



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**TECNOLOGIAS ENVOLVIDAS NA CAPTURA E
ARMAZENAMENTO DE CARBONO**

Cristiane de Andrade Moreira

**Belo Horizonte - MG
2015**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**TECNOLOGIAS ENVOLVIDAS NA CAPTURA E
ARMAZENAMENTO DE CARBONO**

Cristiane de Andrade Moreira

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado.

Co-Orientador: Prof. Dr. Geraldo Magela de Lima (UFMG).

Banca Examinadora:

Prof^a. Dra. Ângela de Mello Ferreira

Prof^a. Dra. Patrícia Sueli de Rezende

Monografia aprovada em 04 de fevereiro de 2015

**Belo Horizonte - MG
2015**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pelo dom da vida, pelo amor incondicional, pela salvação e por nunca ter me desamparado.

Aos meus pais Pedro e Eleutéria por tudo que fizeram por mim. Obrigada por me ajudarem a caminhar mesmo quando ninguém acreditou que isso seria possível. Muitas foram as lutas, as lágrimas e o sofrimento, mas vocês estiveram firmes e não mediram e nem medem esforços para a realização dos meus sonhos. Amo muito vocês.

À minha irmãzinha Grici por todo apoio, compreensão, amizade, cumplicidade e cuidado como se fosse a irmã mais velha. Te amo muito e obrigada por tudo.

Ao meu cunhado Jonathan Rios pelo apoio, pelo conhecimento compartilhado, pela compreensão, amizade e carinho como se fosse um irmão de verdade. Valeu!

À minha avó Francisca e a todos os tios, primos pelo amor, cuidado, carinho, compreensão e torcida.

Ao professor Claudinei pelo profissional que é por ter sempre apoiado a nossa turma em tudo. Pelo conhecimento compartilhado de maneira alegre e interativa e também pela orientação neste trabalho.

Ao professor Geraldo Magela de Lima pela oportunidade de trabalhar com a pesquisa e pela confiança.

Ao Plínio Carvalho por compartilhar seus conhecimentos, pelos conselhos que abrangem não só nas atividades acadêmicas. Eternamente grata.

À todos do Laboratório 291 da UFMG por todo o conhecimento transmitido, pelos momentos de descontração, pelas maravilhosas confraternizações.

À Luciana Duarte pela amizade, conselhos, pelas visitas técnicas, por agregar experiências extra-disciplinares. Enfim, Obrigada por tudo.

À minha mãe na fé Zezinha, pelo apoio, carinho, orações, lágrimas, alegrias e presentes. Não tenho palavras para dizer o quão a senhora é especial para mim.

À Lurdinha, Beatriz, Wellington e Elizama pelas orações, pelo carinho e por tantas mensagens de incentivo.

À todos os amigos do CEFET-MG que me presentearam com as suas amizades, conhecimentos, carinhos, compreensão, experiências. Sou eternamente grata por ter conhecido cada um de vocês. Valeu.

Ao Coral Avançar por tantos momentos especiais, pela acolhida, pelas amizades sinceras e fortes, por tantas lágrimas e sorrisos compartilhados. Amo essa família. À Nina, mãezona do coral, que sempre tem uma palavra e uma música na ponta a língua para alegrar o nosso dia e nos incentivar a continuar a nossa caminhada rumo ao alvo. Eternamente grata pela sua amizade.

Aos amigos que conquistei ao longo da caminhada escolar e social. É impossível citar todos, mas cada um contribuiu de alguma maneira para a construção da minha história.

À todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram neste trabalho e nesta conquista.

Muito Obrigada.

*Os que semeiam em lágrimas, segarão com alegria.
Aquele que leva a preciosa semente andando e chorando, voltará, sem
dúvida, trazendo consigo os seus molhos.*

Salmos 126 versos 5 e 6.

Bíblia Sagrada.

LISTA DE ABREVIATURAS

CCS – Carbon Capture and Storage (Captura e Armazenamento de Carbono)

CFC – Cloroflorcarbono

CIMGC – Comissão Interministerial de Mudanças Globais do Clima

CLC – Chemical Looping Combustion

CO₂-eq – Carbono Equivalente

COP – Conferência das Partes

CQNUMC – Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas

ECBMR – Enhanced Coalbed Methane Recovery

EGR – Enhanced Gas Recovered (Recuperação Avançada de Gás)

EOR – Enhanced Oil Recovery

EUA – European Union Allowances

EU-ETS – European Union - Emissions Trade Scheme

FR – Forçamento Radiativo

GEE – Gás do Efeito Estufa

GWP – Global Warming Potential – Potencial de Aquecimento Global

IEA – International Energy Agency (Agência Internacional de Energia)

IGCC - Integrated Gasification Combined Cycle

IL – Ionic Liquid (Líquidos Iônicos)

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change- Painel Intergovernamental para as mudanças climáticas

MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo

MEA – Metanolamina

ODM – Objetivos de Desenvolvimento do Milênio

ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

OMM – Organização Meteorológica Mundial

ONU – Organização das Nações Unidas

PC – Ponto Crítico

PFCs – Perfluorcarbonos

PMM – pressão mínima de miscibilidade

PNUD – Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento

PNUMA – Programa das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas

PPP – Princípio do Poluidor Pagador

PSA - Pressure Swing Adsorption (Adsorção por Balanço de Pressão)

PT – Ponto Triplo

RCE – Reduções Certificadas de Emissão

TSA - Temperature Swing Adsorption (Adsorção por Balanço de Temperatura)

UNFCCC – United Nations Framework Convention on Climate Changes

VMM – Verificação Monitoramento e Medição

WMO - World Meteorological Organization

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1 – Atividades de Patenteamento de Tecnologias CCS	18
Figura 2 - Efeito Estufa	20
Figura 3 - Comparação entre os espectros de emissão do Sol e Superfície Terrestre. Devido a sua maior temperatura, o Sol emite cerca de 160 mil vezes mais radiações que a Terra, em comprimentos de onda menores (mais energéticas).	21
Figura 4- Bandas de absorção individuais de vários gases estufa presentes na atmosfera terrestre.	22
Figura 5 - Absorção de alguns gases em função do comprimento de onda com destaque para a janela de absorção de 7 a 13 μm e outra de 0,3 a 1 μm .	23
Figura 6 - Componentes do forçamento radiativo.	24
Figura 7 - Concentrações de CO_2 , CH_4 e NO_2 nos últimos 10.000 anos (painéis grandes) e desde 1750 (destaque). Os respectivos forçamentos radiativos estão mostrados no eixo direito dos painéis grandes.	25
Figura 8 - Emissões antropogênicas globais de Gases do Efeito Estufa – GEE; a) emissões globais de GHG antropogênicas de 1970 a 2004; b) contribuição dos diferentes GHG em termos de $\text{CO}_2\text{-eq}$; c) contribuição dos diferentes setores no total de GEE emitidos em 2004 em termos de $\text{CO}_2\text{-eq}$ (em “Florestas” está incluído o desflorestamento).	26
Figura 9 - Diagrama do processo de pré-combustão	30
Figura 10 - Diagrama de processo da pós-combustão	31
Figura 11 - Diagrama de processo da oxi-combustão.	31
Figura 12 - Funcionamento de um processo de Chemical Looping Combustion.	32
Figura 13 - Etapas da tecnologia de Captura e Armazenamento de Carbono. Etapa 1 é a separação e purificação do CO_2 , por diversos métodos. Etapa 2 é a compressão do CO_2 e para transportar. Etapa 3 é	33

a injeção em reservatórios profundo para o armazenamento.	
Figura 14 - Esquema de funcionamento de captura de gás em coluna de absorção.	34
Figura 15 - Tecnologia de captura com uso de solventes.	35
Figura 16 - Processo Rectisol de absorção física.	46
Figura 17 - Curva de saturação do solvente físico e químico em função da pressão parcial do gás.	47
Figura 18 - Diagrama da adsorção pelo método PSA.	49
Figura19 - Estrutura da Zeólita 13X.	50
Figura 20 - Amostra esquemática dos benefícios de redução de custos das tecnologias de captura de CO ₂ em função do tempo de comercialização.	54
Figura 21 - Diagrama de Fases P x T do CO ₂ Puro.	56
Figura 22 - Variação da densidade do CO ₂ em função da temperatura e pressão.	57
Figura 23 - Diagrama de fases mostrando a influência das impurezas no comportamento do CO ₂ .	58
Figura 24 - Opções de sequestro geológico em profundas formações geológicas subterrâneas.	62
Figura 25 - Tipos de armazenamento Geológico e os locais onde são realizados.	66
Figura26- Esquema da tecnologia de CO ₂ EOR.	68
Figura 27 - Evolução dos projetos de EOR nos EUA no período 1976 - 2010.	70
Figura 28 - Adsorção de CO ₂ , N ₂ , CH ₄ pelo carvão em função da pressão de injeção no poço.	72
Figura 29 - Armazenamento de CO ₂ nos oceanos.	74
Figura 30 - Representação dos processos de carbonatação mineral.	75

Figura 31 - Propostas para uso e Reuso de CO ₂	76
Figura 32 - Transformação química do CO ₂ em diversas commodities químicas e volumes de mercado.	78

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1: GWP das Substâncias controladas pelo Protocolo de Kyoto.	27
Tabela 2: Valores de Carbono Referência para os Gases Estufa	29
Tabela 3: Especificações de entrada do CO ₂ nos dutos para as operações de CO ₂ -EOR	59

RESUMO

TECNOLOGIAS ENVOLVIDAS NA CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CARBONO

MOREIRA, C. A.; CALADO, C. R.; LIMA, G. M.

As mudanças climáticas que o mundo vem presenciando nos últimos tempos são o reflexo do uso excessivo de combustíveis fósseis e da contínua degradação ambiental. Diante desses problemas, a sociedade vem buscando novas fontes renováveis para geração de energia que possam substituir as fontes de energia convencionais ou não renováveis, ou então a modificação dos processos industriais de modo que a poluição e a emissão de gases causadores do efeito estufa, principalmente o de gás carbônico (CO_2), sejam menores. Porém, essas alternativas esbarram em algumas limitações técnicas que dificultam a sua aplicação em larga escala, como por exemplo, os custos de implantação. Este trabalho é uma revisão bibliográfica das Tecnologias de Captura e Armazenamento de Carbono CCS (do inglês *Carbon Capture and Storage*), que atualmente são considerados os métodos promissores para mitigação de dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera. Um dos grandes atrativos dessa tecnologia é a possibilidade de ser implantada em indústrias que já se encontram em operação e sem a necessidade de grandes alterações na planta industrial instalada. Por esta tecnologia o dióxido de carbono é separado dos efluentes gasosos, comprimido e transportado por dutos ou navios até os locais onde será armazenado. Estes locais consistem de reservatórios geológicos capazes de confinar o dióxido de carbono de maneira que o mesmo permaneça isolado da atmosfera por longos períodos de tempo. O dióxido de carbono (CO_2) capturado também pode ser empregado na fabricação de alguns materiais e de substâncias químicas por meio da sua conversão química. A Carbonatação Mineral é uma outra possibilidade onde o CO_2 é convertido em carbonatos estáveis. Um dos maiores desafios da CCS é o custo, cerca de 75% da energia gasta em todo o processo se concentra apenas na etapa de captura. Atualmente, centros de pesquisas dedicam-se no desenvolvimento de novos solventes e/ou processos que apresentem menor

gasto energético, principalmente na etapa de recuperação do solvente e obtenção do dióxido de carbono purificado. O objetivo principal deste desenvolvimento é a de aumentar a eficiência de separação entre o dióxido de carbono dos demais gases industriais.

Palavras-chave: armazenamento de carbono, captura de CO₂, armazenamento geológico, carbonatação mineral, tecnologias CCS.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. MUDANÇAS CLIMÁTICAS E AS POLÍTICAS AMBIENTAIS.....	2
2.1. Histórico do Processo Produtivo.....	2
2.2. Políticas Ambientais.....	4
2.3. Mercado de Carbono.....	8
2.3.1. A Implementação Conjunta.....	8
2.3.2. Mecanismo de Desenvolvimento Limpo – MDL.....	9
2.3.3. Comércio Internacional de Emissões.....	10
2.3.4. Mercado Voluntário.....	11
2.4. Segundo período do Protocolo de Kyoto.....	12
2.5. Formas de Mitigação.....	13
3. GASES ESTUFA.....	18
3.1. Mecanismos de funcionamento do Efeito Estufa.....	19
3.2. Forçamento Radiativo.....	23
3.3 Gases intensificadores do Efeito Estufa.....	25
3.4. Carbono Equivalente.....	26
4. SISTEMAS DE CAPTURA.....	29
4.1. Pré - combustão.....	29
4.2. Pós – Combustão.....	30
4.3. Óxi- Combustão.....	31
4.4. Combustão Química Cíclica.....	31
5. CAPTURA DE CARBONO.....	32
5.1. Absorção Química.....	32
5.1.1. Aminas.....	36
5.1.1.1. Aminas Primárias e Secundárias.....	36

5.1.1.2 Aminas Terciárias.....	39
5.1.1.3. Desvantagem do uso de aminas para a absorção química.....	39
5.1.1.4. Novas Aminas.....	40
5.1.2. Amônia.....	40
5.1.2.1 Reação.....	41
5.1.2.2. Novas Propostas.....	42
5.1.3. Carbonato de Potássio.....	43
5.1.4. Líquidos Iônicos.....	44
5.1.4.1. Separação.....	44
5.2. Absorção Física.....	45
5.3. Adsorção.....	48
5.3.1. Adsorção Física.....	58
5.3.2. Adsorção Química.....	50
5.4. Membranas.....	51
5.4.1. Membranas Poliméricas.....	52
5.4.2. Membranas Inorgânicas.....	52
5.4.3 Membranas Híbridas.....	52
5.4.4. Membranas de Transporte Facilitado FMT.....	53
5.5. Captura por Criogenia.....	53
5.6. Tecnologias Associadas.....	54
6. TRANSPORTE.....	54
6.1. Compressão.....	55
6.1.1. Influência da impurezas.....	57
6.2. Transporte por dutos.....	58
6.2.1. Corrosão.....	58
6.3 Navios.....	60

6.4. Outros.....	61
7. ARMAZENAMENTO DE CARBONO.....	61
7.1. Estrutura Geológica.....	62
7.2. Propriedades dos Reservatórios Geológicos.....	63
7.2.1. Aprisionamento físico.....	63
7.2.2. Aprisionamento Geoquímico.....	64
7.2.2.1 <i>Aprisionamento por gás residual.....</i>	64
7.2.2.2 <i>Aprisionamento por solubilidade.....</i>	64
7.2.2.3 <i>Aprisionamento mineral.....</i>	64
7.3. Tipos de reservatórios.....	65
7.3.1 Campos abandonados de petróleo e gás.....	66
7.3.2. Recuperação Avançada de Petróleo – EOR.....	67
7.3.3. Recuperação Avançada de Gás – EGS.....	70
7.3.4. Camadas de Carvão.....	70
7.3.4.1. Recuperação Avançada de Metano em Leitões de Carvão.....	71
7.3.5. Aquíferos Salinos.....	72
7.3.6. Armazenamento Oceânico.....	73
8. CARBONATAÇÃO MINERAL.....	74
9. CONVERSÃO QUÍMICA.....	76
9.1. Cimento.....	76
9.2. Plásticos e Policarbonatos.....	77
9.3. Produtos Químicos.....	77
10. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	79
11. REFERÊNCIAS.....	80

1. INTRODUÇÃO

Os meios de comunicação do mundo inteiro frequentemente noticiam fenômenos naturais cada vez mais intensos e desastres de magnitude cada vez maiores. Esses acontecimentos, segundo a mídia e alguns estudiosos, são a prova concreta de que a intervenção do homem está provocando um sério desequilíbrio no planeta como um todo.

A causa para esse grande transtorno no planeta é atribuído ao aumento das temperaturas médias globais devido às grandes concentrações de gases estufa. Diante deste fato muitos são as propostas para a mitigação do nível destes gases, sobretudo do CO₂.

As fontes limpas de energia são importantes formas de minimização das mudanças climáticas, pois se utilizam de fontes renováveis como, por exemplo, biomassa, luz solar, na geração de energia. O problema desse tipo de energia é a necessidade de alteração em algum momento das tecnologias para que possam ser implantado nas indústrias, o que nem sempre é viável.

Outra possibilidade para a mitigação do CO₂ e que tendo destaque nas últimas décadas é a tecnologia de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS). A técnica consiste em recolher o CO₂ proveniente das atividades industriais, ao invés de lança-lo na atmosfera.

A grande novidade é que a CCS não interfere no processo de geração do gás, mas sim impedindo que o mesmo vá para o ambiente dando-lhe outros fins. O CO₂ capturado pode ser transportado e injetado em reservatórios geológico onde permanecerá isolado do ambiente por longos períodos de tempo. Ou então é convertido em outras substâncias químicas para usos diversos.

2. MUDANÇAS CLIMÁTICAS E AS POLÍTICAS AMBIENTAIS

2.1. Histórico do processo produtivo e das mudanças climáticas

Desde a antiguidade e até os dias atuais o homem busca recursos para melhorar a sua qualidade de vida (IPCC, 2012). Na pré-história, por exemplo, utilizava-se a energia da queima da madeira para o preparo dos alimentos, iluminação e o aquecimento do ambiente sem custo algum (GOLDEMBERG *et al*, 2007; IPCC, 2012).

Por muitos anos todos os trabalhos eram executados de maneira artesanal, até a invenção da máquina a vapor por James Watt em 1776 e a sua posterior incorporação nos sistemas produtivos (CHIAVENATO, 2003). Paralelamente a esse evento foi descoberta grandes reservas de carvão mineral na Inglaterra (BRAGA, 2013). Estava formado então o cenário perfeito para que surgisse o maior fenômeno que a humanidade já experimentou: a Revolução Industrial (UNGER, 2013).

Segundo Chiavenato (2003) a Revolução Industrial, ou Revolução Tecnológica como alguns autores a denominam, pode ser dividida em duas fases (LONGO, 2004).

A primeira é a Revolução do Carvão e do Ferro ou Primeira Revolução Industrial (1780 a 1860) período no qual é dado início a exploração de jazidas de carvão mineral para produção de vapor na mineração do ferro (CHIAVENATO, 2003).

A segunda fase é conhecida como Revolução do Aço e Eletricidade ou Segunda Revolução Industrial (1860 a 1914) época em que o ferro começa a ser substituído pelo aço e o vapor dá lugar a eletricidade e ao petróleo (LONGO, 2004).

Alguns pesquisadores atribuem a expansão do uso de petróleo em nível mundial a partir da substituição do óleo de baleia por querosene na iluminação pública e doméstica no final do século XIX. Nos anos seguintes

observou-se o desenvolvimento e a utilização expressiva de motores a óleo diesel e a gasolina o que torna o petróleo a principal força motriz mundial da indústria e dos transportes (TORRES FILHO, 2008).

Segundo Silva *et al* (2006), o final do século XX e início do XXI também pode ser considerado como uma Terceira Revolução Industrial. Esta época é marcada pelo surgimento dos computadores, modernização das indústrias, principalmente a automobilística, aeroespacial e bélica, as comunicações mais ágeis e eficientes, a biotecnologia e muitos outros desenvolvimentos (SILVA, et al., 2006).

Os avanços tecnológicos trouxeram aumento no volume e na qualidade da produção, rapidez no deslocamento de produtos e pessoas, facilidade e agilidade nas comunicações (UNGER, 2013). A Revolução Industrial provocou mudanças profundas na organização do trabalho e do ambiente, na economia, nas relações sociais e políticas em proporções mundiais (BRAGA, 2013). Todavia, essa fabulosa transformação teve seu lado obscuro: a degradação ambiental e as mudanças climáticas (MATHEWS, 2011).

Todas essas 'heranças' estão relacionadas com o aumento das concentrações de gases poluentes, em especial o dióxido de carbono, produzidos e liberados na queima dos combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e gás natural) durante esses longos anos de industrialização (UNGER, 2013).

O capitalismo que antes justificava o uso exacerbado de combustíveis fósseis em prol do aumento dos lucros volta-se agora para a busca de fontes de energias mais limpas, seguras e mais baratas (MATHEWS, 2011). Muitas empresas e centros de pesquisa estão desenvolvendo tecnologias capazes de diminuir as emissões dos gases estufa, seja por modificações nos processos industriais ou separação dos mesmos nos resíduos gasosos, visando também o aumento da eficiência energética (MARQUES, 2012).

2.2. Políticas Ambientais

As mudanças climáticas deixam de ser mito e se tornam a realidade do novo cenário ambiental que a humanidade viverá em um futuro próximo. Desde o fim da década de 60 e início de 70 muitas conferências e reuniões tem sido realizadas para discussão desses problemas, propor soluções e cobrar das nações medidas para controle das mudanças climáticas (PELEGRINI, 2010).

A primeira grande assembleia internacional sobre o tema ocorreu em 1972 com a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente Humano na Suécia conhecida como Conferência de Estocolmo (PELEGRINI, 2010). Neste encontro foram reconhecidos os riscos ambientais que a humanidade está sujeita e a necessidade de cooperação conjunta dos governos e setores de produção em busca de soluções (ANDRADE *et al*, 2008; PELEGRINI, 2010).

A partir da Conferência de Estocolmo a Organização das Nações Unidas (ONU) criou o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) ou UNEP (Union Nations Environment Programme) o qual tem a responsabilidade sobre as questões ambientais (MORAES *et al*, 2012).

Estudos iniciados na década de 70 mostraram que o ozônio estratosférico, responsável por proteger o planeta das radiações solares, sofria uma redução significativa (MORAES *et al* , 2012). A descoberta do 'buraco' levou à uma mobilização internacional na defesa da camada de ozônio e os veículos de comunicação, segundo Moraes et al. (2012), também passaram a noticiar os problemas ambientais para toda a sociedade (CONTI, 2005).

