atmosfera. O CO₂ sólido é aquecido no sistema a uma temperatura de -56°C e pressão de 5 atm, passando ao estado líquido (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

Com outras configurações de processo, variando a temperatura e a pressão pode-se separar o CO₂ no estado líquido ou gasoso (BERSTAD; ANANTHARAMAN; NEKSÅ, 2013).

3.3. Transporte de CO₂

Uma vez realizada a captura do CO₂, esse deverá ser transportado até o lugar onde será armazenado. O transporte em escala comercial utiliza, gasodutos, navios ou uma combinação dos dois, sendo regulado pelas normas relacionadas com a saúde e com a segurança pública no que diz respeito ao transporte de gases por gasodutos ou por navios. Para o transporte em largas distâncias e grandes volumes, o gasoduto é a solução adotada, sendo o transporte marítimo utilizado para projetos de menor escala (REIS, 2013).

O CO₂ a pressão atmosférica ocupa muito volume e, portanto, deve ser comprimido ou liquefeito. O transporte é realizado via gasodutos normalmente na fase gasosa a uma pressão entre 10 e 80 bar ou pela via marítima no estado líquido (GASPAR, 2014). Este tipo de transporte já é amplamente utilizado comercialmente para o transporte de hidrocarbonetos.

3.4. Armazenamento de CO₂

O armazenamento do CO₂ é a última etapa do CCS. O sucesso desta etapa é crucial e é a etapa mais crítica em termos ambientais. Depois de capturado e transportado, o CO₂ é armazenado em estruturas geológicas tais como reservatórios de petróleo e gás extintos, jazidas de carvão ou aquíferos salinos profundos, onde existe uma adequada porosidade e impermeabilidade que permita manter o CO₂ retido por longos períodos de tempo. A injeção é feita a profundidades superiores a 1.000 m. Um reservatório ideal necessita de uma rocha porosa e permeável, que apresente capacidade de armazenamento elevada, e ainda tenha uma rocha impermeável para atuar como selante, de forma a evitar a subida do CO₂ para camadas geológicas superiores (GASPAR, 2014), (REIS, 2013). A figura 3.13 relaciona as opções de armazenamento de CO₂.