A Convenção de Viena (1985) chamou a atenção do mundo quanto à necessidade de se proteger a camada de ozônio e conter, com o esforço conjunto, as ações humanas que a degradam (CAGLIARI, *et al.*, 2010).

Com o Protocolo de Montreal, assinado em 1987, ficou estabelecido proibir a fabricação (CONTI, 2005), diminuir o uso (MORAES *et al* , 2012). e substituir determinados gases como os clorofluorcarbonos, CFCs por outros menos agressivos ao ozônio (CONTI, 2005; PELEGRINI, 2010; MORAES *et al* , 2012). Além da regulamentação das substâncias nocivas à camada de

ozônio apontadas na Convenção de Viena, o Protocolo de Montreal discutiu também medidas para a redução do impacto ambiental causados pelo homem. (CAGLIARI, *et al.*, 2010).

Em 1988 foi criado o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, o IPCC (do inglês *Intergovernmental Panel on Climate Change*) pela UNEP (PNUMA) em conjunto com a Organização Meteorológica Mundial - OMM. (ANDRADE *et al.*, 2008).

O IPCC é um órgão científico com o objetivo de monitorar, avaliar as mudanças climáticas e indicar ações de controle e mitigação das emissões dos gases estufa (MONTEIRO, 2009; CONTI, 2005). Em seu primeiro relatório científico, publicado em 1990, os pesquisadores chegaram à conclusão de que as alterações no clima ameaçam a sobrevivência da humanidade e medidas para reverter este quadro devem ser tomadas o mais rápido possível (ANDRADE *et al.*, 2008).

Uma Resolução da ONU de 1989 determinava mais uma reunião mundial com o intuito de se discutir os impactos ambientais, propor soluções para impedir ou pelo menos reverter os processos prejudiciais ao ambiente. (CAGLIARI, *et al.*, 2010). O Brasil se ofereceu para sediar a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento - CNUMAD (BAREATO *et al.*, 2010) mais conhecida como ECO-92, ECO-RIO ou Cúpula da Terra, realizada em 1992 no Rio de Janeiro (PAGLIARINI *et al.*, 2012).

Durante o evento, foi assinado a Convenção – Quadro das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas CQNUMC (do inglês UNFCCC – United Nation Framework Convention on Climate Changes) entrando em vigor em 1994 (IPCC, 2007).

O objetivo da UNFCCC era atingir a estabilização dos GEE a níveis atmosféricos sem precisar de uma perigosa intervenção humana no sistema climático (IPCC, 2007). As partes (nações) também concordaram em promover encontros anuais de discussão do tema denominando-os de Conferências das Partes ou simplesmente COP (ANDRADE *et al.*, 2008). A UNFCCC entrou em vigor em 1994 e a primeira COP foi realizada em 1995 em Berlim (SEIFFERT, 2009).

Na terceira edição da Conferência das Partes, COP-3, realizada no Japão em 1997, alguns países aderiram ao Protocolo de Kyoto que entrou em vigor a partir de 16 de fevereiro de 2005 (ANDRADE *et al.*, 2008). O polêmico documento era na verdade um acordo mundial (PELEGRINI, 2010) em que as nações se comprometeriam a reduzir ou controlar as emissões dos gases estufa, principalmente o dióxido de carbono, visando à preservação ambiental e desenvolvimento sustentável (BAREATO *et al.*, 2010; PELEGRINI, 2010).

A meta estipulada era de 5% do total das emissões do ano de 1990 de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorcarbonos (HFCs), perfluorcarbonos (PFCs) e hexafluoreto de Enxofre (SF₆) que são os gases estufa relacionados no Anexo A do documento. Caso outro ano fosse usado como base de cálculo da meta deve-se multiplicar o total de carbono equivalente do ano em questão por cinco (UNFCCC, 1998).

O Protocolo de Kyoto estipulou prazos pré-determinados e definiu limites de emissão para cada país cumprir (SILVA, 2011). Segundo Seiffert (2009), os países signatários eram punidos de acordo com a sua contribuição às mudanças climáticas, ou seja, a nação que emitiu maior quantidade de poluentes no passado será obrigada a ter uma redução maior em suas emissões.

De acordo com Seiffert (2009) o Princípio do Poluidor Pagador (PPP) mencionado de forma indireta no protocolo, e utilizado pelos órgãos ambientais, responsabiliza, por meio de sanções, que as instituições ou nações poluidoras devem 'pagar' por suas ações. A restituição pode ser feita por meio de emissões de créditos de poluição, arcar com os custos sobre o produto poluente ou correção dos danos ambientais por conta do poluidor.

Um detalhe importante do protocolo de Kyoto é que apenas as nações desenvolvidas (e, portanto as maiores poluidoras) são obrigadas a reduzir suas emissões. Países em desenvolvimento como Brasil, Índia e China podem participar do acordo, mas não são submetidos a qualquer restrição (SEIFFERT, (2009); SILVA *et al.* (2007)). Os EUA desistiram do acordo em

2001 alegando que o tratado prejudicaria a economia norte-americana e que também era injusta a isenção dos países em desenvolvimento (SILVA *et. al.* 2007).

A Cúpula do Milênio da ONU realizada em Nova York em 2000 e gerou como resultado o documento os 8 Objetivos do Desenvolvimento do Milênio - ODM, um conjunto de 8 metas a serem alcançadas até o ano de 2015. Estas metas englobam melhorias nos indicadores sociais como erradicação da pobreza, educação, saúde dentre outras. No Brasil o ODM é desenvolvido pelo Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento - PND e outras instituições (PNUD, 2012).

Realizou-se em 2002 mais uma edição da CNUMAD, a RIO+10, em Johannesburgo, África do Sul. O enfoque do evento foi discutir métodos de se por em prática as soluções apresentadas durante a RIO-92, centrado nas temáticas: mudanças climáticas, camada de ozônio, biodiversidade dentre outras (PAGLIARINI *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2007).

Após vinte anos que a RIO-92 ocorreu, organizou-se a Conferência das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento Sustentável - CNUDS, a RIO+20 também no Rio de Janeiro. Buscava-se definir ações para a efetivação dos projetos sobre desenvolvimento sustentável e da erradicação da pobreza (PAGLIARINI *et al.*, 2012).

Percebeu-se durante a RIO+20 o empenho de muitas Organizações Não Governamentais, as ONG's, tanto em eventos preparatórios quanto os oficiais e não oficiais (eventos paralelos), como maneira deixar a sociedade civil a par dos temas retratados. (GUIMARÃES, 2013). Ainda segundo Guimarães (2013), os fóruns promovidos pelas ONG's, cujas algumas participações foram vetadas, despertaram maior interesse do público comum do que os encontros governamentais.

Diante da grande repercussão dos Objetivos de Desenvolvimento do Milênio – ODM, estabelecidos em 2000, a conferência produziu um documento final "O Futuro que Nós Queremos" no qual conjectura-se a criação dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável - ODS (GUIMARÃES, 2013).

O conjunto de metas a qual visa a implementação do desenvolvimento sustentável, energia limpa e acesso a água por todos. Os ODS serão integrados a agenda das Nações Unidas a partir de 2015, ano que encerra os ODM (ONUBR, 2013).

O sistema econômico estruturado no uso dos combustíveis fósseis mostrou-se vulnerável com os impactos que as mudanças climáticas estão provocando. Nasce então de dentro desse sistema o que Matheus (2011) denomina de Economia Verde abrangendo finanças, recursos, energia e commodities. Na prática busca-se a obtenção de energia a partir de fontes renováveis, desenvolvimento de tecnologias menos poluentes, tecnologias de mitigação de carbono e o mercado de carbono (SILVA, *et al.*, 2012; MATHEWS, 2011; COSTA, 2009; SILVA *et al.*, 2007).

2.3. Mercado de Carbono

O Protocolo de Kyoto (1998) exigiu o empenho das partes signatárias em adotar medidas para minimizar os efeitos negativos das mudanças climáticas e reduzir a emissão de Dióxido de Carbono (CO₂), Metano (CH₄), Óxido Nitroso (N₂O), Hidrofluorcarbonos (HFCs), Perfluorcarbonos (PFCs) e Hexafluoreto de Enxofre (SF₆) (UNFCCC, 1998).

Com o intuito de viabilizar o cumprimento das metas estipuladas foram criados três mecanismos de mercado, conhecidos também como mecanismos de flexibilização: a Implementação Conjunta, o Comércio de Emissões, O Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (GOULARTE *et al.*, 2011); SEIFFERT, 2009).

2.3.1. Implementação Conjunta

Os países industrializados do anexo B do protocolo podem transferir, adquirir ou implantar tecnologias de mitigação de GEE entre si, gerando as Unidades de Redução de Emissão – URES (*Emissions Reductions Units – ERUs*) (PENTEADO, *et al.*, 2012). Ao investir nos projetos que geram URES os países adquirem os chamados direitos de emissão (*allowances*) e podem assim auxiliá-los a atingirem suas metas (GOULARTE *et al.*, 2011). A

Implementação Conjunta está prevista no artigo 6 do protocolo de Kyoto (PENTEADO, *et al.*, 2012; UNFCCC, 1998).

2.3.2. O Mecanismo de Desenvolvimento Limpo - MDL

De acordo com o artigo 12 (UNFCCC, 1998), os países industrializados podem construir ou financiar projetos tecnológicos de mitigação de dióxido de carbono e carbono equivalente para redução da emissão de GEEs de países em desenvolvimento. A redução obtida é usada como 'crédito' de emissão (SILVA, *et al.*, 2012) pelas nações investidoras ou negociadas no mercado financeiro como Reduções Certificadas de Emissão RCEs (*Emissions Reductions Credits – ERCs*) a outras nações que não alcançaram suas metas (GOULARTE *et al.*, 2011).

O MDL é vantajoso para ambas as partes. As nações em processo de desenvolvimento, como o Brasil, recebem investimentos financeiros (SILVA, *et al.*, 2012), a transferência de tecnologias limpas e a possibilidade de um crescimento econômico sustentável (SILVA, 2011). Os países industrializados, em contrapartida, podem atingir as metas estipuladas pelo protocolo sem prejuízos à sua economia uma vez que esses projetos teriam custos enormes caso fossem executados internamente (SILVA, 2011).

O primeiro projeto de MDL registrado e certificado do mundo foi o NovaGerar no Brasil. Trata-se da transformação do lixão Marambaia da cidade de Nova Iguaçu, Rio de Janeiro, em aterro sanitário com captação do biogás (metano) resultante da decomposição dos resíduos sólidos. As RCEs obtidas foram negociadas com o Banco Mundial (Bird) (SOUZA *et al.*, 2009).

O artigo 12 do Protocolo de Kyoto (1998) estabelece ainda que o projeto MDL deve ser supervisionado por um Conselho Executivo (*Executive Board*) do MDL e as reduções das emissões serão certificadas por entidades específicas. A seguir têm-se os órgãos responsáveis por regulamentar os projetos e os créditos de emissão (GOULARTE *et al.*, 2011).

O Conselho Executivo é um Órgão da Convenção-Quadro das Nações Unidas incumbido de supervisionar as operações de projetos MDL e constituído por membros dos países participantes do protocolo. O órgão tem a

responsabilidade também por credenciar as Entidades Operacionais Designadas (EOD) e certificar os projetos aptos para entrar em operação após o cumprimento de etapas prevista no MDL (SILVA, *et al.*, 2012).

A Entidade Operacional Designada – EOD (Designated Operational Entity – DOE) é um órgão responsável por validar projetos MDL propostos e verificar/certificar os créditos de redução gerados (SILVA, *et al.*, 2012).

Autoridade Nacional Designada - AND (Designated National Authority – DNA), é a organização nomeada pelo país participante de algum projeto de MDL que de ser legitimada pelo Conselho Executivo (SILVA, *et al.*, 2012) junto a UNFCCC (IBRI, 2011). Atesta a participação de instituições que atuam nacionalmente em projetos MDL e o recebimento dos créditos de carbono gerados nessas atividades nos países não signatários do Protocolo de Kyoto. A entidade tem as atribuições para analisar e aprovar os projetos de MDL internos (SILVA, *et al.*, 2012). No Brasil a AND é representada pela Comissão Interministerial de Mudanças Globais do Clima – CIMGC (CIMGC, 2013).

O CIMGC é presidido pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) e o Ministério do Meio Ambiente além dos ministérios representantes: Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Minas e Energia, Relações Exteriores, Transportes, Meio Ambiente, Planejamento, Orçamento e Gestão, Desenvolvimento, Indústria e Comercio Exterior, Casa Civil da Presidência da República, Cidades, Fazenda (MCTI, 2012).

Os Projetos MDL passam por um rigoroso processo burocrático nos quais são exigidos muitos documentos e uma série de fases probatórias. Com o objetivo de auxiliar as instituições que desejam implantar esses projetos, a CIMGC desenvolveu o 'Manual de Procedimentos de Submissão de MDL à Comissão Interministerial de Mudança Global do Clima' informando dos trâmites necessários para a execução das atividades (CIMGC, 2005).

2.3.3. Comércio Internacional de Emissões

Conhecido também como Troca de Emissões (*Emissions Trade – EI*) prevê, no artigo 17, que os países que estão emitindo muito abaixo de suas metas

vendam as “reduções” restantes aos outros países participantes do protocolo (SILVA, 2011). Os créditos trocados são conhecidos como *Assigned Amount Units – AAU* (PENTEADO, et al., 2012).

A partir deste comércio surgiu o maior mercado de carbono internacional a *European Union – Emissions Trade Scheme (EU – ETS)* no ano de 2000 no lançamento do Programa Europeu para as Mudanças Climáticas e começou a valer em 2005. Os países da União Europeia se comprometiam a estabelecer um constante fornecimento de créditos de redução denominados de *European Union Allowances - EUA* (SILVA, 2011) nos setores de produção, energia e transformação de papel, celulose, mineração e metais (GOULARTE et al., 2011).

2.3.4. Mercados Voluntários

Instituições, indivíduos e empresas podem desenvolver métodos de redução de gases estufa próprios e negociarem voluntariamente seus créditos de carbono denominados de Emissões Reduzidas Verificadas (VER). Por terem regulamentações próprias que diferem do protocolo de Kyoto, as VER negociadas não são contabilizadas nas metas de redução de poluentes estipuladas pelo protocolo de Kyoto (GOUVEIA et. al, 2011).

As justificativas para o Mercado Voluntário do ponto de vista dos compradores são a possibilidade de gerenciamento dos impactos ambientais ante as mudanças climáticas, incentivo às inovações tecnológicas, criação da imagem de uma instituição preocupada com o ambiente, lucros com as negociações e revendas dos créditos, preparação para futuras regulamentações ambientais (IBRI, 2011) e compensação de emissões de setores não abrangidos pelo protocolo ou por países que não ratificaram os mesmos, mas desejam reduzir suas emissões (GOULARTE et al., 2011).

Um dos pioneiros no mercado voluntário foi a Bolsa do Clima de Chicago (*Chicago Climate Exchange – CCX*) estabelecida em 2003 (GOULARTE et al., 2011). O CCX é um programa de redução de emissões voluntário da América do Norte, porém de maneira legalizada, no qual os membros devem reduzir suas emissões a partir de uma linha base pré-estabelecida (SILVA, 2011). De forma semelhante ao MDL, a CCX criou em 2011 o

Chicago Climate Exchange Offsets Registry Program (Programa de Compensações do CCX), um conjunto de regras estabelecidas para verificar se os projetos de redução atendem aos quesitos exigidos pela instituição (CCX, 2014).

Há ainda muitas instituições reguladoras de mercado voluntário com suas respectivas diretrizes de verificação de projetos estudadas por Silva (2011), que apesar de não estarem ligadas ao protocolo de Kyoto são responsáveis por negociar milhões de toneladas de CO₂ anualmente (GOULARTE *et al.*, 2011).

2.4. Segundo Período do Protocolo de Kyoto

No dia 8 de dezembro de 2012 ocorreu em Doha, Qatar, a décima primeira Conferência das Partes (COP-18) e a oitava CMP (*COP serves as the meeting of the Parties to the Kyoto Protocol*) na qual foi adotada a Emenda Doha para o Protocolo de Kyoto (*Doha Amendment to the Kyoto Protocol*) (UNFCCC, 2014). O objetivo foi de reafirmar o compromisso das partes em minimizar os impactos ambientais, reavaliar as políticas de emissões, estabelecer um novo período de vigência dos acordos e atualização das metas.

O primeiro protocolo teve vigência de cinco anos (2008-2012) e estipulou como meta a redução de cerca de 5% das emissões de carbono equivalente pelas nações desenvolvidas. O novo compromisso terá duração de oito anos (2013-2020) (UNFCCC, 2014) e um importante desfalque de mais três nações: Canadá, Japão, Rússia já que as mesmas não expressaram a intenção de ratificar um segundo compromisso. A Nova Zelândia continua no Protocolo, porém a sua política de redução será diferenciada dos demais (UNFCCC, 2012).

O limite quantificado de emissões ou compromisso de redução (QELRC) de carbono equivalente foi alterado. Agora as nações desenvolvidas devem reduzir suas emissões em "pelo menos a 18% abaixo dos níveis do ano 1990" (UNFCCC, 2013). Caso outro ano base for utilizado deve-se multiplicar as emissões deste ano por oito (UNFCCC, 2012). Além das substâncias indicadas no Anexo I do documento de 1998 foi adicionado o

Trifluoreto de Nitrogênio (NF₃) somando então sete compostos a terem suas emissões reduzidas.

As emissões de hidrofluorcarbonos, perfluorcarbonos e hexafluoreto de enxofre devem usar o ano de 1995 como ano base no cálculo dos limites. No caso do trifluoreto de nitrogênio as partes podem usar como base o ano de 1995 ou 2000 (UNFCCC, 2013).

Os três mecanismos de flexibilização (MDL, Implementação Conjunta e Comércio Internacional de Emissões) continuam válidos como medidas de mitigação de GEE, porém as partes devem monitorar as emissões e registrar todas as negociações realizadas. Serão feitos ainda inventários anuais e relatórios nacionais regulares para avaliar se os compromissos com o protocolo estão sendo cumpridos (UNFCCC, 2014). As partes são orientadas por meio de duas instituições permanentes: o Subsidiary Body for Implementation – SBI e o Subsidiary Body for Scientific and Technological Advice – SBSTA. (UNFCCC, 2013)

O Órgão Subsidiário para Implementação (SBI) dá assessoria a COP em assuntos ligados a finanças, transferência de tecnologias e adaptação aos novos compromissos pelas Partes. O Órgão Subsidiário de Assessoramento Científico e Tecnológico – SBSTA atua como uma ponte entre os dados científicos de fontes especializadas, como o IPCC, e as questões políticas importantes da COP (UNFCCC, 2014).

Com vistas para o pós -2020 foi criado em Durban o Grupo de Trabalho Ad Hoc na Plataforma Durban para Ação Avançada (ADP) o qual concluíra seus trabalhos até 2015 com o objetivo de desenvolver um novo protocolo. O documento será apresentado na COP 21 e se aprovado entrará em vigor a partir de 2020. O novo acordo submeterá todas as partes, tanto os países desenvolvidos quanto os em processo de desenvolvimento, às políticas de redução de emissões de maneira obrigatória (UNFCCC, 2014).

2.5. Formas de Mitigação

Diante o aumento das emissões dos gases estufa e seus efeitos no sistema climático global, muitas medidas tem sido adotadas para mitigação desses

problemas. Os tratados internacionais como os protocolos de Montreal e Kyoto, os mecanismos de flexibilização e o mercado de carbono, apresentados anteriormente, são considerados como medidas de redução das substâncias em questão (GOULARTE *et al.*, 2011)..

As energias obtidas de recursos renováveis são também boas opções de mitigação das mudanças climáticas (IPCC, 2012). As tecnologias limpas são interessantes, pois além de fornecerem a energia necessária aos processos, geram quantidades mínimas de resíduos e são sustentáveis (PANWAR, *et al.*, 2011).

Aplicando esta ideia ao contexto das mudanças climáticas, pode-se dizer que uma fonte de energia limpa é sustentável porque reúne as características de não contribuir para o aumento das concentrações de gás carbônico no ambiente, não utilizar excessivamente água e produtos químicos e não ameaçar a biodiversidade (IPCC, 2012).

As energias renováveis mais comumente usadas são a solar, a eólica, a hidrelétrica e a geotérmica. Há estudos no mundo inteiro utilizando outras fontes como a biomassa (biodiesel e biogás), ondas, marés e o hidrogênio denominado de combustível do futuro (PANWAR, *et al.*, 2011). A energia nuclear também é considerada uma energia de zero-ou-baixo-carbono, pois não produz dióxido de carbono em sua obtenção (IPCC, 2012).

Outra possibilidade de mitigação do aquecimento global são as tecnologias de Captura e Armazenamento de Carbono do inglês (*Carbon Capture and Storage - CCS*). As tecnologias de CCS consistem em separar o dióxido de carbono dos efluentes gasosos de plantas industriais e usinas de energia, transportá-lo e acondicioná-lo em um determinado local por um longo tempo e totalmente isolado da atmosfera. Basicamente a CCS ocorre em três etapas: a captura, compressão e transporte e por último o armazenamento (IPCC, 2005).

A captura é a etapa de separação e concentração de CO₂ dos efluentes gasosos provenientes dos processos industriais (JONES, 2011). Diversas metodologias para captura e concentração podem ser empregadas: solventes, adsorventes, membranas, criogenia e processos mistos. A

escolha do melhor método se dará de acordo com o tipo de misturas gasosas a serem separadas do CO₂ (KISHIMOTO, *et al.*, 2011).