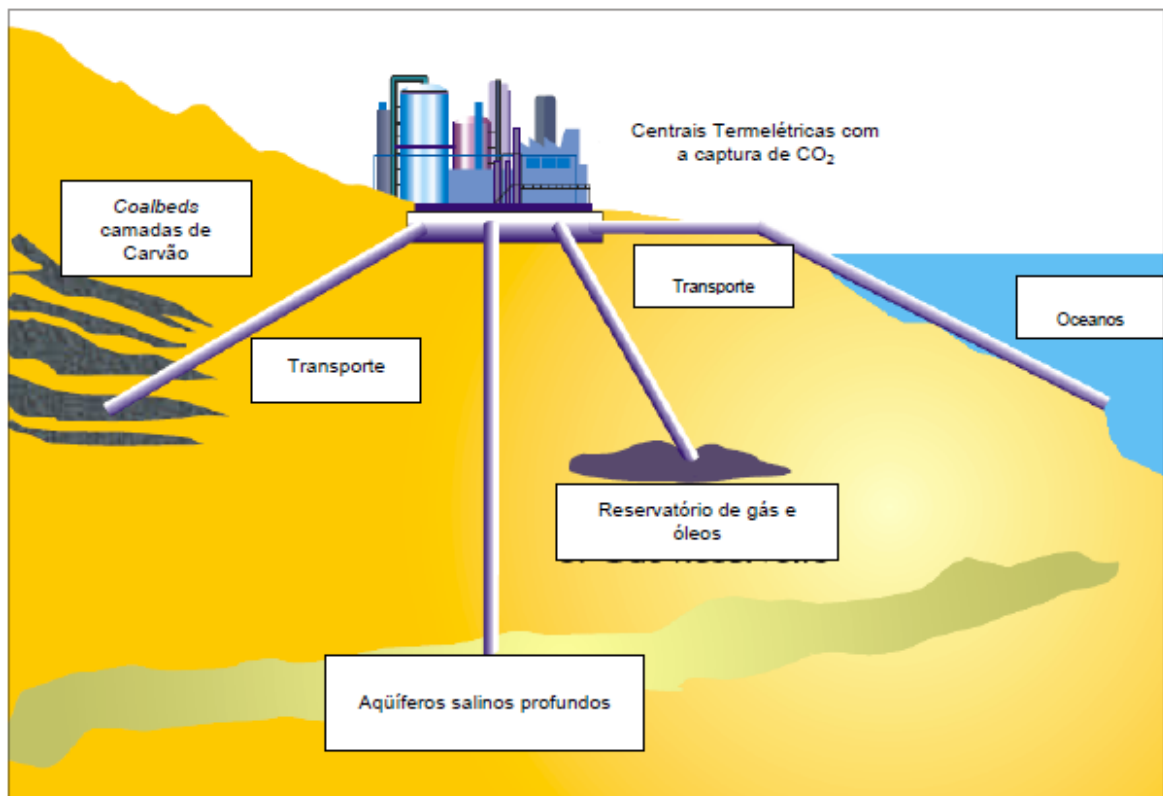


Figura 3.13: Opções de armazenamento de CO₂

Fonte: (LICKS, 2008)

3.4.1 Reservatórios de gás e petróleo

A injeção de CO₂ num reservatório de petróleo quase extinto vai diminuir a viscosidade do petróleo ainda existente, aumentando a capacidade de extração do reservatório. Através da injeção de CO₂ consegue-se aumentar a vida útil do poço, recuperando até 40 % do petróleo residual deixado no reservatório após a produção convencional. É o denominado EOR (*Enhanced Oil Recovery*) ou EGR (*Enhanced Gas Recovery*), recuperação estimulada de petróleo ou gás. Em reservatórios maduros, cerca de 50% do CO₂ injetado retorna com o óleo extra produzido e normalmente é separado e reinjetado (GASPAR, 2014).

3.4.2. Aquíferos Salinos

Os aquíferos salinos profundos são formações salinas constituídas por rochas porosas saturadas (ex: salmoura) e tamponadas por várias formações rochosas impermeáveis. Existe uma enorme quantidade de aquíferos salinos, seja abaixo do fundo do mar ou subterrâneos em praticamente todo o planeta. O CO₂ injetado pode ficar armazenado por aprisionamento na forma de gás ou pode reagir com os minerais existentes e precipitar na forma de carbonatos que se depositam no fundo, armazenando permanentemente o CO₂. (COSTA, 2009), (LICKS, 2008).

3.4.3. Camadas de carvão

As camadas de carvão também são uma opção promissora para o armazenamento geológico de CO₂ devido ao benefício adicional que é a produção extra de metano. O carvão tem a capacidade de adsorver os gases, tendo mais afinidade pelo CO₂ do que pelo CH₄. Ao ser injetado o CO₂ será adsorvido nos micro poros, liberando o CH₄, possibilitando

a recuperação de cerca de 90 % do CH₄ presente na formação geológica (IPCC, 2007b). O método é conhecido como “*Enhanced Coal Bed Methane*” (ECBM)

3.4.4. Armazenamento Oceânico

Os oceanos são o principal sumidouro do CO₂ do planeta, e armazenam mais CO₂ do que a vegetação terrestre. Os oceanos removem grandes quantidades de CO₂ atmosférico, tendo um equilíbrio natural, sendo que, à medida que a concentração do CO₂ aumenta na atmosfera, aumentará também nos oceanos.

O conceito básico do armazenamento artificial de CO₂ no oceano consiste na liberação no fundo do oceano a profundidades a partir de 800 m. Um dos principais problemas associado à injeção de CO₂ nos oceanos é o impacto que terá nos organismos marinhos. Um assunto muito discutido é o aumento do pH dos oceanos principalmente nas águas superficiais onde alguns ecossistemas marinhos já estão sendo afetados, como por exemplo os recifes de coral (REIS, 2013).

Apesar de esta forma de armazenamento ser a mais econômica entre todas as demais possibilidades, devido aos impactos esperados e, principalmente, às incertezas ainda associadas a esta forma de armazenamento, é a que reúne menos consenso e aceitação (GASPAR, 2014).

4 Discussão das Diferentes Tecnologias

De todas as tecnologias disponíveis para a captura do CO₂ não há nenhuma delas ainda madura para afirmar que é possível a captura sustentável; ou a tecnologia consome muita energia, ou tem um custo muito elevado quando é levada à escala de plantas termoelétricas ou de grandes indústrias (LAM; LEE; MOHAMED, 2012b). Cada uma das tecnologias de captura e separação de CO₂ tem barreiras técnicas que ainda precisam ser superadas para poderem ser aplicadas em grande escala (OLAJIRE, 2010b).

Primeiramente far-se-á uma breve discussão dos processos de captura do CO₂ onde se considera o processo de combustão da planta, mencionando as vantagens e as desvantagens de cada uma. Posteriormente, serão tratadas as tecnologias de captura e separação do CO₂.

4.1. Discussão dos Processos de captura de CO₂

4.1.1 Pós-Combustão

É a configuração tradicional das plantas de queima de combustíveis fósseis para a geração de energia elétrica assim como de muitas das indústrias que consomem muita energia em seus processos. O combustível é queimado diretamente com ar.

Vantagens: é o processo de combustão mais utilizado nas indústrias já que é a forma mais econômica de extrair e usar a energia contida no combustível.

Desvantagens: são gerados grandes volumes de gases de combustão com baixas concentrações de CO₂, 3-15%, o que gera alto consumo da energia para a separação. Na captura por absorção, há um consumo de 25-35% da energia gerada na planta termoelétrica (OLAJIRE, 2010b),(MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

4.1.2 Pré-Combustão

Nesta configuração da planta, o CO₂ é capturado previamente à combustão. Primeiramente, o combustível é transformado num gás sintético, essencialmente CO + H₂ e posteriormente convertido a H₂ e CO₂.

Vantagens: a tecnologia aplicada para a separação do CO₂ vai consumir menos energia uma vez que a corrente de CO₂ tem altas concentrações na ordem de 40% e elevada pressão. O consumo energético da planta para a Captura do CO₂ é da ordem de 10-16 % da energia total gerada pela mesma (metade da pós-combustão) (OLAJIRE, 2010b).

Desvantagem: na pré-combustão é alto o investimento nos equipamentos da planta e o processo químico para a geração do gás sintético é complexo.

4.1.3 Oxi-Combustão

É utilizado O₂ puro na combustão ao invés do ar.

Vantagens: elimina-se o N₂ do ar o que evita a diluição da corrente do CO₂ e diminui a geração de impurezas como os óxidos de nitrogênio NO_x, evitando-se os altos custos na

captura do CO₂, como na pós-combustão, já que, eliminadas as impurezas como os NO_x e SO_x, somente precisa-se condensar o vapor de água para a captura do CO₂; é possível adaptar este processo para plantas já existentes com pós-combustão.

Desvantagens: novos materiais são necessários desenvolver para as altas temperaturas geradas no forno. A unidade de separação do ar tem um alto valor de investimento de capital, assim como um grande consumo de energia, o que diminui a eficiência da planta (OLAJIRE, 2010b)(REIS, 2013).

4.1.4 *Looping Químico*

O oxigênio necessário para a combustão é fornecido por um óxido metálico. É uma tecnologia recente que ainda está em desenvolvimento.