A segunda etapa é constituída da compressão do CO₂ quase puro (LI, *et al.*, 2011), canalização e transporte para o local onde será armazenado (JONES, 2011). O transporte pode ser por meio de carbodutos (COSTA, 2009) navios, caminhões e tanques isolados que carregam o CO₂ a temperaturas mais baixas que as ambientais a pressões muito inferiores (MONTEIRO, 2009).

Armazenamento, ou Sequestro como é comumente chamado, é a terceira etapa da CCS na qual o CO₂ capturado é encaminhado a um reservatório estável e sem possibilidade de contato do gás com a atmosfera. Os locais mais utilizados para a injeção de carbono são formações geológicas, camadas de carvão, aquíferos salinos e campos de petróleo (LAL, 2009).

Os processos de captura e armazenamento de carbono são considerados como tecnologia de carbono negativo, ou seja, são capazes de reduzir as emissões de CO₂ a níveis significativos (JONES, 2011), podendo chegar até 85% de redução efetiva (IPCC, 2005; BROWEN, 2011). O diferencial da CCS está no fato de a mesma ser adaptável a diversos tipos de plantas industriais já existentes (MCDOWELL, *et al.*, 2010) inclusive associada à outras formas de mitigação (IPCC, 2012).

Os maiores problemas que os processos CCS apresentam são os custos. Em operação, a tecnologia pode exigir até 1/3 de energia das plantas industriais. Nas usinas geradoras de eletricidade esta situação é ainda mais severa, pois esta parcela considerável de energia deixará de ser fornecida aos consumidores (LI, *et al.*, 2011).

A etapa de captura de CO₂ é a mais dispendiosa: 75% dos custos totais da tecnologia estão centrados apenas nesta primeira parte, pois é a que exige o maior gasto energético. Este dado pode variar de acordo com o tipo de indústria e modo de operação da captura (IPCC, 2005). Dependendo de como essa energia extra é disponibilizada, pode ocorrer também emissões extras de CO₂ (KISHIMOTO, *et al.*, 2011).

Alguns processos que hoje integram as tecnologias CCS já eram utilizados há muito tempo, mas com outras finalidades (RUBIN *et al.*, 2002). A Recuperação Avançada de Petróleo (*Enhanced Oil Recovery* – EOR), desenvolvida no início de 1970 no Texas, EUA (IEA, 2013) era realizada por meio de injeção de aditivos químicos (Chemical - EOR) ou vapor (Thermal – EOR). Como toda atividade centrada no petróleo tem muitos riscos técnicos e de mercado estas duas técnicas começam a sofrer declínio a partir de 1980 devidos aos grandes custos exigidos. A alternativa foi a injeção de gases, inicialmente o N₂ depois outras substâncias como hidrocarbonetos gasosos, ar, gases ácidos e por fim o CO₂ (ALVARADO *et al.*, 2010).

A técnica CO₂-EOR é economicamente mais atrativa por ser a de menor custo operacional e pela maior disponibilidade do gás de injeção (ALVARADO *et al.*, 2010). o qual é obtido na separação seletiva dos efluentes gasosos industriais (PACHECO *et al.*, 1998) e enviado por dutos. Conseqüentemente esta última técnica passa a ter também a função de sequestro de CO₂ (IEA, 2013).

Os processos de separação de gases já eram utilizados desde 1920 na segregação de CO₂ do gás natural (IEA, 2013) e a absorção química por soluções de aminas era empregada até antes de 1980 na separação de H₂S de efluentes gasosos das indústrias químicas e também na produção de gás natural (PACHECO *et al.*, 1998). Todavia com a expansão das atividades de CO₂-EOR a absorção química se consolida como técnica de captura para atender a este crescente mercado inúmeras plantas passaram a ser instaladas (RUBIN & RAO, 2002).

A aplicação da CCS com objetivos de mitigação do CO₂ na atmosfera para a atmosfera foi proposta em 1977 (IEA, 2013). A partir anos 80 muitas reuniões envolvendo governos e autoridades ambientais foram realizadas com o objetivo de discutir o aumento da concentração de dióxido de carbono e outros gases estufa e suas possíveis influências nas mudanças climáticas (CÂMARA, *et al.*, 2010).

Nestes encontros internacionais foi enfatizada a importância da preservação das matas e florestas, pois estes elementos sequestram naturalmente o CO₂

atmosférico por meio da fotossíntese. O primeiro relatório do IPCC publicado em 1990 alertou que a remoção da camada vegetativa provocava efeitos diretos no sistema climático o que levaria ao aumento das temperaturas médias globais (IPCC, 1990).

O tema foi novamente retomado em 1992 durante a Cúpula da Terra e na Conferencia das Partes em 1997 quando foi proposto o Protocolo de Kyoto (QUINTELLA, *et al.*, 2011). O documento reconheceu que além de projetos de reflorestamento era necessário o uso de novas formas de energia renovável, modificações nos processos industriais para serem mais benéficos ao ambiente e por último, pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias de sequestro de carbono (UNFCCC, 1998).

Ainda nos anos 90 o IEA lançou o *Greenhouse Gas Research and Development Programme*, um programa de incentivo a pesquisa de CCS gerando alguns encontros com autoridades, indústrias e governos (MEADOWCROFT & LANGHELLE, 2009) *appud* (CÂMARA, *et al.*, 2010). A partir de então as tecnologias de CCS passaram a ter também a importante função de mitigação das mudanças climáticas.

Em 2005 o IPCC publicou um relatório especial que trata exclusivamente do tema, o *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Este relatório mostrou o potencial que as tecnologias têm em relação aos outros processos de mitigação, os custos com a implantação e operação e que o sucesso da técnica no sentido ambiental depende de incentivos financeiros levando em conta os riscos que um processo tecnológico pode apresentar (IPCC, 2005).

Muitos projetos de captura de CO₂ e sequestro geológico tiveram início em 1997 com projeções para até o ano de 2030 podendo se centrar nas atividades de EOR. O grande volume de artigos e patentes relacionados ao tema mostra que as tecnologias CCS têm despertado o interesse de muitos pesquisadores e empresas (QUINTELLA, *et al.*, 2011). Os objetivos destes estudos científicos são os mais diversos e abrangem as questões ambientais (mitigações), econômicas (negociação de créditos de carbono e multas de emissão de poluentes) e tecnológicas (desenvolvimento de novos processos

ou aprimoramento dos existentes visando à redução de custos) (QUINTELLA, *et al.*, 2011; IEA, 2014). O gráfico da figura 1 mostra a tendência de produção científica referente às atividades CCS nos últimos anos.

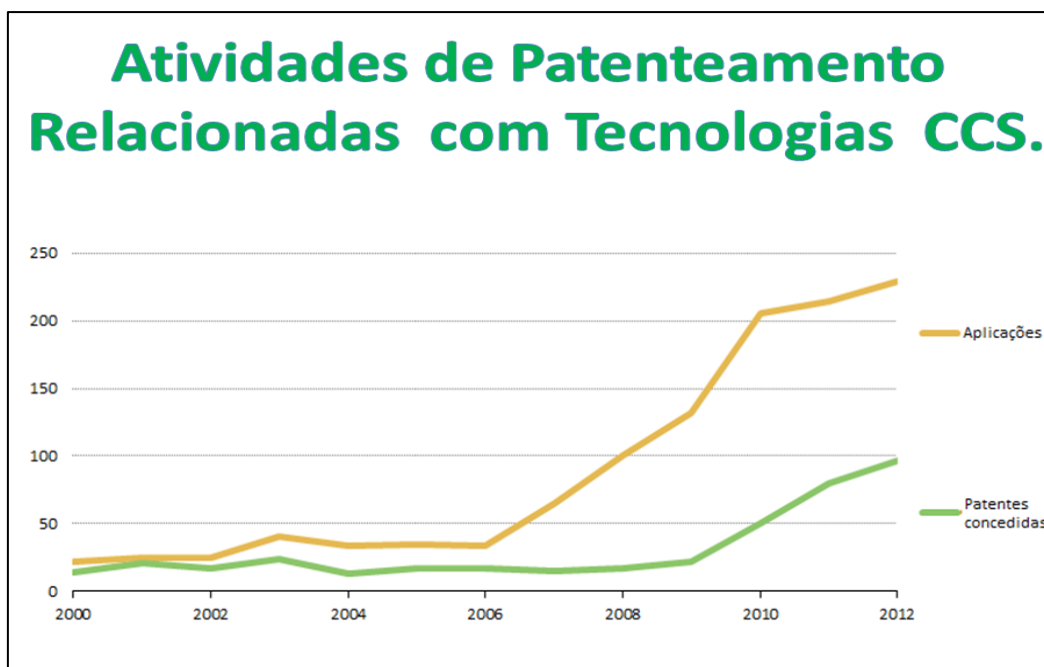


Figura 1: Atividades de Patenteamento de Tecnologias CCS.
Fonte: IEA (2014) modificado.

3. O EFEITO ESTUFA

Em regiões com temperaturas muito baixas são comuns de se encontrarem grandes galpões de vidro transparente, as chamadas estufas agrícolas, um mecanismo capaz de reproduzir um ambiente com temperaturas amenas e ideais para o cultivo. O funcionamento dessas estruturas é simples: parte da radiação solar que transpassa os vidros é aprisionada e sofre várias reflexões em suas paredes aquecendo o ar interno e outra parte é refletiva de volta ao ambiente externo. A temperatura do interior das estufas é controlada abrindo-se alguns vidros móveis para a saída do calor (TOLENTINO *et al.*, 1998).

Semelhante às estufas agrícolas (TOLENTINO *et al.*, 1998), os mecanismos climáticos da Terra mantém o planeta aquecido possibilitando o desenvolvimento da vida como conhecemos (ŠESTÁK, *et al.*, 2010; KAROL,

et al., 2012). Ao invés de vidros, gases como dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor d'água, metano e ozônio exercem naturalmente o papel de permitir a passagem da radiação solar e reter parte das radiações provenientes da reflexão da superfície (TOLENTINO *et al.*, 1998; IPCC, 2007; IPCC, 2013; IPCC, 1990).

3.1. Mecanismos de funcionamento do Efeito Estufa

A atmosfera exerce um papel importantíssimo na manutenção do sistema climático terrestre. Caso não houvesse esse mecanismo de "barrar" a energia solar, (KIELH *et al.*, 1997), seria impossível o "milagre da vida" (ŠESTÁK, *et al.*, 2010). Este fenômeno é denominado Efeito Estufa (TOLENTINO *et al.*, 1998).

A energia solar chega à Terra como radiações de comprimento de ondas curtas, porém uma parte dela é refletiva pela superfície terrestre de volta ao espaço e a outra é absorvida por ela e por determinadas substâncias presentes na atmosfera. A energia absorvida por estes elementos é novamente emitida e reabsorvida como radiações de ondas longas (KIELH *et al.*, 1997). O equilíbrio térmico é alcançado quando a diferença entre a energia incidente e a energia emitida pela Terra for igual à zero (figura 2) (KAROL, *et al.*, 2012).

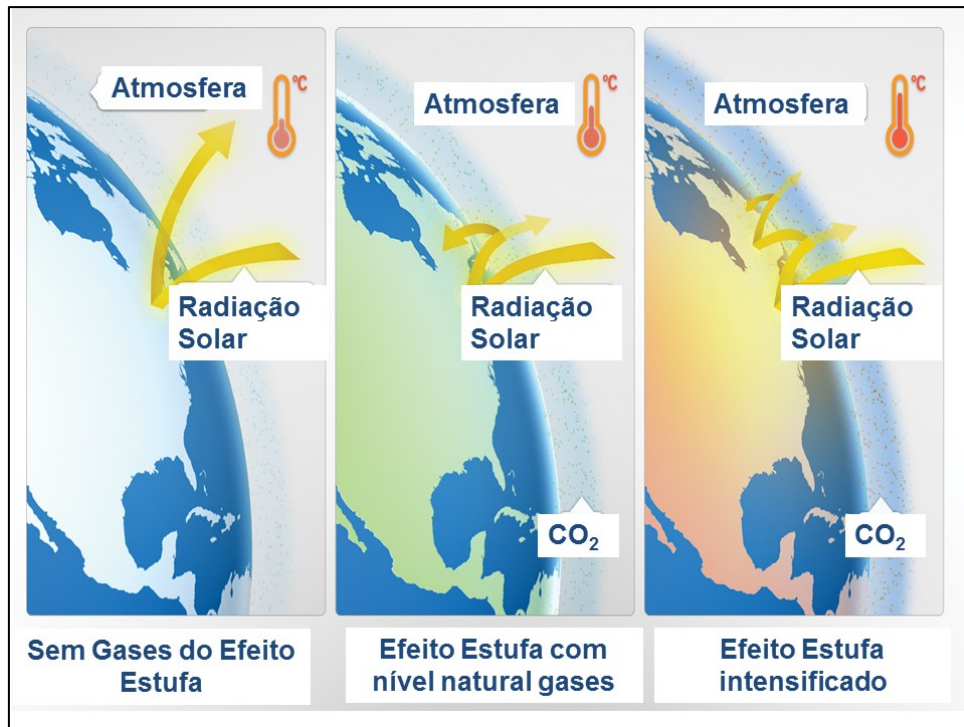


Figura 2: Efeito Estufa. Fonte: GLOBAL CCS INSTITUTE (2014) modificado.

Além dos gases que se encontram naturalmente na atmosfera, outras substâncias provenientes da ação antropogênica podem atuar como absorvedores da radiação solar como, por exemplo, CO₂, CH₄, N₂O, O₃, CFCs. Grandes aerossóis (>2,5 μm de tamanho) e a presença ou não de nuvens e vapor d'água refletem e absorvem alguns comprimentos de onda radiação incidente. (IPCC, 2013; KIELH *et al.*, 1997).

Alterações na superfície terrestre como as mudanças na vegetação e propriedades das terras, neve ou degelo e coloração dos oceanos também influenciam na absorção da radiação solar. Essas modificações são regidas por fenômenos naturais sazonais ou por influências humanas (IPCC, 2013). Os espectros de emissão do sol e da superfície da terra são mostrados na figura 3.

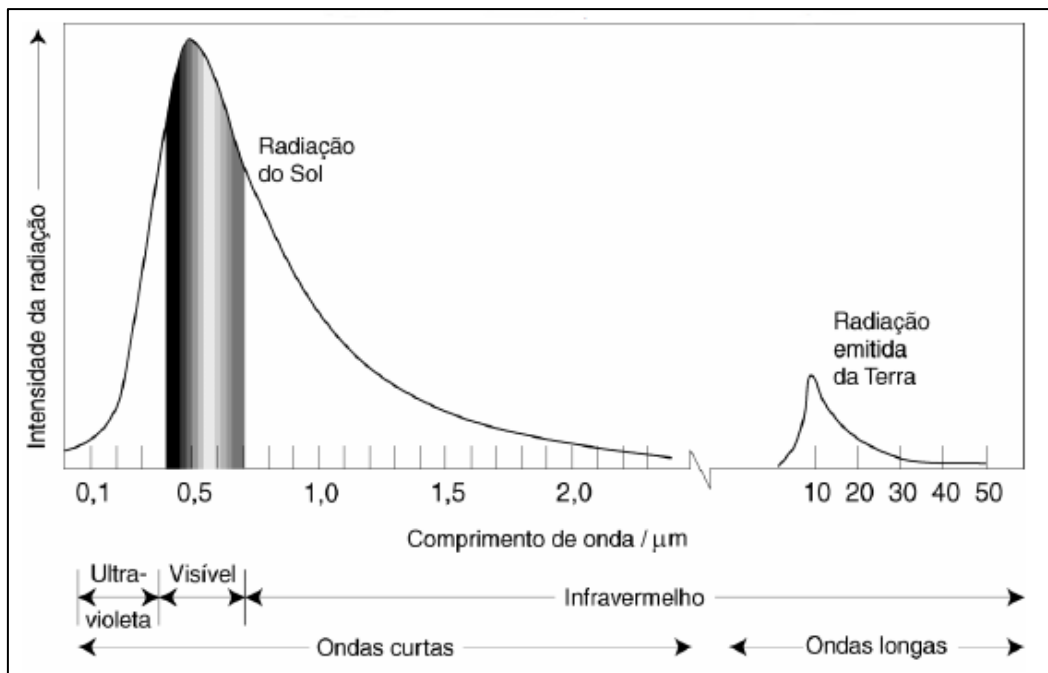


Figura 3: Comparação entre os espectros de emissão do Sol e Superfície Terrestre. Devido a sua maior temperatura, o Sol emite cerca de 160 mil vezes mais radiações que a Terra, em comprimentos de onda menores (mais energéticas). Fonte: TOLENTINO *et al.* (1998) modificado.

A composição da atmosfera seca é 78% nitrogênio e 21% oxigênio, o restante equivale aos outros gases, porém quase não tem nenhum efeito de estufa. O vapor de água juntamente com o dióxido de carbono (CO₂) são os gases mais importantes do fenômeno (IPCC, 2007). Há ainda outros gases como N₂O e CH₄ os quais também contribuem para o efeito estufa natural devido à absorção e emissão de radiação infravermelha em faixas de comprimento de onda definidas como mostra a figura 4.

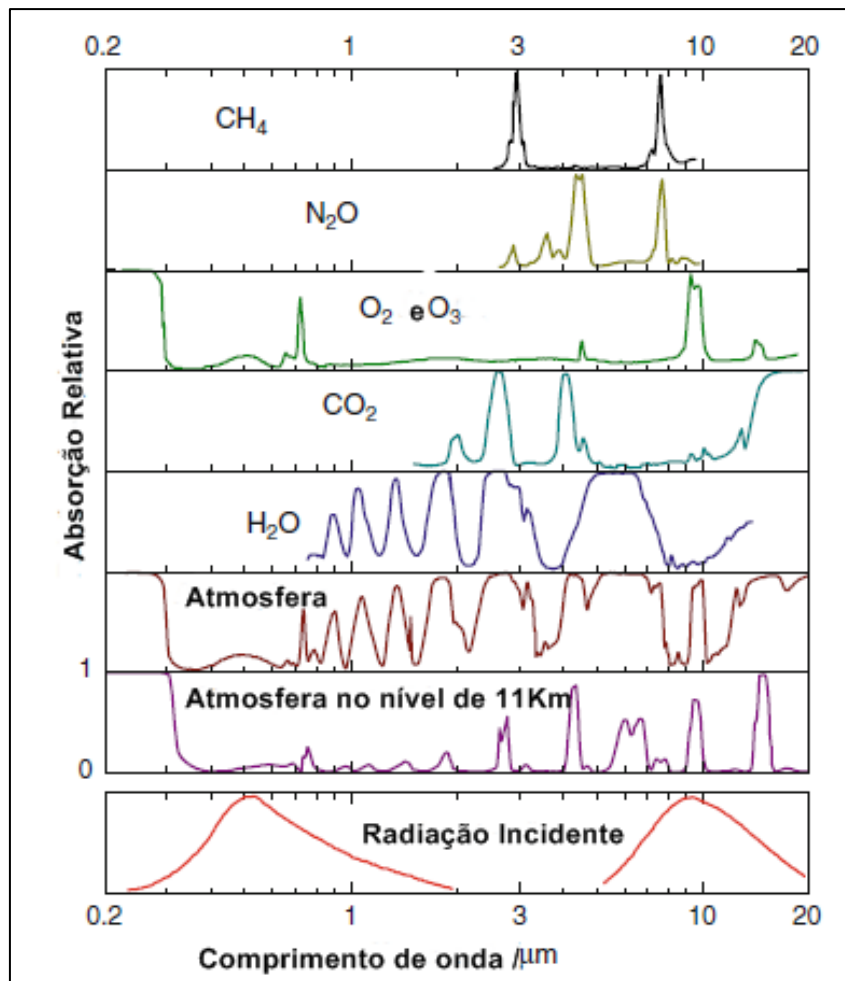


Figura 4: Bandas de absorção individuais de vários gases estufa presentes na atmosfera terrestre. Fonte: ŠESTÁK, *et al.* (2010).

Existe uma faixa de radiação emitida pela superfície terrestre que não é absorvida por nenhum gás estufa em questão a qual se encontra entre 7 e 13 μm. Esta faixa é chamada de janela espectral e está representada pela figura 5. Outra janela também ocorre na faixa correspondente ao comprimento de onda da luz visível no qual toda a radiação solar incidente é totalmente refletida de volta ao espaço sem sofrer absorção (TOLENTINO *et al.*, 1998; KIELH *et al.*, 1997).