Vantagens: a separação do CO₂ é realizada por condensação da água, evitando-se os altos custos de separação de outras tecnologias. Como o combustível é queimado na ausência do ar há uma minimização da formação de NO_x; também não haverá diluição da corrente de CO₂ com o N₂ do ar.

Desvantagens: a operação dos dois reatores de leito fluidificado é complicada, havendo diminuição da velocidade de redução do MeO com o número de ciclos, sendo que também haverá desativação do MeO por deposição do carbono não queimado na superfície; esta tecnologia ainda não está sendo comercializada (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

4.2 **Discussão das Tecnologias de Captura de CO₂**

4.2.1. *Absorção*

É a tecnologia mais madura e mais desenvolvida para a captura do CO₂ na pós-combustão, sendo a mais utilizada nas centrais termoelétricas com pós-combustão que utilizam o carvão como combustível fóssil. Os absorventes mais utilizados são as aminas, principalmente MEA, mas se utilizam outras aminas, assim com misturas das mesmas ou com outros solventes.

Vantagens: a amina MEA tem baixo custo, alta velocidade de reação e fácil regeneração. A absorção pode ser utilizada para gases de combustão com baixa concentração de CO₂. Há grande potencial para reduzir a energia utilizada na regeneração do solvente, sendo possível adaptar a tecnologia para as plantas de geração de energia que estão operando (MARKEWITZ *et al.*, 2012).

Desvantagens: alto custo de regeneração do solvente, devido à necessidade de grande consumo energético. No caso do absorvente MEA, há um consumo energético estimado de 25-35 % da energia total gerada na planta termoelétrica (OLAJIRE, 2010b), (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012); há, ainda, uma alta corrosão dos equipamentos pelas aminas. As impurezas, tais como NO_x e SO_x, assim como o excesso de O₂, degradam as aminas, tendo, portanto, um custo de reposição da amina.

As plantas de captura de CO₂ por absorção disponíveis comercialmente têm uma capacidade de captura de 300 -800 Ton/dia de CO₂. Uma planta termoelétrica de 500 MW

emite aproximadamente 8.000 Ton/dia de CO₂ (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013). Ainda, tem-se, portanto, o desafio de desenvolver esta tecnologia para os grandes volumes de CO₂ emitidos pelas termoelétricas de grande porte. Será necessário continuar as pesquisas nas seguintes áreas:

- novos solventes, seja para ter uma melhor resistência à degradação, ou para o desenvolvimento de misturas que diminua a energia necessária para a etapa de regeneração;
- melhoria do contato líquido/gás nas colunas para aumentar a eficiência da absorção e da regeneração dos solventes;
- desenvolvimento de inibidores da corrosão dos equipamentos.

4.2.2. Adsorção

É uma tecnologia que ainda não é aplicável para as termoelétricas, uma vez que seria necessário grandes áreas de contato com o adsorvente.

Vantagens: baixo consumo de energia para a recuperação do adsorvente.

Desvantagens: baixa seletividade e capacidade para a adsorção do CO₂. Os adsorventes vão perdendo sua capacidade de adsorção com os números de ciclos adsorção/regeneração. Baixa capacidade de adsorção a baixas pressões. Ainda o vapor de água e outros gases presentes competem com o CO₂ pelos sítios de adsorção (YU; HUANG; TAN, 2012).

4.2.3. Membranas

É uma tecnologia versátil que pode ser utilizada na captura do CO₂ na pós-combustão, na separação do CO₂ do H₂ na pré-combustão e na separação do O₂ do N₂ na oxidação.

Vantagens: tecnologia simples, não sendo necessário a etapa de regeneração de alto custo como na absorção química com solventes. Baixo custo de investimento em equipamentos.