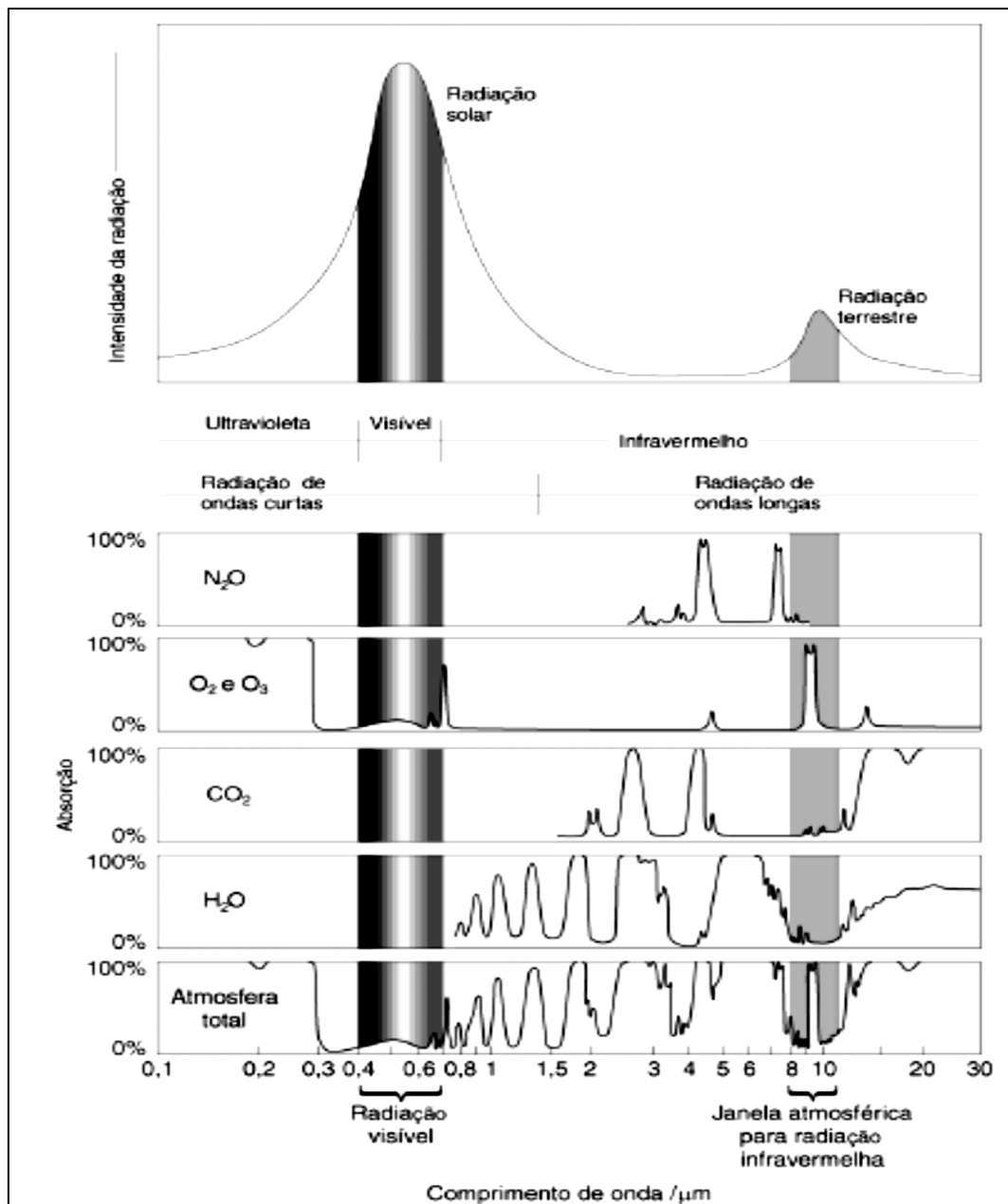


Figura 5: Absorção de alguns gases em função do comprimento de onda com destaque para a janela de absorção de 7 a 13 μm e outra de 0,3 a 1 μm . Fonte: TOLENTINO *et al.* (1998).

3.2. Forçamento Radiativo

Substâncias e processo naturais ou antrópicos podem interferir na energia térmica da Terra. O Forçamento Radiativo (RF) ou Energia Radiativa (KIELH *et al.*, 1997) é a medida da alteração do saldo de energia que entra e sai da Terra por influencia de algum fator modificador do equilíbrio natural (IPCC, 2007).

O termo "Radiativo" sugere o mecanismo de absorção e liberação de radiação infravermelha a qual está ligada diretamente à temperatura da superfície terrestre. O termo "Forçamento" indica o quão o equilíbrio térmico se afasta de seu estado natural. A unidade do RF é expressa em Watts por metro quadrado (W/m^2) (IPCC a, 2007).

Segundo o Relatório de Avaliação 4 do IPCC (IPCC a, 2007), quando um fator em estudo contribui para o aumento da energia radiativa diz-se que o seu forçamento radiativo é "positivo", pois levará a um aquecimento do sistema Terra-atmosfera. Em contrapartida, se ocorrer a diminuição do forçamento radiativo, este é caracterizado como "negativo" e seu efeito no sistema energético é de o resfriamento (SHINDELL, *et al.*, 2013). A figura 6 mostra o RF de vários componentes.

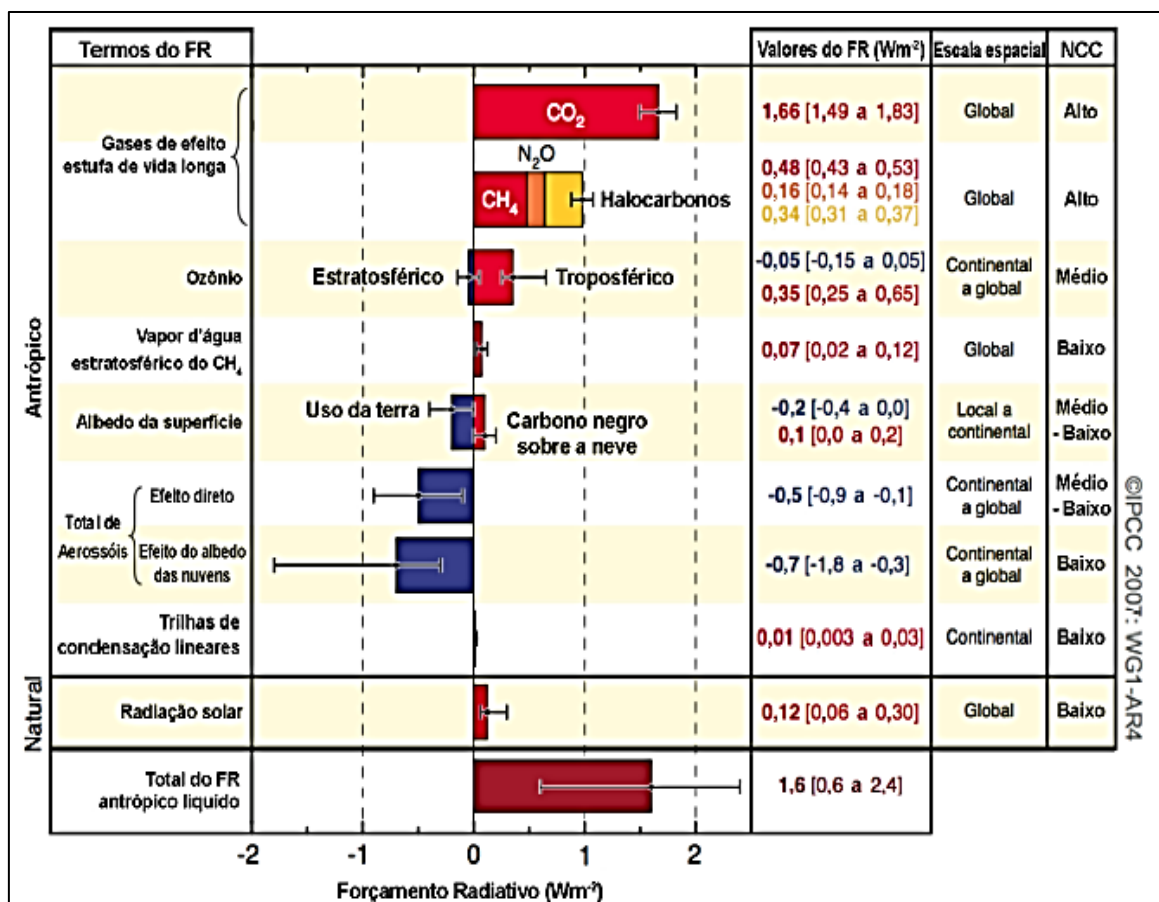


Figura 6: Componentes do forçamento radiativo. Fonte: IPCC (2007) modificado.

3.3. Gases intensificadores do efeito estufa

Ao longo dos últimos 10.000 anos as quantidades de GEE aumentaram sem precedentes. A figura 7 mostra a tendência das concentrações de dióxido de carbono metano e óxido nítrico, os principais gases estufa da atmosfera, ao longo dos anos com destaque para as emissões a partir de 1750, período que coincide com a primeira Revolução Industrial. Esses valores foram obtidos a partir de amostras atmosféricas (linhas vermelhas) análises de testemunho de gelo (diferentes cores representam diferentes estudos) (IPCC, 2007).

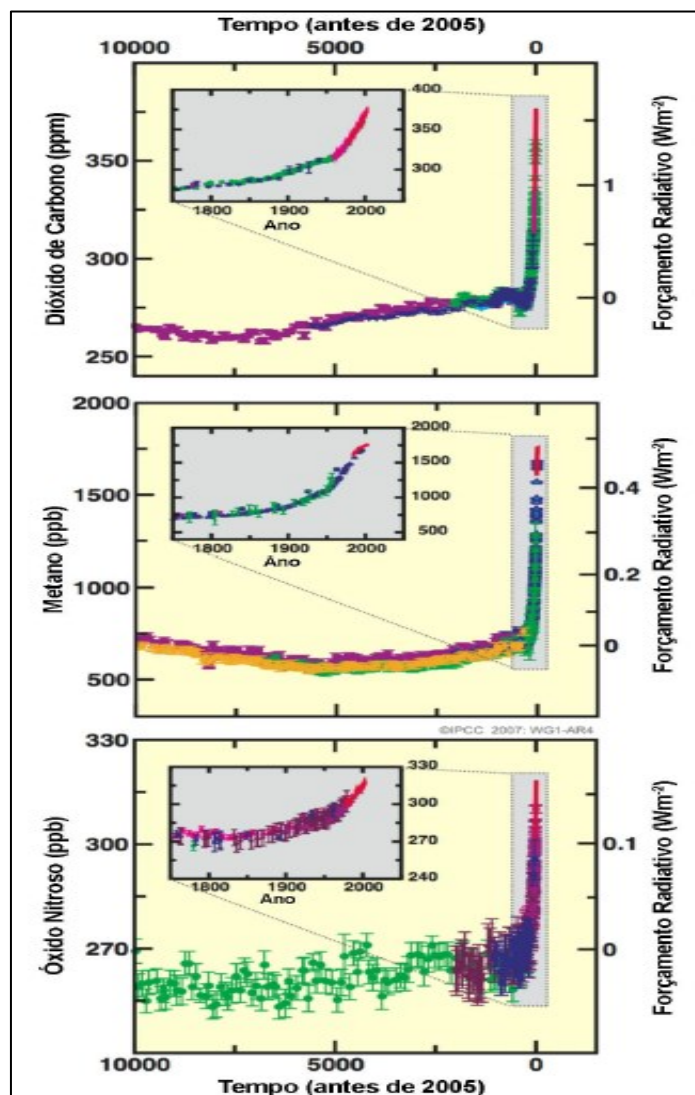


Figura 7: Concentrações de CO_2 , CH_4 e NO_2 nos últimos 10.000 anos (painéis grandes) e desde 1750 (destaque). Os respectivos forçamentos radiativos estão mostrados no eixo direito dos painéis grandes. Fonte: IPCC a (2007) modificado.

As emissões de GEE a partir de 1970 e 2004 se devem ao aumento da demanda de energia para o transporte, indústria, crescimento do de construções comerciais e residências, agricultura e setores florestais (desmatamento) de acordo com a figura 8. Alguns compostos sintéticos também podem atuar como gases estufa e são eles: aerossóis, SF6, PCF6, NF3 e os CFCs identificados como F-gases (IPCC a, 2007) (IPCC, 2012).

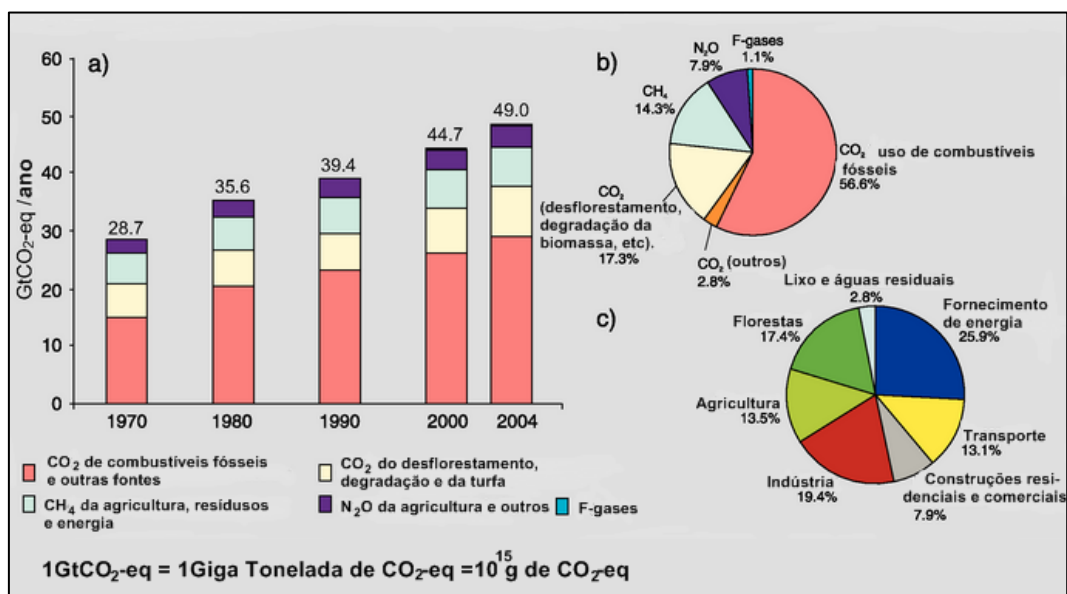


Figura 8: Emissões antropogênicas globais de Gases do Efeito Estufa – GEE; a) emissões globais de GEE antropogênicas de 1970 a 2004; b) contribuição dos diferentes GEE em termos de CO₂-eq; c) contribuição dos diferentes setores no total de GEE emitidos em 2004 em termos de CO₂-eq (em “Florestas” está incluído o desflorestamento). Fonte: (IPCC, 2012) modificado.

Em 2011 as concentrações dos principais gases estufa medidas foram 391ppm de CO₂, 1803 ppb de CH₄ e 324 ppb de N₂O. Ao comparar esses valores com níveis pré-industriais tem-se um incremento de 40%, 150% e 20% respectivamente (IPCC, 2013).

3.4. Carbono Equivalente

Nem sempre os créditos de carbono (RCE’s) são exclusivamente de dióxido de carbono. Conforme o protocolo de Kyoto estabelece, os outros gases estufa, relacionados no Anexo A, também podem ser igualmente negociados. Para isso será necessário relacionar as outras substâncias com o CO₂ de alguma maneira (GOUVEIA *et al.*, 2011).

O Potencial de Aquecimento Global - GWP foi concebido como um indicador puramente físico (TOL, et al., 2012) baseado no forçamento radiativo para comparar e quantificar os impactos climáticos relativos dos diferentes gases estufa a uma mesma escala (UNGER, 2013). Alguns autores demonstram as deduções matemáticas desenvolvidas para o cálculo do valor numérico do GWP, mas de forma simplificada, o mesmo é obtido pelo forçamento radiativo integralizado em um horizonte de tempo definido (PETERS, et al., 2011).

Os horizontes de tempo mais utilizados no cálculo do GWP são 20, 100 e 500 anos (KIRSCHBAUM, 2014), porém o protocolo de Kyoto estabelece o período de 100 anos, o chamado GWP(100) (EDWARDS et al., 2014).

O Grupo de Trabalho Ad Hoc sobre os compromissos adicionais das Partes do Anexo I do Protocolo de Kyoto em sua sexta sessão estabeleceu o controle das substâncias listadas no AR4 do IPCC com a inclusão NF₃. A versão corrigida foi publicada em 2008 em seu sítio eletrônico (UNFCCC, 2014). As substâncias se encontram de forma resumida na tabela 1.

Tabela 1: GWP das Substâncias controladas pelo Protocolo de Kyoto.

Espécies	Fórmula Química	Tempo de vida (anos)	Eficiência Radiativa (Wm ⁻² ppb ⁻¹)	Potencial de Aquecimento Global – GWP (Horizonte de tempo – anos)		
				20	100	500
Dióxido de Carbono	CO ₂	*	1,4x10 ⁻⁵	1	1	1
Metano	CH ₄	12	3,7x10 ⁻⁴	72	25	7.6
Óxido de Nitrogênio	N ₂ O	114	3,03x10 ⁻³	289	298	153
Hexafluoreto de Enxofre	SF ₆	3,200	0,52	16.300	22.800	32.600
Trifluoreto de Nitrogênio	NF ₃	740	0,21	12.300	17.200	20.700

Hidrofluor-carbonos	HFC	0,3 - 270	0,19 - 0,4	43 - 12.000	12- 14.800	3,7 - 12.200
Perfluorcar-bonos	PFC	2.600-50000	0,10-0,56	5.210-8,630	7.390-12.200	11.200-18.200

*Tempo de vida determinado pelo decaimento do Carbono. Fonte: IPCC (2012) modificado.

O GWP é muito utilizado como unidade métrica para expressar as emissões dos diversos gases estufa em função do dióxido de carbono (GWP relativo) (SMITH, *et al.*, 2013). A esta relação é denominada de Carbono Equivalente (CO₂-eq) e pode ser expressa em termos de quantidade de emissão ou concentração. (IPCC, 2007).

A emissão de Carbono Equivalente é a quantidade emitida de GEE ou mistura desses gases cujo forçamento radiativo se iguale ao FR do CO₂ em um horizonte de tempo determinado. Já a Concentração de CO₂-eq é concentração de CO₂ capaz de causar a mesma energia radiativa de um gás estufa ou uma mistura deles (IPCC, 2007).

De maneira mais simples o GWP indica o poder de aumento ou redução de efeito estufa em um determinado tempo (mais comum é o tempo de 100 anos) de uma determinada substância se comparada a mesma quantidade de massa de CO₂ nesse mesmo período de tempo. Por exemplo, de acordo com a tabela 1, o GWP para o CH₄ é de 25, isto significa que 1Kg de metano emitido durante 100 anos equivale a 25Kg de CO₂ emitidos nesse tempo.

O valor numérico do Carbono Equivalente é determinado por:

$$\text{Carbono Equivalente} = \text{GWP} \times 0,2727$$

Onde 0,2727 é a massa de moléculas de carbono presentes em 1Kg de CO₂. A tabela 2 mostra os valores de Carbono Equivalente para os GEE.

Tabela 2 :Valores de Carbono Referência para os Gases Estufa

Gás Estufa	Carbono Equivalente
Dióxido de Carbono	0,273
Metano	6,818
Óxido de Nitrogênio	81,265
Hexafluoreto de Enxofre	6218
Trifluoreto de Nitrogênio	4690
Hidrofluorcarbonos	3,272 – 4036
Perfluorcarbonos	215 – 3327

Fonte: GOUVEIA *et al.* (2011) Modificado.

O valor do Carbono Equivalente é importante para determinar uma nova unidade denominada de Crédito de Carbono, o qual é importante para o mercado de carbono. Por definição um crédito de carbono equivale à uma tonelada de dióxido de carbono ou carbono equivalente que deixou de ser emitida devido à aplicação de alguma medida mitigadora (GOUVEIA *et al.* , 2011).

Se por exemplo 1 tonelada de carbono equivalente for cotado no mercado de carbono a 1000 dólares, 1 tonelada de CO₂ poderá ser negociada a 273 dólares, o metano a 6818 dólares e da mesma maneira os outros GEEs (GOUVEIA *et al.* , 2011). Estes créditos podem gerar os chamados RCEs as quais são negociados por empresas e ou mesmo países que não emitiram a quantidade de gases estufa estabelecido (ANDRADE *et al.*, 2008).

4. Sistemas de Captura

4.1. Pré-Combustão

A captura do CO₂ ocorre a partir de um fluxo do processo que precede a queima do combustível. O objetivo deste processo é gaseificar o combustível para produção do gás de síntese (mistura de H₂ e CO). O H₂ é o combustível a ser queimado nas turbinas para geração de energia pelo ciclo

combinado da planta de gaseificação integrada, IGCC (integrated gasification combined cycle) (PLASYNSKI, *et al.*, 2009).

O gás de síntese em seguida enviado para o gaseificador, para gerar H₂ adicional e CO₂ de acordo com a equação de reação de deslocamento água-gás ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$). É nesta etapa que o CO₂ é separado (FIGUEROA, *et al.*, 2008).

A figura 9 mostra o diagrama do processo de pré-combustão

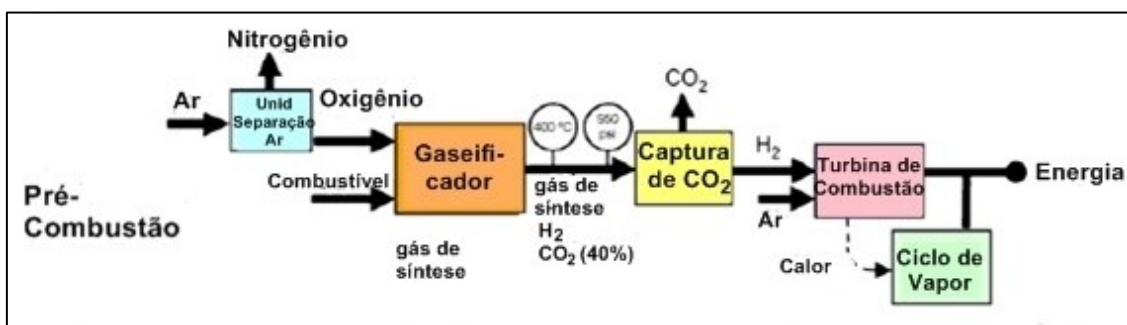


Figura 9: Diagrama do processo de pré-combustão. Fonte: FIGUEROA, *et al.* (2008) modificado.

4.2. Pós- Combustão

A captura de dióxido de carbono ocorre após a queima do combustível e é aplicável em usinas de gás e carvão para a geração de energia (SAMANTHA, *et al.*, 2012). Após a queima é gerada a corrente de exaustão dos gases a pressão atmosférica e concentração de CO₂ menor que 15% (PLASYNSKI, *et al.*, 2009).