Desvantagens: é necessário trabalhar com uma pressão superior a 15 bar para ter uma separação eficiente. Concentrações inferiores a 20 % de CO₂ vão requerer uma membrana de alta seletividade. Estudos mencionam que para concentrações inferiores a 20 % o consumo de energia é superior ao da absorção (FAVRE; SVENDSEN, 2012) apud (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013). Há degradação das membranas para temperaturas superiores a 100°C. As membranas devem ser resistentes às impurezas presentes nos gases de combustão.

4.2.4. Processo criogênico

É uma tecnologia que pode ser aplicada para qualquer processo de combustão, mas que tem um custo muito alto para concentrações de CO₂ inferiores a 20 %.

Vantagens: produção direta de CO₂ líquido, estado ideal para o transporte via gasodutos ou navios. Pode-se obter CO₂ com uma pureza de 99,5 %.

Desvantagens: é necessário um grande controle no conteúdo de água que deve ser removido para evitar a formação do gelo que trará problemas de entupimentos, aumento de pressão e ineficiência no processo . Os custos de refrigeração são elevados, assim como o custo dos agentes refrigerantes utilizados para obter as baixas temperaturas necessárias. Esta tecnologia pode ser utilizada em circunstâncias especiais ou como complementação de outras tecnologias (CLODIC; YOUNES, 2003), (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O aumento das emissões de dióxido de carbono é uma realidade devido ao aumento da demanda de energia no mundo que vem causando mudanças no clima e provocando o aquecimento global. A necessidade de mitigar as mudanças climáticas levou ao desenvolvimento de tecnologias para reduzir as emissões.

Atualmente, a principal fonte de energia utilizada no mundo tem como base a exploração e queima de combustíveis fósseis: carvão, petróleo e gás natural. São gerados grandes volumes de gases, os gases de efeito estufa, principalmente o CO₂, objeto de controle através de diferentes tecnologias de captura.

Todas as tecnologias existentes para a captura e armazenamento do CO₂, conhecidas como CCS, têm as suas vantagens e limitações e todas têm grandes desafios: aumentar a eficiência na remoção de CO₂ de modo a reduzir os custos de energia necessários para a separação. As tecnologias CCS estão se tornando uma opção importante na busca por estratégias para diminuir os gases de efeito estufa.

Estes desafios, pode-se citar: utilizar e disponibilizar os grandes fluxos de CO₂ produzidos, poder escalar as tecnologias para as grandes plantas termoelétricas e adaptar as tecnologias para as plantas já existentes. Na literatura consultada ainda existe uma ampla discussão sobre quais tecnologias poderão levar a uma diminuição nos custos da captura do CO₂, ao menor consumo de energia, e qual é a mais promissora para desenvolver no futuro .

A pós-combustão com a utilização da tecnologia de absorção química com aminas para a captura do CO₂, é a tecnologia mais utilizada e a mais madura para poder adequar e escalar às plantas já existentes .

A pré-combustão e a oxi-combustão permitem uma eficiente captura do CO₂ com a absorção física com solventes no primeiro caso, e através de um simples processo de condensação no segundo. Entretanto, a problemática destas tecnologias é o alto custo de investimento em equipamentos e a dificuldade de se aplicar a plantas já existentes.

As tecnologias que têm um futuro promissor, chamadas de “segunda geração”, mas que estão ainda na etapa de desenvolvimento, são as tecnologias que utilizam membranas para a separação do CO₂ nas quais é baixo o consumo de energia, os métodos para a separação do O₂ do ar, e o *Chemical Looping Capture* (CLC). Estas tecnologias devem ser objeto de trabalhos futuros.

Paralelamente aos métodos de implementação de CCS, para trabalhos futuros, é necessário que se busque uma maior utilização do CO₂ como matéria prima na indústria química. Atualmente, se utiliza o CO₂ na indústria de fertilizantes, bebidas, polímeros e outros produtos químicos; é importante continuar desenvolvendo produtos para a indústria química, que possam aproveitar o grande volume de CO₂ gerado, o que também terá reflexo na diminuição do custo da cadeia das tecnologias CCS .

6 Referências

AGNESINI, M. V. ESTUDO DA NEUTRALIZAÇÃO DA EMISSÃO DE GASES DO EFEITO ESTUFA NA ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA. 2012.

BERSTAD, D.; ANANTHARAMAN, R.; NEKSÅ, P. Low-temperature CO₂ capture technologies - Applications and potential. *International Journal of Refrigeration*, v. 36, n. 5, p. 1403–1416, 2013.

CLODIC, D.; YOUNES, M. a N E W M E T H O D for C O 2 Capture : F R O S T I N G C O 2 At a T M O S P H E R I C P R E S S U R E. v. I, p. 155–160, 2003.

COSTA, I. ANÁLISE DO POTENCIAL TÉCNICO DO SEQUESTRO GEOLÓGICO DE CO₂ NO SETOR PETRÓLEO NO BRASIL. 2009. UFRJ-RJ, 2009.

FAVRE, E.; SVENDSEN, H. F. Membrane contactors for intensified post-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption processes. *Journal of Membrane Science*, v. 407–408, p. 1–7, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.03.019>>.

GASPAR, H. A. C. *Captura e Armazenamento De Co₂*. 2014. 178 f. 2014. Disponível em: <https://run.unl.pt/bitstream/10362/12397/1/Gaspar_2014.pdf>.

IPCC. *Climate Change 2007: impacts, adaptation and vulnerability: contribution of Working Group II to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel*. [S.l.: s.n.], 2007a. Disponível em: <<http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=TNo-SeGpn7wC&oi=fnd&pg=PA81&dq=Climate+Change+2007:+Impacts,+Adaptation+and+Vulnerability.+Contribution+of+Working+Group+II+to+the+Fourth+Assessment+Report+of+the+Intergovernmental+Panel+on+Climate+Change&ots=vP2>>.

IPCC. *Climate Change 2007: impacts, adaptation and vulnerability: contribution of Working Group II to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel*. [S.l.: s.n.], 2007b.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. International Journal of Greenhouse Gas Control Current status and challenges on microalgae-based carbon capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 10, p. 456–469, 2012a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.07.010>>.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. International Journal of Greenhouse Gas Control Current status and challenges on microalgae-based carbon capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 10, p. 456–469, 2012b.

LICKS, L. A. 4- *Captura co₂ por absorção* -. 2008. 88 f. PUC-RS, 2008.

MARKEWITZ, P. *et al.* Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂. *Energy & Environmental Science*, v. 5, n. 6, p. 7281, 2012.

MONDAL, M. K.; BALSORA, H. K.; VARSHNEY, P. Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. *Energy*, 2012.

- OLAJIRE, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. *Energy*, v. 35, n. 6, p. 2610–2628, 2010a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.030>>.
- OLAJIRE, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. *Energy*, v. 35, n. 6, p. 2610–2628, 2010b.
- REIS, C. V. *Desenvolvimento de tecnologias de captura e armazenamento de CO₂*. 2013. Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- RUFFORD, T. E. *et al.* The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 94–95, p. 123–154, 2012.
- SPIGARELLI, B. P.; KAWATRA, S. K. *Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. Journal of CO₂ Utilization*. [S.l: s.n.]. , 2013
- TOLENTINO, M.; ROCHA FILHO, R. A química no efeito estufa. *QUÍMICA E SOCIEDADE*, 1998.
- WANGEN, D. J. Life Cycle Assessment of Power Generation Technologies with CO₂ Capture. n. July, 2012.
- YANG, H. *et al.* Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 2008.
- YEH, A. C.; U, H. B. Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO₂ greenhouse gas emissions. p. 121–133, 1999.
- YOSHIDA IZUMI, M. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL/USP. 2012.
- YU, C. H.; HUANG, C. H.; TAN, C. S. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, v. 12, n. 5, p. 745–769, 2012.