Esta tecnologia é também designada por *end-of-pipe*, pois o sistema de captura é implantando no “fim da linha” de processamento, ou seja, a atividade industrial não sofre nenhum tipo de intervenção para se instalar a planta de captura (MARQUES, 2012).

A figura 10 representa o processo esquemático da pós combustão.

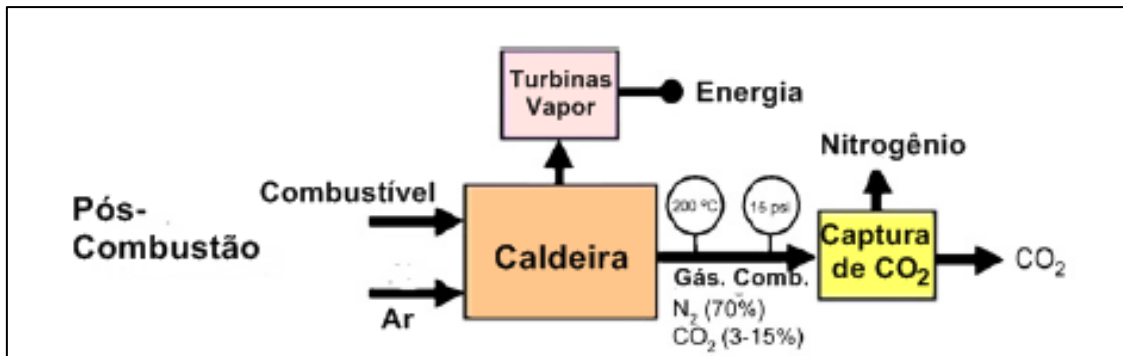


Figura 10: Diagrama de processo da pós-combustão. Fonte: FIGUEROA, et al., (2008) modificado.

4.3. Oxi-Combustão

A oxi-combustão ocorre quando o combustível é queimado sob atmosfera rica em O_2 (concentração maior que 90%). A corrente de exaustão possui alta concentração de CO_2 de alta pureza, tornando desnecessário algum processo de purificação. A captura neste caso é realizada por método de criogenia (PLASYNSKI, et al., 2009).

A figura 11 representa um diagrama da Oxi-combustão

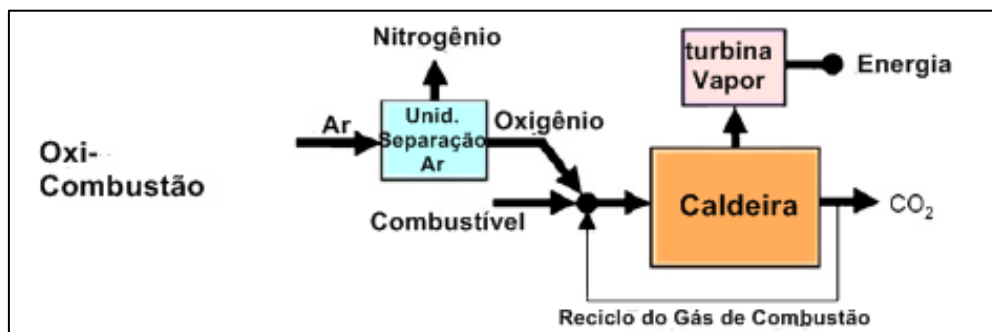


Figura 11: Diagrama de processo da oxi-combustão. Fonte: FIGUEROA, et al., (2008) modificado

4.3. Combustão Química Cíclica

A Combustão Química Cíclica (do inglês *Chemical Looping Combustion - CLC*) é uma interessante e recente opção para a captura de CO_2 , já que por natureza, esta substância se separa dos outros componentes gasosos e por isso não se consome energia e nem necessita de equipamentos de separação desses gases (BOOT-HANDFORD, et al., 2014).

O CLC é um processo de geração de energia a partir de combustíveis gasosos como mostra a figura 12. Na primeira etapa ar oxida o metal gerando o óxido metálico M_xO_y . Na segunda etapa este óxido é encaminhado junto com o combustível onde acontecerá a combustão. A corrente de exaustão contém CO_2 e água, os quais se separam quando a água é condensada (BOOT-HANDFORD, et al., 2014).

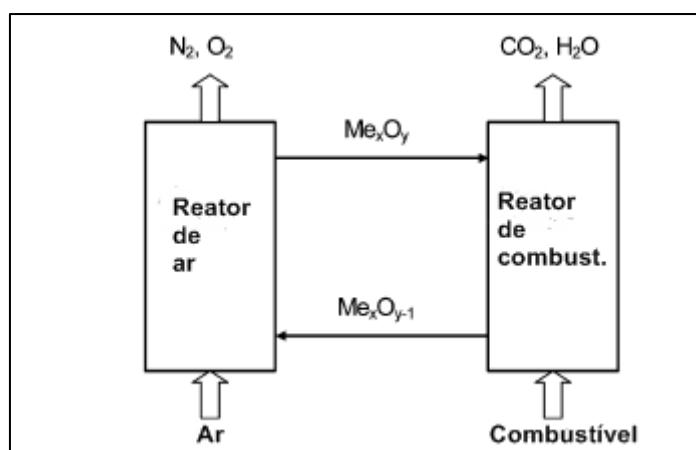


Figura 12: Funcionamento de um processo de Combustão Química Cíclica.
Fonte: BOOT-HANDFORD, et al. (2014) modificado.

5. CAPTURA DE CARBONO

As tecnologias CCS, são importantes para diminuir as emissões de gás carbônico e conseqüentemente levam a um decréscimo de sua concentração na atmosfera (JONES, 2011). Segundo Jones (2011) o processo convencional das tecnologias CCS ocorre em três etapas (figura 13): A primeira etapa é a de captura (captação e separação de CO_2); a segunda é composta pela compressão, canalização e transporte e a terceira é o armazenamento ou sequestro (acondicionamento do gás capturado em determinado local).

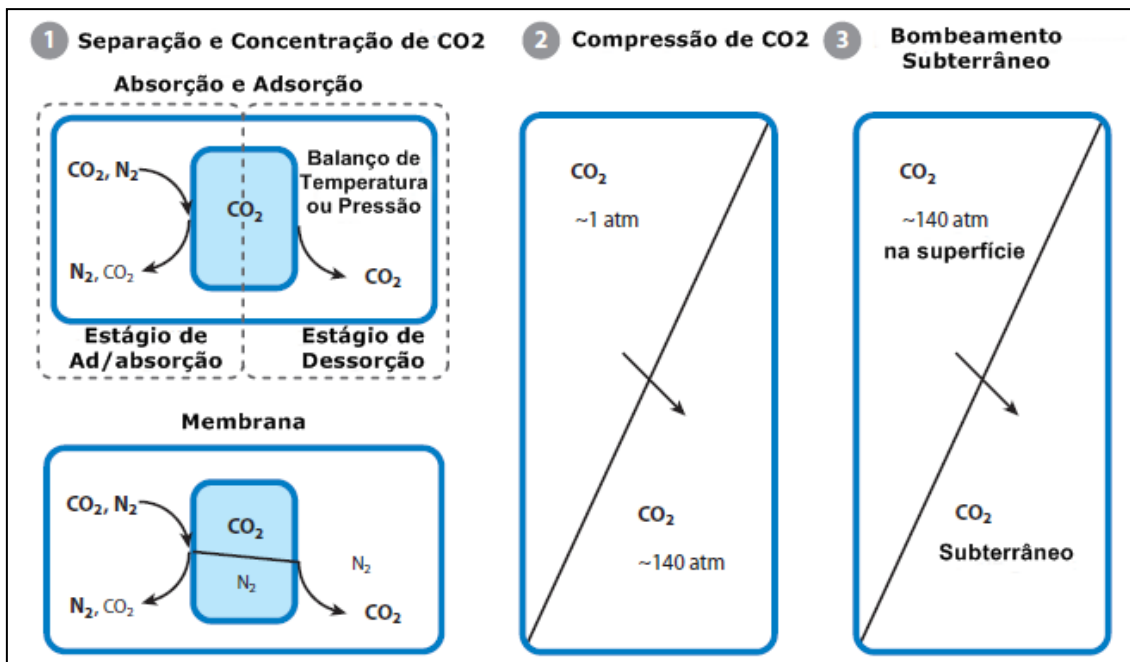


Figura 13: Etapas da tecnologia de Captura e Armazenamento de Carbono. Etapa 1 é a separação e purificação do CO₂, por diversos métodos. Etapa 2 é a compressão do CO₂ e para transportar. Etapa 3 é a injeção em reservatórios profundo para o armazenamento. Fonte: JONES (2011) modificado.

O desafio da Química Tecnológica é desenvolver metodologias mais atrativas do ponto de vista econômico principalmente para a primeira etapa da tecnologia CCS a qual engloba aproximadamente 75% do custo total, segundo Jones (2011). Assim com a captura, há diversas formas de sequestro de carbono que também serão abordadas nesta revisão.

5.1. Absorção Química

Absorção química é uma técnica que utiliza solventes e soluções capazes de reagirem de forma seletiva e reversivelmente com uma determinada substância de uma mistura gasosa, separando-a da corrente de exaustão. O processo industrial é cíclico e envolve duas operações unitárias, sendo a primeira a absorção e a segunda a dessorção ou recuperação do solvente (SALAZAR, et al., 2013).

Em engenharia denomina-se 'pobre' o líquido com baixa fração molar do componente gasoso absorvido, no caso o solvente do topo da coluna, e 'rico' o líquido com alta fração molar da mesma substância (solvente do fundo da coluna). A coluna de absorção (*absorber*) é construída de forma que o líquido (solvente) flui a partir do topo em contra-corrente com um

fluxo de gás, do qual se quer extrair o componente gasoso, fluindo a partir do fundo. (MCDOWELL, *et al.*, 2010). Figura 14.

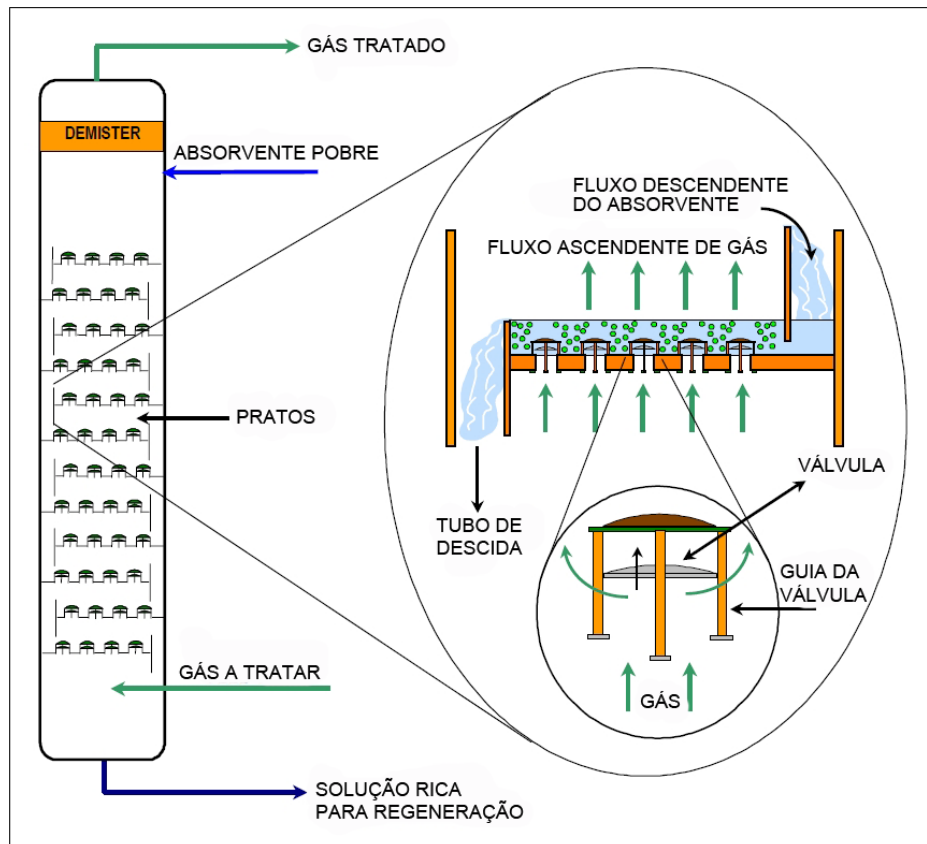


Figura 14: Esquema de funcionamento de captura de gás em coluna de absorção. Fonte: MARQUES (2012) modificado.

A etapa de dessorção é realizada com o solvente rico do componente de interesse (neste caso o CO_2) encaminhado para a parte mais alta de outra coluna específica o dessorvedor (*desorber ou stripper*). No fundo desta tem-se um re-ebulidor e no topo um condensador (SALAZAR, *et al.*, 2013).

A função do re-ebulidor é aquecer o fluido, a altas temperaturas para promover a quebra das ligações químicas feitas na etapa de absorção e a geração de uma corrente de vapor de arraste. No condensador o solvente é regenerado e o CO_2 é captado. O solvente recuperado (pobre em CO_2) é bombeado para a coluna do absorvedor e reutilizado (SALAZAR, *et al.*, 2013). A figura 15 mostra detalhadamente como funciona a captura de CO_2 em coluna de absorção.

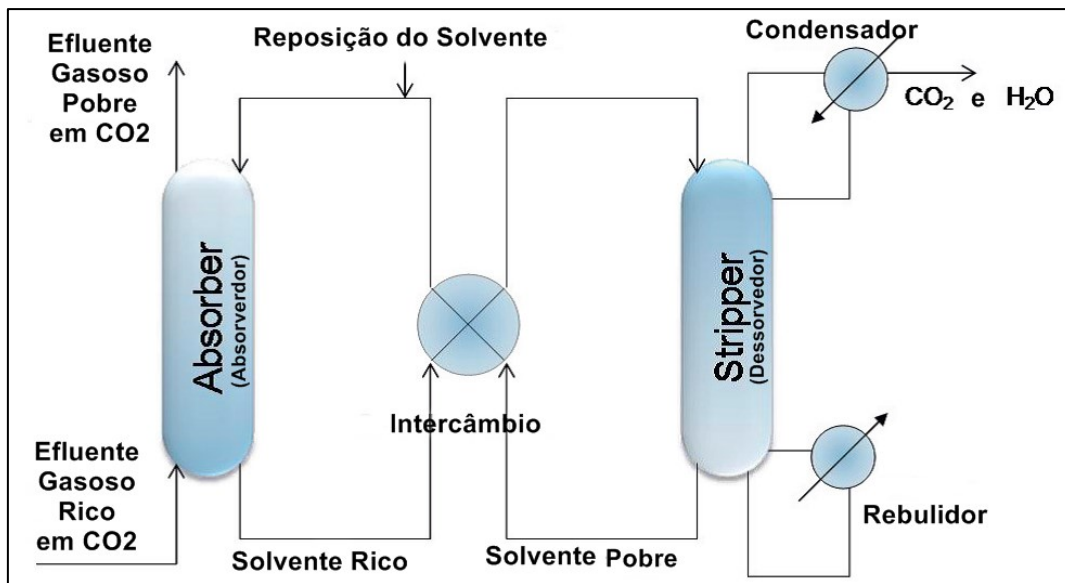


Figura 15: Tecnologia de captura com uso de solventes. Fonte: SALAZAR, *et al.*, (2013) modificado.

A absorção química é uma técnica de captura muito promissora. A alta eficiência e seletividade da tecnologia e a adaptação da planta de captura às indústrias existentes é um dos atrativos. A unidade de captura é implantada no fim dos processos industriais já existentes (*end-of-pipe*) de forma semelhante a aquelas unidades de separação de dióxido de enxofre (SO₂) nos efluentes gasosos. Outra grande vantagem é a possibilidade de ajuste do nível de captura de CO₂ por meio da seleção de solventes apropriados (SALAZAR, *et al.*, 2013; MCDOWELL, *et al.*, 2010; BOOT-HANDFORD, *et al.*, 2014).

A principal desvantagem da tecnologia é o grande gasto de energia na etapa de aquecimento para a regeneração de solvente e que segundo WANG, *et al.* (2013) equivale a mais da metade do custo total para o funcionamento da unidade de captura (SALAZAR, *et al.*, 2013; WANG, *et al.*, 2013).

Diversos tipos de substâncias químicas podem ser utilizados como solventes na absorção química. Os mais comuns são os compostos orgânicos (em especial as aminas), inorgânicos (amônia e álcalis) e líquidos iônicos. Estudos de modelagem molecular computacional são propostos para o desenvolvimento de novas aminas com potencial de absorção química para a captura de CO₂, já que estas são os solventes mais utilizados. (SALAZAR, *et al.*, 2013)

5.1.1. Aminas

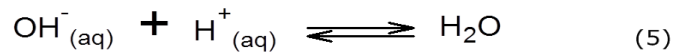
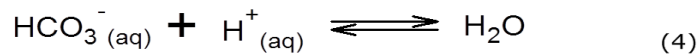
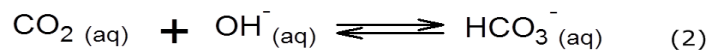
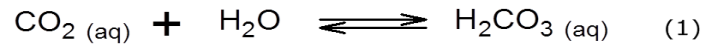
O processo de captura consiste em fazer passar um fluxo de gás rico em dióxido de carbono em uma solução de amina para formar sais solúveis em água. Soluções aquosas de aminas são as mais empregadas já que o mecanismo químico destas reações são muito bem conhecidos. A versatilidade química destes solventes tornou possível a captura de CO₂ em escala industrial (MCDOWELL, *et al.*, 2010).

Geralmente a quantidade de CO₂ em efluentes gasosos está em torno de 45% em volume (GAUR, *et al.*, 2009) e com a técnica de absorção química por aminas (metanolamina) é possível capturar 75 a 95% deste gás na exaustão produzindo uma corrente de alta pureza (>99%) de CO₂ (RUBIN *et al.*, 2002).

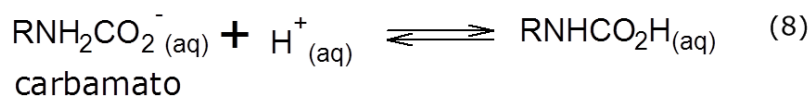
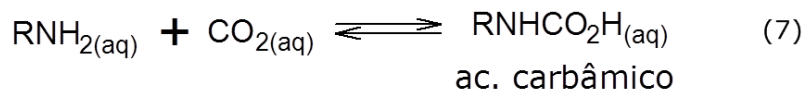
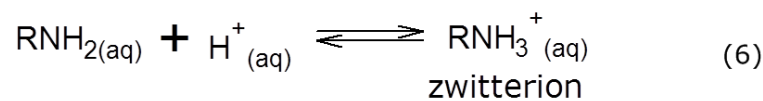
As aminas mais utilizadas são alcanoalminas sendo a mais importante a monoetanolamina – MEA. De forma alternativa pode-se recorrer às aquelas com impedimento estérico como aminas secundárias (2-amino-2-metil-1-propanol – AMP) e aminas terciárias (dietanolaminas – DEA, metildietanolamina - MDEA). e também cíclicas (CONWAY, *et al.*, 2012; MCDOWELL, *et al.*, 2010).

5.1.1.1. Aminas primárias, secundárias

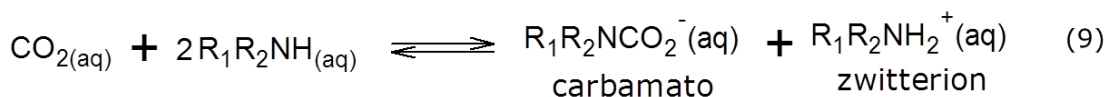
As aminas primárias e secundárias são as mais empregadas na captura devido aos mecanismos com o CO₂ serem já bem elucidados. Inicialmente em meio aquoso o CO₂ passa por diversas reações com a água e hidróxido para então reagir com as aminas como mostrado nas equações químicas de 1 a 5 (CONWAY, *et al.*, 2011; CONWAY, *et al.*, 2013).



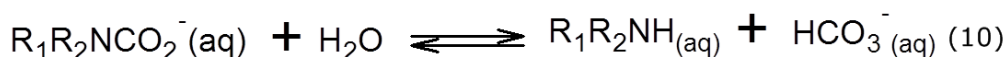
Além do equilíbrio iônico típico das soluções de aminas, a principal reação entre aminas primárias ou secundárias e CO_2 é aquela que envolve a formação de carbamato e o zwitterion seguida da desprotonação desta espécie catalisada por uma base. Essas reações são apresentadas a seguir (MCDOWELL, et al., 2010). (CONWAY, et al., 2012; CONWAY, et al., 2011; CONWAY, et al., 2013)



A equação 9 mostra a reação do CO_2 com uma amina secundária.



Destacam-se outras reações importantes para o processo global que mostram a reversão do carbamato em bicarbonato por hidrólise (10) e formação de bicarbonato (11).

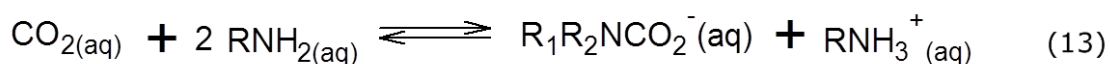
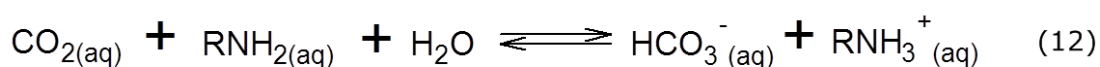


Grandes concentrações de CO₂ em fase líquida é um fator importante na segunda reação com o uso de aminas sem impedimento estérico. Se a amina empregada for estereamente impedida, como a AMP, a reação é favorecida no sentido de formação do bicarbonato (equação 10). Isso ocorre pela baixa estabilidade do carbamato devido à presença do grupo metil. Este tipo de reagente eleva a razão mol CO₂/mol amina (MCDOWELL, et al., 2010).

A captura de CO₂ por pelo mecanismo de formação de carbamato é mais rápida do que a água/hidróxido. Se o tempo de processamento é menor as dimensões da coluna de absorção e dessorção podem ser reduzidas gerando assim uma diminuição dos custos da absorção química. Existem ainda outros fatores que são levados em conta no projeto dos absorvedores, porém a velocidade de reação é sim um dos parâmetros mais importantes (XIANG, et al., 2012; CONWAY, et al., 2013).

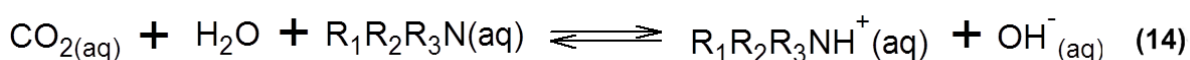
A constante de protonação é um dos parâmetros que relaciona a estabilidade cinética do carbamato com o pH e é muito importante no momento de decisão da melhor amina para a captura. No entanto como apenas poucas substâncias possuem esses valores de constante catalogados, utiliza-se a temperatura e o pH de absorção e dessorção no estudo das aminas (CONWAY, et al., 2011) (CONWAY, et al., 2013).

As desvantagens das aminas primárias e secundárias são a razão estequiométrica da reação com o CO₂ por formação de carbamato ser 2:1 já que uma amina é envolvida na formação do ácido carbâmico e a segunda absorve o próton liberado (eqs 12 e 13) (CONWAY, et al., 2013).



5.1.1.2. Aminas terciárias

Já para as soluções aquosas de aminas terciárias, como MDEA, o CO₂ é absorvido de forma indireta. Não há a formação da espécie carbamato, neste caso a amina se comporta como um catalisador alcalino ao receber o próton, proveniente do ácido carbônico formado CO₂ e H₂O, e gerar o bicarbonato (CONWAY, et al., 2012; MCDOWELL, et al., 2010).



A captura de CO₂ por este tipo de aminas é favorecida com o aumento de pH a valores maiores que 8,5 no qual a protonação de CO₂ se torna mais rápida. Por não formar carbamato a razão para reação CO₂/amina é de 1:1 como mostra a equação (CONWAY, et al., 2012).

As vantagens de se usar aminas terciárias é que a energia de regeneração é mais baixa e conseqüentemente os custos da etapa de dessorção são também menores (CONWAY, et al., 2013).

5.1.1.3. Desvantagem do uso de aminas para absorção química.

Apesar da cinética de reação de soluções aquosas MEA na absorção de CO₂ a desvantagem se dá pela degradação térmica e oxidativa da amina, equilíbrio e propriedades termodinâmicas reduzirem a aplicação industrial de MEA (SAMANTHA, et al., 2012).

As espécies impedidas estereamente também têm as suas limitações. Aminas secundárias possuem propriedades termodinâmicas e de equilíbrio favoráveis, porém apresentam baixas cinéticas devido à hidratação. Já as aminas terciárias por não formarem carbamato têm taxas de absorção mais baixas (CONWAY, et al., 2012).

Outras limitações para a técnica de absorção química por aminas são a alta energia consumida recuperação dos solventes, corrosão dos equipamentos. As aminas também podem reagir com SO₂ e NO₂ presentes na corrente de exaustão e produzirem sais termodinamicamente estáveis comprometendo

a eficiência da captura de CO₂. (SANTOS *et al.*, 2014; RUBIN *et al.*, 2002).

5.1.1.4. *Novas aminas*

Alguns grupos de pesquisas industriais têm trabalhado no intuito de desenvolverem seus próprios agentes químicos para potencializar a absorção de CO₂ e menor consumo de energia. O KS-1TM, KS-2 ou K-S3 patenteados pela Mitsubishi Heavy Industries Ltd (MHI) em colaboração com Kansai Electric Power Co., Inc. (KEPCO). e as soluções de piperazina em conjunto com as outras aminas (DERKS, *et al.*, 2006; BOOTHANDFORD, *et al.*, 2014) são um exemplo dessa nova geração de solventes. Trata-se de aminas estereamente impedidas, porém com energias de regeneração menores que a MEA (KAMIJO, *et al.*, 2013; MANGALAPALLY, *et al.*, 2009).

As reações de aminas cíclicas com o CO₂ têm sido estudadas como solventes alternativos a algumas aminas mais utilizadas, já que em vários estudos elas têm mostrado cinética superior a MEA, embora ainda o mecanismo não seja de todo compreendido (CONWAY, *et al.*, 2012).

Outros autores também apontam para o uso de sais solúveis de aminas diversos para promoverem a captura (XIANG, *et al.*, 2012) e de enzimas associadas com as aminas para potencializar a interação amina/CO₂ (ORES, *et al.*, 2012; RUSSO, *et al.*, 2013). Todavia, essas alternativas ainda necessitam de estudos mais pronunciados para a aplicação industrial (ORES, *et al.*, 2012; XIANG, *et al.*, 2012).

5.1.2. **Amônia**

A amônia vem se mostrando como um solvente alternativo às aminas na absorção química de poluentes gasosos nas usinas de produção de energia partir da combustão do carvão (MCDOWELL, *et al.*, 2010). As vantagens são muitas: não degrada como as aminas durante o processo de captura devido a presença de outros poluentes (SO_x, NO_x, O₂ e até mesmo CO₂) (MCDOWELL, *et al.*, 2010), alta capacidade de absorção de CO₂ e a menor energia requerida na etapa de recuperação do solvente e o baixo custo de

aquisição da amônia em relação ao MEA (principal solvente) (DAVE, *et al.*, 2009; CIFERNO, *et al.*, 2005).

Segundo Ciferno, *et al.* (2005) a absorção química com amônia é interessante, pois constitui um sistema de captura multi-poluentes, ou seja é capaz de capturar outros gases como SO_x, NO_x, mercúrio (espécies não gasosas) e CO₂, produzindo sólidos de interesse industrial dependendo da composição dos efluentes gasosos.

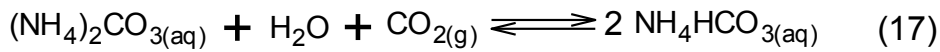
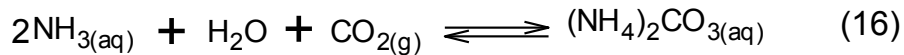
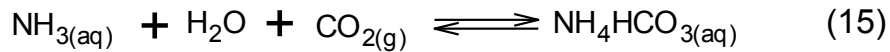
A reação entre CO₂ e amônia pode ser realizada de duas maneiras: soluções aquosas ou em sistema a seco (fase gasosa) (BARZAGLI, *et al.*, 2011). No sistema seco a captura ocorre em temperatura ambiente e pressão atmosférica produzindo o carbamato de amônio sólido. Os problemas deste sistema são a grande perda de NH₃ devido a baixa velocidade de reação, separação sólido produzido do sistema e remoção do CO₂ dificultada (LI, *et al.*, 2003) apud (BARZAGLI, *et al.*, 2011).

A captura de CO₂ com solução de amônia denominada de CAP (do inglês *Chilled Ammonia Process*) é a mais indicada para realizar a CCS. O CAP é um processo reversível no qual a reação entre a amônia e o CO₂ forma o bicarbonato de amônio. Posteriormente esse bicarbonato é aquecido para expulsar o CO₂ e recuperar o solvente que será reutilizado na etapa absorção (KOZAK, *et al.*, 2009).

Absorção química empregando amônia em fase aquosa por ser realizada em condições mais amenas necessita de um sistema de arrefecimento dos gases de exaustão, que saem a temperaturas muito altas, e do retorno da fase pobre à coluna de absorção utilizando substâncias refrigerantes (DAVE, *et al.*, 2009).

5.1.2.1. Reação

As reações entre o CO₂ e amônia aquosa, sem o emprego de outros solventes, estão descritas de maneira simplificada pelas equações 15, 16, 17.



De maneira geral concentrações de amônia de até 16% alcançam uma remoção de CO₂ de até 99% dependendo do tipo de processo (QING, *et al.*, 2011). Outras variáveis de controle são o fluxo de entrada da solução absorvente e da corrente de gás a ser tratada, a temperatura de absorção (máximo até 40°C) e dessorção (geralmente de 120°C) (DAVE, *et al.*, 2009). A pressão no sistema varia de processo para processo, contudo também é um fator que determina a eficiência de captura (CIFERNO, *et al.*, 2005).

5.1.2.2. Novas propostas

Diversos autores tem propostos sistema mistos de solventes juntamente com amônia que geram co-produtos como ureia, amino carbamato de amônio, nitrato de amônio, sulfato de amônio dentre outros. Nestes casos além do absorvedor e dessorvedor é necessário mais uma etapa para a separação dos sólidos produzidos do CO₂ e dos solventes para que o sistema seja cíclico (BARZAGLI, *et al.*, 2011) (CIFERNO, *et al.*, 2005). (DAVE, *et al.*, 2009)

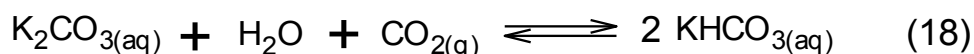
Um dos maiores problemas do uso de amônia é a perda por evaporação do solvente em todas etapas do processo, principalmente na etapa de recuperação. Tem-se proposto então um sistema de resfriamento de mais complexo como torres de arrefecimento ou refrigeradores no sentido de minimizar essas perdas de amônia, reduzir o volume dos gases enviados para a coluna de absorção, condensação da água utilizada no sistema e captar emissões residuais (KOZAK, *et al.*, 2009).

Apesar de a amônia ser vantajosa economicamente no sentido de baixo custo de aquisição e a demanda de energia de absorção e recuperação do solvente bem menor que o uso de MEA, esse sistema de resfriamento pode

comprometer essa economia energética. Logo se deve realizar um minucioso estudo levando-se em conta todos esses fatores pra se chegar a condições de operação viáveis (KOZAK, *et al.*, 2009; DAVE, *et al.*, 2009), pois como foi dito anteriormente, 75% da demanda de energia da CCS se concentra apenas na etapa de captura (JONES, 2011).

5.1.3. Carbonato de Potássio

O carbonato de potássio K_2CO_3 aquoso é um solvente alcalino adequado para a captura de CO_2 nos processos industriais de elevada concentração de CO_2 e pressão total do sistema, como nos processos de IGCC (NORD, *et al.*, 2009). O processo consiste basicamente em reagir carbonato com o CO_2 para formar o bicarbonato que com o aumento de temperatura libera esse gás na etapa de dessorção obtendo-se novamente o carbonato de potássio. A equação 18 mostra esta reação (PLASYNSKI, *et al.*, 2009).



A solução de K_2CO_3 tem a vantagem de apresentarem menor energia gasta na etapa de regeneração. No entanto a reação acima é lenta e taxa de absorção de CO_2 é baixa em relação às aminas (CULLINANE *et al.*, 2004).

As limitações do K_2CO_3 podem ser contornadas adicionando soluções aquosas de outros solventes. Essas associações aumentam a taxa de absorção sem aumentar os gastos energéticos na recuperação dos solventes. Os solventes mais comumente associados com o carbonato de potássio para a captura de CO_2 são as aminas e a piperizina (CULLINANE *et al.*, 2004). Segundo (PLASYNSKI, *et al.*, 2009) essa mistura apresenta um incremento na velocidade de absorção de 10-30% ao comparado à solução 30% de MEA.

5.1.4. Líquidos Iônicos

Além de seletividade ao CO_2 em relação aos outros componentes da mistura gasosa, um solvente ideal para a absorção química deve apresentar as

características de absorção rápida, estabilidade térmica, baixa volatilidade, baixa viscosidade, baixa capacidade calorífica (GURKAN, *et al.*, 2010). Por mais que sejam largamente empregados, as aminas amônia e K_2CO_3 possuem diversos problemas durante o processo (BATES, *et al.*, 2002).

Os líquidos iônicos (IL) são a nova aposta como solventes para a absorção química. Eles são termicamente estáveis, apresentam baixa volatilidade, não são inflamáveis, possuem baixa pressão de vapor, exigem menor energia de regeneração exigida, e de fácil recuperação (BOOT-HANDFORD, *et al.*, 2014). Essas substâncias são na verdade líquidos constituídos integralmente por íons com ponto de fusão abaixo de $100^\circ C$ (MCDOWELL, *et al.*, 2010). Devido à forte atração Coulombiana entre os íons desses líquidos a pressão de vapor da mistura se torna muito baixa e a estabilidade térmica é aumentada consideravelmente (decomposição $>300^\circ C$) (BATES, *et al.*, 2002).

O fator volatilidade é um quesito muito importante para o ambiente industrial; Substâncias pouco voláteis como os ILs proporcionam mais segurança aos trabalhadores, menores gastos com o controle da qualidade do ar e ainda não serem inflamáveis à temperatura ambiente ou superiores (MCDOWELL, *et al.*, 2010). Por serem compostos iônicos de menor ponto de fusão e ainda líquidos, os ILs são também denominados de 'sólidos líquidos' (BATES, *et al.*, 2002).

5.1.4.1. Separação

A aplicabilidade dos ILs na CCS se dá pela reação seletiva com o CO_2 de forma semelhante às aminas (BATES, *et al.*, 2002). Porém no caso de presença de hidrocarbonetos nos gases e exaustão, estes tem considerável afinidade com o absorvente podendo comprometer a captura do dióxido de carbono (BRENNECKE *et al.*, 2010).

Umidade também é outro limitante do uso de ILs. Esta característica é uma grande vantagem dos ILs em relação às aminas, pois a umidade aumenta a energia requerida para evaporar a água residual na etapa de dessorção. Quanto menor for a quantidade de água a ser removida, menor a energia gasta para separar o CO_2 e recuperar o solvente. A tapa de desumidificação

dos gases antes que os mesmos entrem na coluna de absorção é recomendável. Por não necessitarem de meio aquoso os IL são considerados reagentes verdes ("Green" Chemicals) (BRENNECKE *et al.*, 2010).

5.1.4.1. Classificação dos líquidos iônicos

a) Líquidos Iônicos de Baixas Temperaturas

São líquidos iônicos que possuem pressão de vapor ultrabaixas e são miscíveis em água. São bons solventes para o CO₂ e parcialmente N₂. Quatro classes de cátions podem ser utilizadas no preparo: fosfônio, amônio, piridínio, imidazólico. (JONES, 2011).

b) Líquidos Iônicos Específicos

Líquidos iônicos que possuem grupos funcionais que cujo mecanismo de reação se assemelha à absorção química em soluções aquosas. As classes mais de líquidos iônicos Específicos são LI Fluorados, LI de aminas funcionalizadas, LI aminoácidos (AAIL), IL de polímeros (poli(LI)) , LI carbonatados, LI próticos, LI suportado em membranas (BOOT-HANDFORD, *et al.*, 2014).

No caso do LI funcionalizado com aminas, a captura de CO₂ se dá pela formação de carbamato desses grupos, mecanismo muito semelhante às soluções de aminas (BATES, *et al.*, 2002).

5.2. Absorção Física

A absorção física é a separação de um determinado componente de uma mistura gasosa com uso de solventes, porém não envolvendo nenhuma reação química. Neste caso a substância utilizada como absorvente possui características termodinâmicas de forma que a interação ocorra preferencialmente com CO₂, em detrimento de outros componentes da mistura (EBNER *et al.*, 2009).

A absorção do CO₂ ocorre por propriedades físicas como pressão parcial, fluxo e temperatura. O processo de captura envolve algumas etapas. A primeira é a absorção e separação do dióxido de carbono. As etapas

posteriores envolvem a do CO_2 pela redução da pressão de vapor e diminuição da solubilidade do gás, e por último a pressurização do solvente enviando-o novamente à coluna de absorção (SCHOLES, et al., 2013).

Um dos problemas deste tipo de separação é a solubilidade de H_2 , CO e N_2 pela pressão, pois na etapa de regeneração acabam sendo lançados juntamente com o CO_2 . Como alternativa o gás recuperado contendo H_2 e CO_2 no primeiro estágio é reenviado ao absorvedor. Por diferença de pressão, o CO_2 é separado dos outros componentes e encaminhado para o segundo estágio flash no qual é recuperado (SCHOLES, et al., 2013). A figura 16 mostra como a absorção física é realizada pelo processo Rectisol.

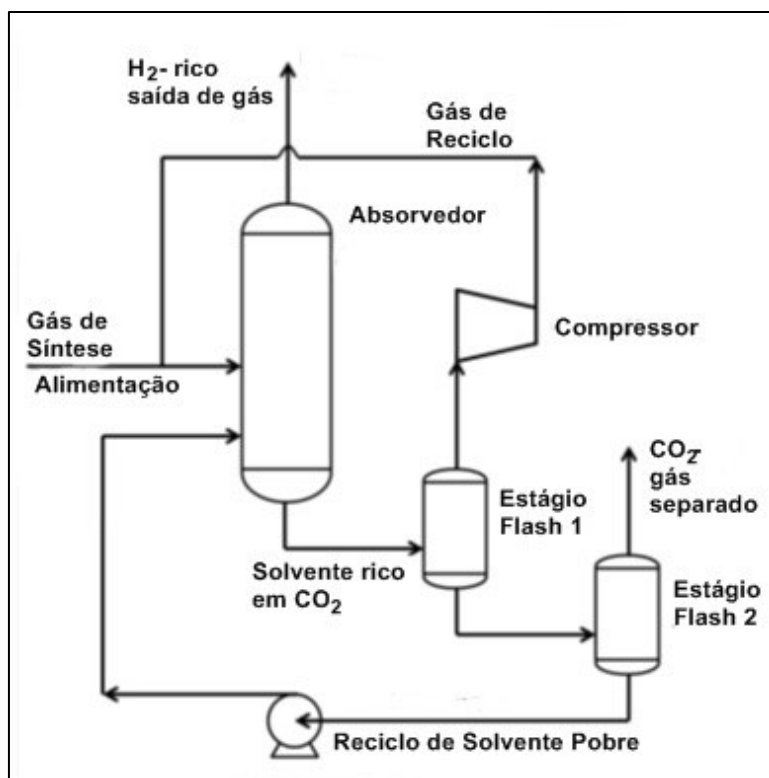


Figura 16: Processo Rectisol de absorção física. Fonte: SCHOLES, et al. (2013) modificado.

A absorção física é recomendada em processos onde a pressão parcial do CO_2 é superior a 10bar e a absorção química nos processos com pressão parcial inferior a esse valor. A figura 17 mostra a capacidade de absorção desses dois tipos de solventes em relação à pressão parcial do gás (MARQUES, 2012).

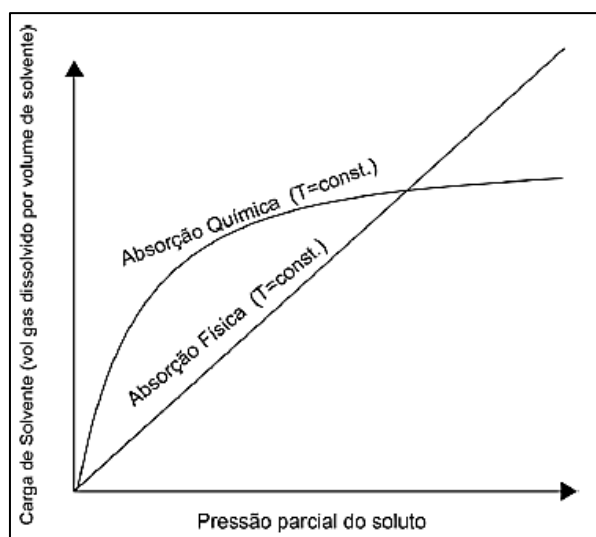


Figura 17: Curva de saturação do solvente físico e químico em função da pressão parcial do gás. Fonte: MARQUES (2012) modificado.

Os solventes empregados na adsorção física são predominantemente bases de Lewis fracas. No processo Seloxol o dimetil éter de propileno glicol (DMPEG) é o solvente físico, a n-metil-2-pirrolidona (NMP) é empregada no processo Purisol e por último o metanol processo Rectisol (KOHL *et al.*, 1997). A escolha do melhor solvente depende da capacidade de solubilização que cada um apresenta em função da temperatura. O ideal é obterem-se maiores pressões parciais do gás em temperaturas mais inferiores (FIGUEROA, *et al.*, 2008).

Processo físico de captura apresenta vantagens como resistência a degradação, separação quase total do dióxido de carbono dos efluentes gasosos (SCHOLES, *et al.*, 2013) e baixa energia de regeneração em relação aos solventes químicos. A maior eficiência de captura desses solventes ocorre a temperaturas mais baixas, o que demanda gasto de energia extra para o resfriamento do sistema (FIGUEROA, *et al.*, 2008).

A pureza da corrente de CO₂ é um fator limitante para a técnica. A grande maioria dos solventes físicos é na verdade direcionada para obtenção preferencial de H₂ e CO (gases de síntese) o CO₂ neste caso é o interferente a ser separado e por isso não há a preocupação com teor desse fluxo. No entanto, a tecnologia CCS exige que dióxido de carbono apresente pureza acima de 95% para ser armazenado (IPCC, 2005), logo a absorção física deve ser aprimorada a fim de se obter CO₂ com alto grau de pureza (SCHOLES, *et al.*, 2013).

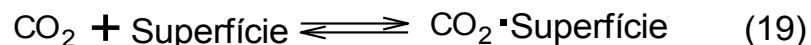
5.3. Adsorção

Adsorção, de maneira simplificada, é o processo de remoção de componentes de uma mistura (líquida ou gasosa) por adesão a substratos sólidos. Posteriormente, ambos (componente e substrato) são separados por métodos diversos (MARQUES, 2012). Alguns adsorventes são capazes de promover a separação do CO₂ nos processos industriais e por isso podem ser enquadrados nas tecnologias de mitigação de CO₂ atmosférico, (IPCC, 2005). Adsorção pode ser classificada em duas categorias: Adsorção Física e Adsorção Química (MARQUES, 2012).

5.3.1. Adsorção Física

Neste processo a adsorção e dessorção ocorrem pela variação da pressão no sistema conhecido como PSA do inglês (*Pressure Swing Adsorption*) (figura 18) (MARQUES, 2012). A mistura gasosa é injetada, sob pressão, em um leito contendo o adsorvente de alta superfície de contato cuja morfologia seja capaz de aprisionar em seu interior as moléculas do gás de interesse e deixando passar os demais. Após a captura, o sistema é despressurizado provocando a dessorção do gás e regenerando o material sólido para novos ciclos (NEVES *et al.*, 2005).

A equação 19 mostra como ocorre a separação do CO₂ por adsorção física.



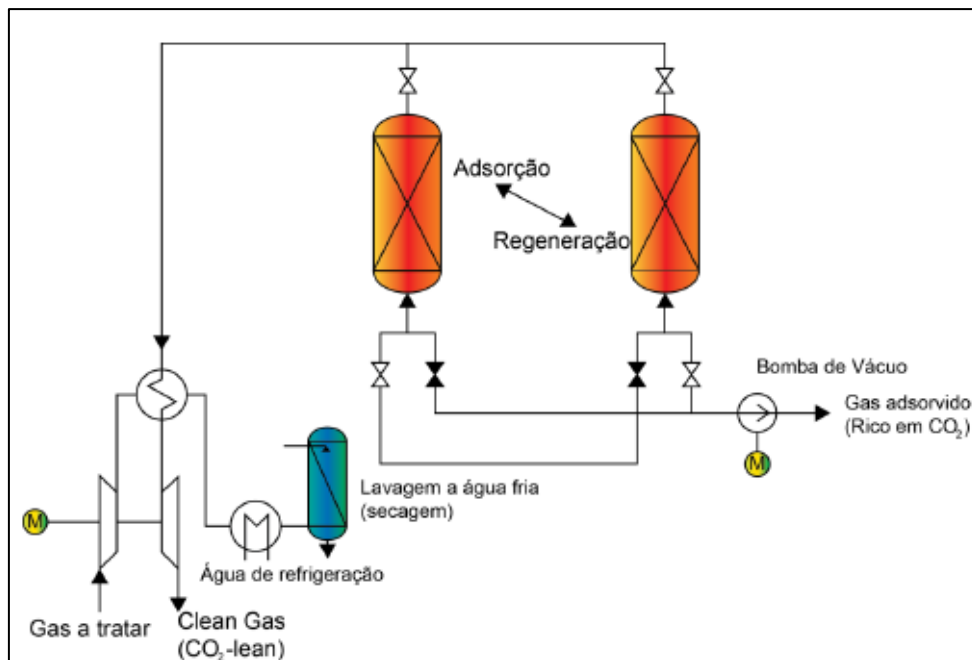


Figura 18: Diagrama da adsorção pelo método PSA. Fonte: MARQUES (2012) modificado.

Os substratos sólidos, também chamados de adsorventes, sorventes ou ainda fisiosorventes, mais comuns são as zeólitas, as estruturas organometálicas denominadas de MOF (do inglês *Metal Organics Frameworks*) e materiais de carbono poroso (JONES, 2011).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de estrutura aberta e altamente organizada. Se diferem quanto ao tamanho, forma dos poros que podem variar de 0,5nm a 1,2nm e razão de Si/Al, embora algumas são constituídas de outros metais como os alcalinos e alcalinos terrosos (SAMANTHA, et al., 2012). As mais utilizadas na adsorção de CO₂ são as do tipo X (Figura 19), embora algumas tem sido desenvolvidas com interesse na captura de CO₂ (BOOT-HANDFORD, et al., 2014; SAMANTHA, et al., 2012).

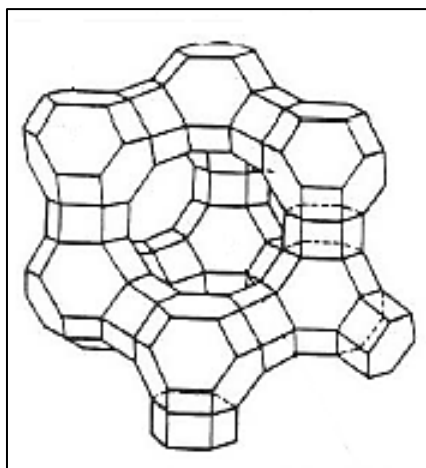


Figura 19: Estrutura da Zeólita 13X. Fonte: NEVES et al. (2005) modificado.

Os materiais híbridos desenvolvidos a partir de íons metálicos com geometria de coordenação e ligantes orgânicos, os MOFs, também são largamente empregados nos processos de adsorção. Devido a sua porosidade e a baixa energia de regeneração alguns tem se mostrado boas opções para a captura CO₂ (PLASYNSKI, et al., 2009).

Os MOFs são materiais interessantes, pois é possível controlar o tamanho e o formato dos poros alterando os tipos ligantes. Conseqüentemente a capacidade de adsorção e a seletividade às mais diversas moléculas (SAMANTHA, et al., 2012).

Outra classe de materiais que já são largamente utilizados em processos de purificação são os adsorventes baseados em carbono. O carvão ativado (CA) apesar de apresentar menor seletividade, são interessantes pela maior estabilidade hidrotérmica e menor calor de adsorção (BOOT-HANDFORD, et al., 2014).

5.3.2. Adsorção química

Na adsorção química a regeneração ocorre pela variação da temperatura em um processo denominado de Balanço de Temperatura de Adsorção (*Temperature Swing Adsorption* - TSA) (MARQUES, 2012).

Os materiais adsorventes podem atuar em altas ou baixas temperaturas. Os de altas temperaturas são basicamente os óxidos metálicos reativos e carbonatos de metais alcalinos (SAMANTHA, et al., 2012). O óxido de cálcio,

por exemplo, ao adsorver o CO₂ produz carbonato de cálcio que ao ser aquecido, na etapa de dessorção, decompõe-se liberando o CO₂ e regenerando o CaO (MCDOWELL, et al., 2010).

Os adsorventes de baixa temperatura conhecidos também como quimiossorventes são os MOFs, as zeólitas modificadas e recentemente as aminas suportadas em óxidos e polímeros (JONES, 2011).

Jones (2011) aponta três tipos de classes das aminas suportadas (adsorventes funcionais): 1) aminas monoméricas ou poliméricas. 2) aminas ligadas covalentemente em um suporte sólido frequentemente são aminosilanos atacados em um suporte de sílica e 3) suportes porosos aminopoliméricos polimerizados *in situ* a partir de monômeros contendo amina. Da mesma maneira como nas soluções de aminas, a adsorção ocorre por formação de carbamato no grupo funcional Amino. A vantagem desse tipo de quimiossorvente é a seletividade preferencial para adsorção do CO₂ da mistura gasosa (SAMANTHA, et al., 2012).

5.4. Membranas

A técnica de separação por membranas é uma das mais atrativas do ponto de vista econômico já que não envolve agentes de separação ou de mudança de fases. Outro ponto importante desta tecnologia é menor número de etapas de processamento e manutenção (EBNER *et al.*, 2009).

A viabilidade do uso de membranas para separar e concentrar o CO₂ é também uma das grandes vantagens desta tecnologia. Pode-se destacar a possibilidade de aplicação em operações multi-estágio ou escala linear, versatilidade do posicionamento dos módulos de membranas (vertical ou horizontal), menor custo de projeto e implantação da técnica em unidades de maior escala e além dos módulos serem leves e compactos facilitando a instalação e o transporte (EBNER *et al.*, 2009).

A permeabilidade seletiva dos gases se dá pelo raio cinético de cada substância. O CO₂ é uma molécula muito pequena cujo raio cinético é 3,3 Å, porém não é menor que o H₂ e He cujos raios são respectivamente 2,89 e 2,59 Å. Outros gases importantes e que quase sempre estão presentes nos

sistemas pós ou pré-combustão (aqueles em que o CO₂ será ser separado) são o N₂ (3,64 Å), CH₄ (3,8 Å), O₂ (3,46 Å) (EBNER *et al.*,2009).

Ao longo dos anos foram desenvolvidas membranas da mais variadas propriedades. Há disponíveis hoje membranas fabricadas com diversos tipos de materiais e propriedades.

5.4.1. Membranas poliméricas

São atrativas devido a sua extensa área de contato e versatilidade de confecção, pois podem ser produzidas na forma de fibra oca (85% das comercializações), ou em folhas planas, ou confinadas em módulos em espiral. Podem ser do tipo polímeros vítreos resistentes a altas temperaturas ou polímeros elásticos aplicados em processo que demandam temperaturas mais baixas (CHEMICAL VISION 2020, 2007).

5.4.2. Membranas Inorgânicas

As membranas inorgânicas destacam-se pela sua resistência as altas temperaturas e pressões, incrustação, ciclos de regeneração tratamentos agressivos. Outro fator positivo é maior seletividade e permeabilidade em relação as membranas de material polimérico (EBNER *et al.*,2009).

Neste grupo estão incluídos as zeólitas e as sílicas. Outra possibilidade é o depósitos desses materiais na forma de camadas finas em suportes sólidos não - seletivos como aço inoxidável poroso, zircônia, alumina. (EBNER *et al.*,2009)

5.4.3. Membranas Híbridas

São constituídas pela mistura de fases orgânicas e inorgânicas e exibem sinergicamente características desejadas de ambas as fases como resistência à ruptura por aumento de pressão e associação das propriedades térmicas além de as membranas inorgânicas adquirirem a flexibilidade das membranas orgânicas apresentam (EBNER *et al.*,2009; CHEMICAL VISION 2020, 2007).

5.4.4. Membranas de Transporte Facilitado

As membranas de transporte facilitado FMT (*Facilitated Membranes Transport*) agregam as características de alta seletividade e resistência a elevados fluxos. As FMTs possuem sítios transportadores os quais interagem especificamente com determinadas moléculas de gases facilitando a sua permeação e impedindo que outros tipos de moléculas atravessem a membrana (EBNER *et al.*,2009).

Encontram-se nessa classificação as membranas com líquidos suportadas, Líquidos iônicos suportado em membranas, membranas de fibra oca contendo líquidos suportados, membranas contendo grupos funcionais como aminas, Membranas de base mista com material incorporado com peneira molecular, zeólitas e MOFs (JONES, 2011).

5.5. Captura por Criogenia

O método consiste em recuperar o CO₂ por liquefação a frio e extraíndo-o na fase líquida com pureza elevada, características que facilitam muito o transporte. O processo associa a refrigeração externa e ação dupla de compressão e expansão adiabática do fluxo (Efeito Joule-Thompson) (EBNER *et al.*,2009).

A captura por destilação criogênica ainda é muito recente e apresenta muitos pontos desfavoráveis que necessitam ser contornados. O gasto energético para resfriar o sistema e a necessidade de se remover previamente hidrocarbonetos, água e gases pesados são os principais deles (EBNER *et al.*,2009).

A aplicabilidade da tecnologia se limita a correntes com altas concentrações de CO₂ de no mínimo > 50%v/v, mas preferencialmente acima 90%v/v, isto inviabiliza a sua implantação para recuperação de CO₂ de efluentes gasosos da indústrias emissoras, já que nessas atividades, a concentração de CO₂ é bem menor (KARGARI *et al.* 2012; EBNER *et al.*, 2009).

5.6. Tecnologias Associadas

Sistemas associados vêm sendo propostos com objetivos de contornar as limitações de cada técnica isolada e assim garantir a captura mais eficiente. Os sistemas mais comuns de associação são absorção e membranas. A captura é realizada pela absorção, porém a etapa de regeneração pode ser realizada por membranas contornando o problema do gasto energético excessivo (KRUPICZKA & ROTKEGEL, 2011; SALAZAR, et al., 2013).

Ao longo dos anos as tecnologias CCS têm sido adotadas nos mais diversos tipos de indústrias. Os métodos estão se evoluído e a tendência mostra a preferência por processos mais eficientes e que não exijam uso de solvente como mostra a figura 20 (PLASYNSKI, et al., 2009).



Figura 20: Amostra esquemática dos benefícios de redução de custos das tecnologias de captura de CO₂ em função do tempo de comercialização.
Fonte: PLASYNSKI, et al. (2009) modificado.

5 TRANSPORTE

Geralmente as plantas industriais onde o dióxido de carbono é gerado e separado estão muito distantes dos locais de seu armazenamento definitivo.

Assim sendo é necessário a implementação de um sistema de transporte bem desenvolvido, seguro, eficiente e de menor custo operacional no deslocamento de grandes quantidades de gás carbônico a distâncias variadas.

O gerenciamento do transporte de CO₂ leva em conta diversos parâmetros como contaminação do gás capturado, pressão exercida no sistema de tubulação, tratamento especial dos dutos, perfil dos terrenos (se são acidentados ou não), população no entorno, distância entre o local de captura e o reservatório, volume a ser transportado e outros aspectos (BOOT-HANDFORD, et al., 2014; IPCC, 2005).

6.1. Compressão

Após a captura, o CO₂ deve ser submetido ao aumento de pressão para que atinja as condições necessárias ao seu transporte e injeção. Estas etapas exigem um controle operacional rigoroso e equipamentos projetados para resistir às mudanças bruscas de pressão, corrosões e possíveis vazamentos (IPCC, 2005).

Os diagramas de fases são gráficos construídos a partir de dados experimentais do comportamento das substâncias em diversas condições de temperatura e pressão. A figura 21 mostra o diagrama de fases para o CO₂ puro no qual podem ser extraídas informações importantes (MONTEIRO, 2009; ARAÚJO, et al., 2014).

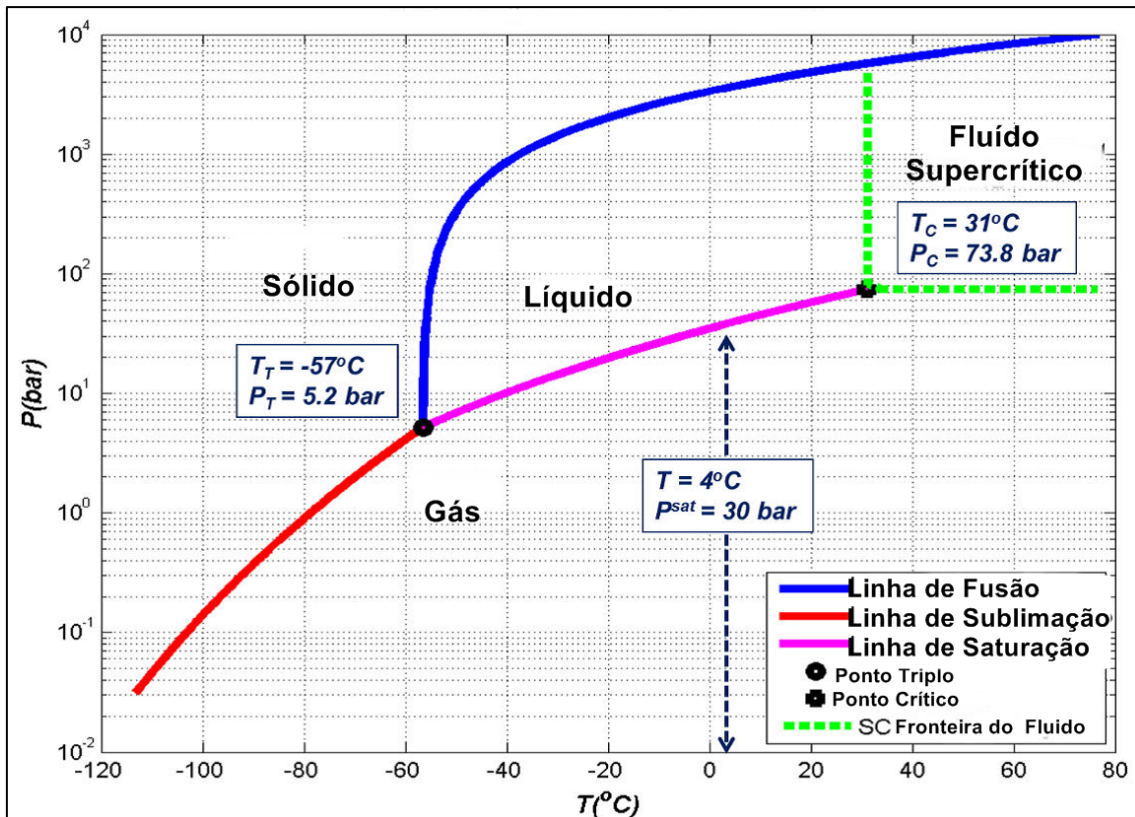


Figura 21: Diagrama de Fases P x T do CO₂ Puro. Fonte: ARAÚJO, et al. (2014). Modificado.

As linhas de equilíbrio são fronteiras que delimitam duas regiões de fases. A Linha de Equilíbrio de sólido-líquido, também chamada de sólido-fluido, situa-se entre a região de sólido e líquido, com início no ponto triplo e cresce indefinidamente em altas pressões. A Linha de sólido-vapor separa as regiões de sólido e gás com início teórico na temperatura de zero absoluto (0K) ao ponto triplo. A de Vapor-Líquido marca o limite das fases de vapor e líquido (ARAÚJO, et al., 2014).

O Ponto Triplo (PT) é o ponto de conversão entre as linhas de equilíbrio definido pela temperatura de -57°C e pressão de 5,2bar. O PT é importante porque nestas condições as fases sólida, líquida e gasosa coexistem ao mesmo tempo. O ponto que corresponde o final da linha de equilíbrio líquido-vapor é o Ponto Crítico (PC) determinado pela temperatura de 31°C e pressão 73,8bar (ARAÚJO, et al., 2014; MONTEIRO, 2009).

A região após o PC é denominada de fluido supercrítico ou fase líquido-densa. O CO₂ nestas condições apresenta características muito incomuns em relação às outras substâncias (MOHITPOUR, et al., 2008). Ele se

comporta tanto como um gás por ter alta compressibilidade isotérmica quanto como um líquido por apresentar elevada densidade (MONTEIRO, 2009).

Altas pressões podem elevar a densidade do CO₂ a valores muito próximos ou até mesmo ultrapassando a densidade da água que é de 1000 Kg/m³ como sugere a figura 22 (ARAÚJO, et al., 2014; SOLOMON, 2007). A zona supercrítica tem limite de pressão próximo a 10⁴ bar, pressões maiores que essas levam à formação de sólido (gelo seco) (ARAÚJO, et al., 2014).

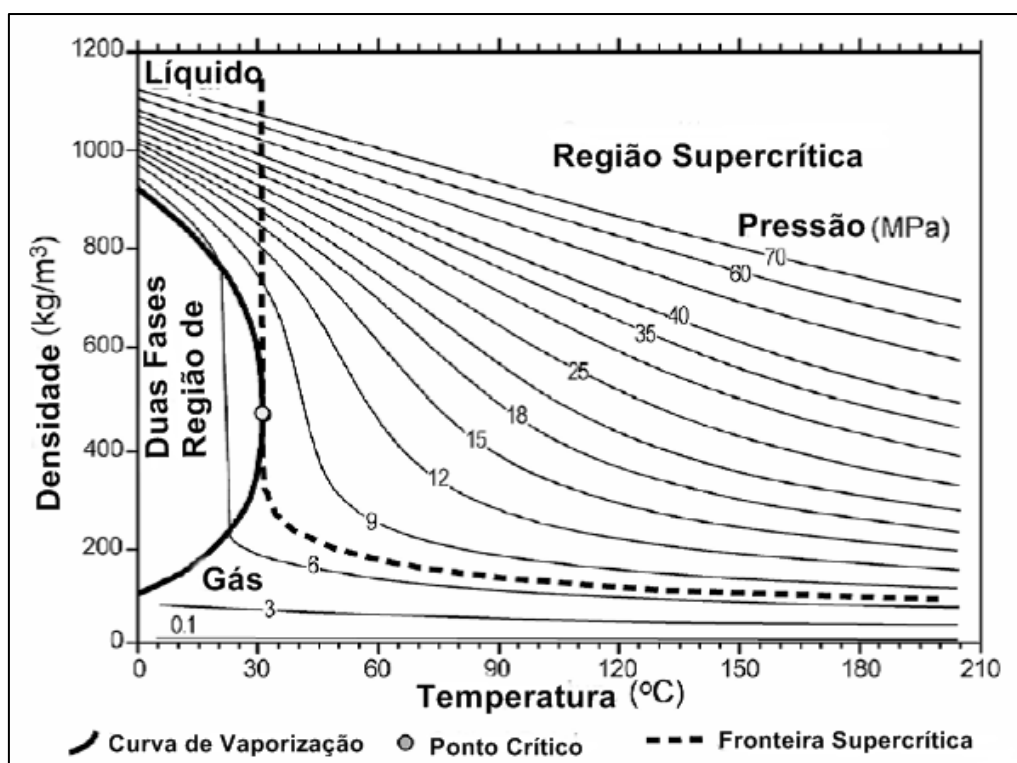


Figura 22: Variação da densidade do CO₂ em função da temperatura e pressão. Fonte: SOLOMON (2007) modificado.

6.1.1. Influência das Impurezas

Nos processos de captura nem sempre é possível obter CO₂ com 100% de pureza. Dependendo dos processos tecnológicos pode haver contaminação de CH₄, H₂, N₂, H₂O, por exemplo, e causar problemas durante o transporte (MONTEIRO, 2009). As impurezas alteram a pressão e a temperatura do ponto crítico e essas mudanças estão diretamente relacionadas com o teor de cada substância indesejada na mistura de gases (MOHITPOUR, et al., 2008).

São necessários estudos para relacionar a influência de determinado componente da mistura e seu teor no desvio do diagrama de fase para o CO₂ puro. Com os dados coletados podem-se construir novos diagramas de fase das misturas e assim estabelecer de antemão o comportamento e os parâmetros necessários para a execução do transporte com segurança. A figura 23 mostra sobreposição de três diagramas de fases (MOHITPOUR, et al., 2008).

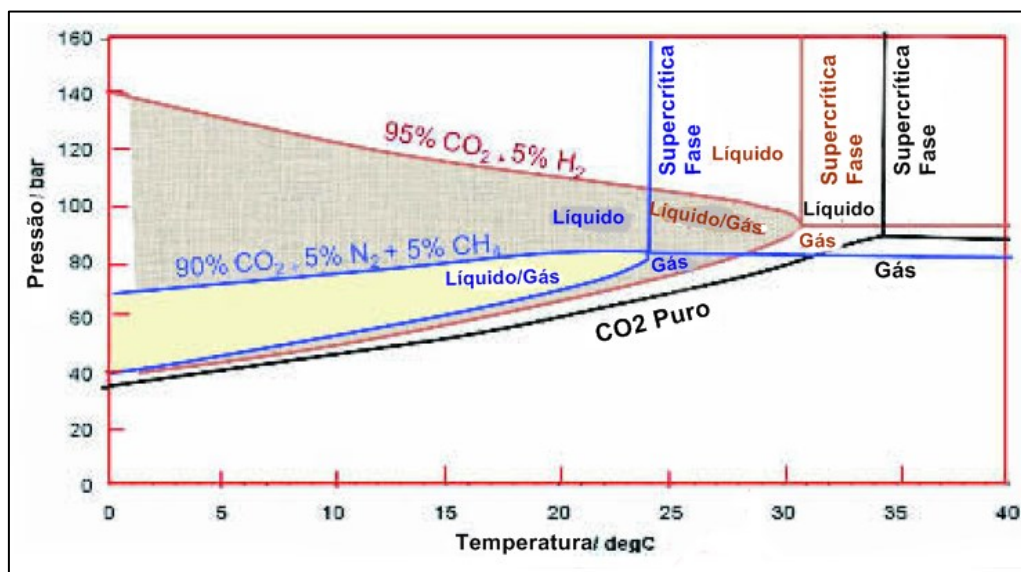


Figura 23: Diagrama de fases mostrando a influência das impurezas no comportamento do CO₂. Fonte: MOHITPOUR, et al. (2008) modificado.

6.2. Transporte por dutos

Os dutos são o mecanismo de transporte de gases e substâncias por longas distâncias mais comuns no mundo. Segundo Mohitpour, et al. (2008) apenas nos EUA existem cerca de 7500 Km de carbodutos (dutos que transportam CO₂ de acordo com Monteiro (2009). Desta quantidade, aproximadamente 6000km são tubulações de grande diâmetro as quais são fortemente empregadas pelas indústrias de petróleo nas atividades de CO₂-EOR.

O estado supercrítico (fase líquida - densa) do dióxido de carbono é a condição mais indicada neste tipo de transporte, pois as propriedades mistas de gás e líquido facilitam a fluidez do produto. Porém nem sempre é

possível manter constantes a pressão e temperaturas do fluido supercrítico ao longo de todo o percurso (BOOT-HANDFORD, et al., 2014).

Em regiões onde há elevação do terreno o CO₂ comprimido expande adiabaticamente ocorrendo a diminuição da densidade do fluido a qual não é recuperada nos segmentos onde a elevação é negativa (declives). Conseqüentemente as características do fluido supercrítico não são as mesmas entre as partes inicial e final da linha (MEDEIROS, et al., 2008). Como alternativa o CO₂ entra na linha com temperatura de 85°C e pressão de 240 bar. Ainda assim ao longo de todo gasoduto são instalados bombesadores ou estações de bombeamento em determinados intervalos de distância para garantir que não haja mudanças de fase durante o percurso (BOOT-HANDFORD, et al., 2014).

6.2.1. Corrosão

Outro fator muito importante que deve ser levado em conta na construção dos dutos é a presença de determinadas impurezas presentes no gás carbônico capturado. Estas podem acarretar corrosões ao longo dos carbodutos e, conseqüentemente comprometer a segurança durante o transporte e armazenamento de CO₂ principalmente nos processos de CO₂-EOR (BOOT-HANDFORD, et al., 2014). A tabela 3 mostra as impurezas mais comuns e o nível em que são permitidos nas atividades de recuperação avançada.

Tabela 3 : Especificações de entrada do CO₂ nos dutos para as operações de CO₂-EOR

Componentes	%Especificação	Razão do nível crítico
CO ₂	>95%	*PMM
Nitrogênio	4%	*PMM
Hidrocarboneto	5%	*PMM
Água	40mg/m ³	Corrosão
Oxigênio	10ppm	Corrosão

H ₂ S	10-200ppm	Seguro
Glicol	0,04mL/m ³	Operação
Temperatura	65°C	Integridade Material

*pressão mínima de miscibilidade PMM.

Fonte: BOOT-HANDFORD, *et al.* (2014) e MOHITPOUR, *et al.* (2008).
modificados.

Os carbidutos são projetados de maneira a se evitar fraturas e corrosões respeitando as condições ambientais, topografia dos terrenos onde serão implantados e o modo de transporte (onshore ou offshore) (IPCC, 2005). Utilizam-se aços carbono para a construção dos dutos para o transporte do CO₂ de fase-densa e seca. Nas situações onde pode haver formação de umidade ou nas unidades de compressão, são usados ligas de aço. Estas últimas por serem muito caras tem seu uso restrito para não encarecer ainda mais os custos com o transporte (BOOT-HANDFORD, *et al.*, 2014).

Os polímeros utilizados para a construção de válvulas, juntas e lubrificantes também são fatores que preocupam durante as atividades. Isto porque o fluido supercrítico reage com estes materiais provocando expansão podendo causar vazamentos de CO₂, corrosões e fissuras na linha (BOOT-HANDFORD, *et al.*, 2014).

Muitos compósitos e resinas estão sendo propostos como materiais de constituição, manutenção e recuperação dos carbidutos danificados (COSTA-MATOS, *et al.*, 2008), mas ainda sim são necessários muitos estudos para o desenvolvimento de novos materiais mais resistentes ao fluido supercrítico (BOOT-HANDFORD, *et al.*, 2014).

6.3. Navios

Navios são indicados para o transporte CO₂ a grandes distâncias (>1000Km) sobre a água. Nestes locais os carbidutos seriam inviáveis devido ao alto custo de construção e operação. Neste tipo

de deslocamento o CO₂ está na forma de líquido criogênico. (BOOTHANDFORD, et al., 2014).

6.4. Outros (caminhões tanque)

Eventualmente caminhões tanque e ferrovias são utilizados para transporte de CO₂ liquefeito apenas em deslocamentos curtos devido a capacidade menor de transporte e mecanismos de controle das condições ambientais da carga (IPCC, 2005).

7. ARMAZENAMENTO DE CARBONO

O armazenamento geológico é um processo em que o CO₂ capturado nos processos industriais é transportado e em seguida armazenado de forma segura em substratos diversos (LAL, 2009). É denominado também por sequestro geológico (COSTA, 2009), *geo-sink*, ou sumidouros geológicos de carbono (MONTEIRO, 2009) ou Geoengenharia (LAL, 2009).

A geoengenharia é o conjunto de tecnologias de armazenamento geológico cujo mecanismo básico de funcionamento é a injeção de CO₂ liquefeito (LAL, 2009) dentro de formações geológicas profundas (zonas de injeção). Estes locais são recobertos por formação geológica com alto poder de vedação e, portanto se transformam em uma eficiente armadilha para manter o dióxido de carbono preso e impedir seu escapamento para atmosfera (NETL, 2011). Diversos tipos de reservatórios podem ser usados como sequestro geológico (IPCC, 2005) conforme mostra a figura 24.

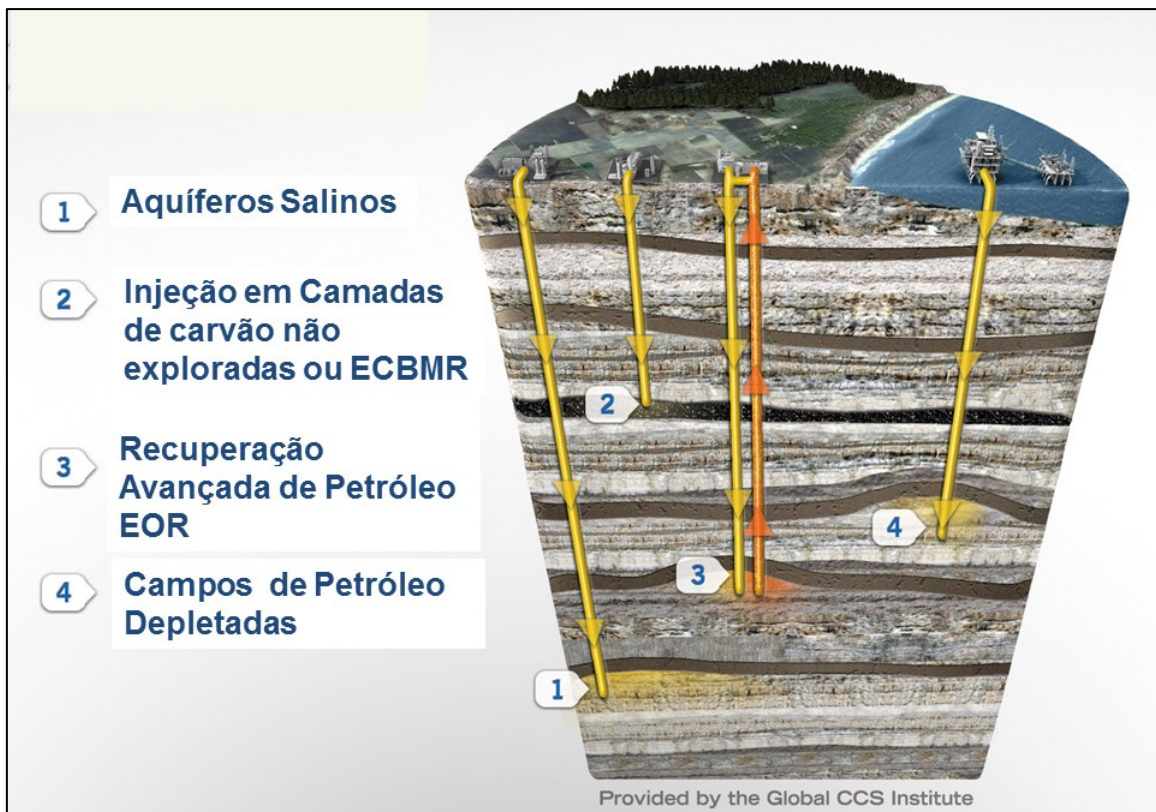


Figura 24: Opções de sequestro geológico em profundas formações geológicas subterrâneas. Fonte: GLOBAL CCS INSTITUTE, (2014) modificado.

Além de contribuir para a mitigação de carbono o sequestro geológico é extensamente empregado na exploração de petróleo, metano e gás natural. Esta técnica ainda exige altos investimentos além de um protocolo de verificação, monitoramento e medição ou VMM (NETL, 2011).

7.1. Estruturas Geológicas

As estruturas geológicas são constituídas por rochas que podem ser classificadas em três tipos: Sedimentares, Ígneas ou Metamórficas. Rochas Sedimentares são formadas por sedimentos que foram depositados e soterrados ao longo dos anos. Esses sedimentos podem ser grãos de areia da praia, sal, argilas, calcários ou mesmo partículas de outros tipos de rochas que sofreram intemperismos. As Rochas Ígneas são formadas pelo processo de resfriamento e cristalização do magma dos vulcões e por último as Rochas Metamórficas ocorrem quando os outros dois tipos sofrem modificações por variação de temperatura e pressão (RILEY, 2010).

As rochas indicadas para o armazenamento geológico de CO₂ são as sedimentares, pois seu aspecto poroso é capaz de conter fluidos dentro de sua estrutura. Estes poros por estarem conectados entre si fornece à rocha a permeabilidade necessária para que o fluido se movimente e se espalhe por toda a formação. Logo acima deste reservatório existe uma camada de rocha impermeável e extensa formando uma espécie de tampa ou barreira que veda o sistema impedindo que o fluido permeie toda a estrutura e atinja a superfície (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2014).

A rocha selante pode ser constituída de uma camada de sal que é impermeável ou de xistos e argilitos formando uma camada de baixa permeabilidade na qual os fluidos podem se difundir muito lentamente (GOUGH & SHACKLEY, 2005).

7.2. Propriedades dos reservatórios geológicos

Os sistemas geológicos possuem a capacidade de armazenamento de CO₂ e hidrocarbonetos por milhares de anos. Ao estudar mais profundamente a características dessas formações é possível definir critérios e de desenvolver estratégias tecnológicas para a injeção, capacidade e eficácia de armazenamento (NETL, 2011).

Os melhores locais para o armazenamento geológico são aqueles em que o CO₂ permanecerá confinado permanentemente sob uma camada espessa de baixa permeabilidade, ou convertido em minerais sólidos, adsorvido em superfícies microporosas de carvão ou ainda mecanismos de aprisionamentos físicos e químicos combinados (IPCC, 2005).

7.2.1. Aprisionamento Físico

O aprisionamento físico de CO₂ ocorre em regiões abaixo de estruturas geológicas de baixa permeabilidade como xisto e camadas de sal. Essas "camadas" (*caprocks*) com alto poder de vedação são formadas em bacias sedimentares, rochas dobradas ou fraturadas as quais devido à sua estrutura fechada armazenam aquíferos salinos, petróleo e gás e portanto são os locais onde será injetado o CO₂ (IPCC, 2005).

O aprisionamento estratificado é um mecanismo de “armadilha” formado por variações nos tipos de rochas que compõem a estrutura devido aos diversos eventos geológicos de deposição ocorridos ao longo dos anos. Apesar de ser um local apropriado para o confinamento de CO₂ as pressões de injeção devem ser apropriadas, para se evitar possíveis fraturas na estrutura, já que esta é formada por rochas diversas com resistências à pressões diferentes (IPCC, 2005).

7.2.2. Aprisionamento Geoquímico

7.2.2.1. *Aprisionamento por Gás Residual*

Moléculas de CO₂ ao migrar pela formação geológica através da difusão ou pressão de injeção podem ‘entupir’ os poros das rochas por forças capilares e assim impedir que outras moléculas permeiem a rocha. Esse mecanismo, denominado de aprisionamento por gás residual, é muito importante para imobilizar o reservatório, principalmente as camadas mais superiores (cobertura) evitando vazamentos do CO₂ para o ambiente (RILEY, 2010).

7.2.2.2. *Aprisionamento por Solubilidade*

O dióxido de carbono diferente de outros hidrocarbonetos gasosos pode se dissolver em água, deixando de existir em fase separada. Este processo é denominado de aprisionamento por solubilidade (IPCC, 2005; RILEY, 2010).

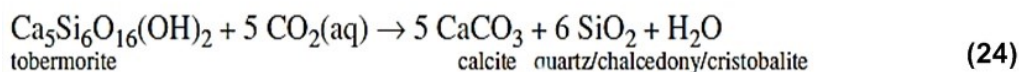
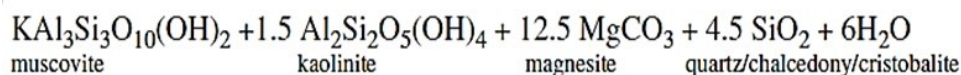
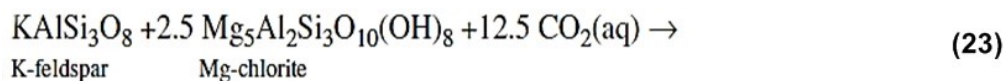
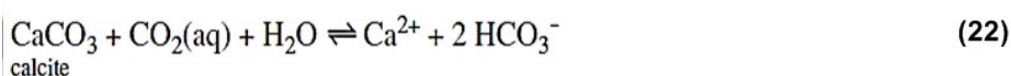
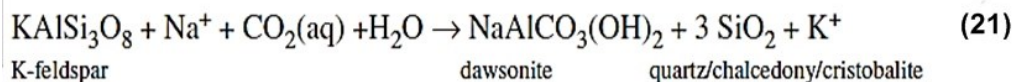
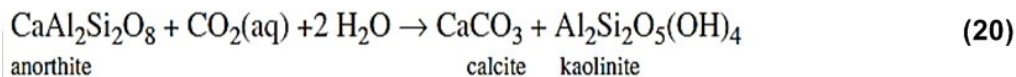
A salmoura, formada pelos íons provenientes tanto da dissolução do CO₂ quanto daquelas que já se encontravam na água, por ser mais densa desloca-se para o fundo do reservatório por convecção. Essa característica é importante para impedir que o CO₂ escape do confinamento e se dirija às camadas mais superiores. A quantidade de CO₂ será dissolvida dependerá do volume de água no reservatório, pressão, salinidade e temperatura (RILEY, 2010).

7.2.2.3. *Aprisionamento Mineral*

O CO₂ na presença de água, além de diminuir o pH torna-se muito reativo (RILEY, 2010). Ao entrar em contato com os íons já presentes no sistema aquoso converter-se em carbonatos minerais estáveis constituindo o

mecanismo de aprisionamento mineral (aprisionamento geoquímico), a forma mais estável de armazenamento geológico (IPCC, 2005).

As reações de conversão mais comuns se encontram estão representadas nas equações de 20 a 24 RILEY (2010).



7.3. Tipos de Reservatórios

O dióxido de carbono pode ser armazenado em diversos tipos de reservatórios geológicos espalhados pelo mundo. A figura 25 indica os principais métodos de armazenamento geológico e os locais onde são aplicados.



Figura 25: Tipos de armazenamento Geológico e os locais onde são realizados. Fonte: ORR JR (2009) modificado.

7.3.1. Campos abandonados de petróleo e gás

Os campos de petróleo e gás natural depletados são as primeiras opções de armazenamento e possuem muitos atrativos dentre eles a própria natureza do reservatório. Da mesma maneira que esses campos abrigaram o petróleo e o gás por milhares de anos também será estável o suficiente para armazenar o CO₂. Em suas formações geológicas há camadas que vedam naturalmente o “bolsão” (IPCC, 2005).

Devido a exploração do campo ter ocorrido por muitos anos até a sua exaustão, importantes parâmetros como características físicas, químicas e geológicas são determinadas (IPCC, 2005). Isso garante uma margem de segurança e possibilidade de monitoramento do antes, durante e após o preenchimento com o CO₂ o que faz do local uma interessante opção de armazenamento (COSTA, 2009).

Deve-se levar em conta a presença de resquícios de gás natural e petróleo não recuperado e que permanecem no reservatório, adsorvidos nos poros das rochas ou nos minerais. Da mesma maneira que a prospecção maciça não foi capaz de extrair na totalidade o conteúdo do reservatório, então é mais um indício de que a estrutura será capaz de comportar o CO₂ injetado

em segurança e garantir que o mesmo não escapará para o ambiente (CÂMARA, et al., 2010).

7.3.2. Recuperação Avançada de Petróleo

A maioria dos barris de petróleo produzidos no mundo é proveniente de campos maduros. Em contrapartida as descobertas de novas jazidas têm diminuído progressivamente a cada ano. Para suprir uma demanda cada vez maior de energia é necessário que algum mecanismo possa garantir a extração máxima possível de petróleo de seus reservatórios (ALVARADO et al., 2010). Qualquer mecanismo utilizado para aumentar a produção é denominado de recuperação melhorada de petróleo ou IOR (*Improved Oil Recovery*) (THOMAS, 2008).

Uma IOR é aplicada a partir do momento em que a produção primária de petróleo cai drasticamente. Dependendo do tipo de extração e das características do campo é muito comum utilizar a injeção de água para impulsionar o produto até o meio externo (RILEY, 2010). Esta extração é denominada de produção secundária e pode recuperar de 10 a 20% de petróleo em relação à produção primária convencional (IPCC, 2005).

Quando a produção secundária também se torna deficiente ou o campo de petróleo está em processo de exaustão é necessário empregar outros tipos IOR mais específicos para recuperar o petróleo residual. Estes procedimentos especiais recebem o nome de produção terciária ou recuperação avançada (THOMAS, 2008; RILEY, 2010).

A recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery – EOR*) é uma tecnologia desenvolvida para aumentar a produção em campos de petróleo depletados ou com material de alta viscosidade (PLASYNSKI et al., 2008). Consiste em injetar fluidos sob pressão no poço de exploração com o objetivo de formar com o petróleo uma mistura miscível e assim facilitar a sua extração residual (IPCC, 2005).

Os agentes de miscibilidade (IPCC, 2005) comumente usados são vapores (*Thermal EOR*), surfactantes ou produtos químicos (*Chemical EOR*), gases como gás natural, N₂, efluentes gasosos, CO₂ (*Gas EOR*) e a injeção

alternada de gás e água (*Water Alternating Gas - WAG*) (ALVARADO et al., 2010; THOMAS, 2008).

O dióxido de carbono é conhecido por sua propriedade de ótimo solvente de hidrocarbonetos quando está em fase densa líquida. Dependendo das características do petróleo e do campo o dióxido de carbono pode ser injetado dissolvido na água, como fase densa pura, fluido supercrítico ou no método WAG denominada também como CO₂-EOR (RILEY, 2010). A figura 26 mostra o funcionamento da técnica de CO₂-EOR.

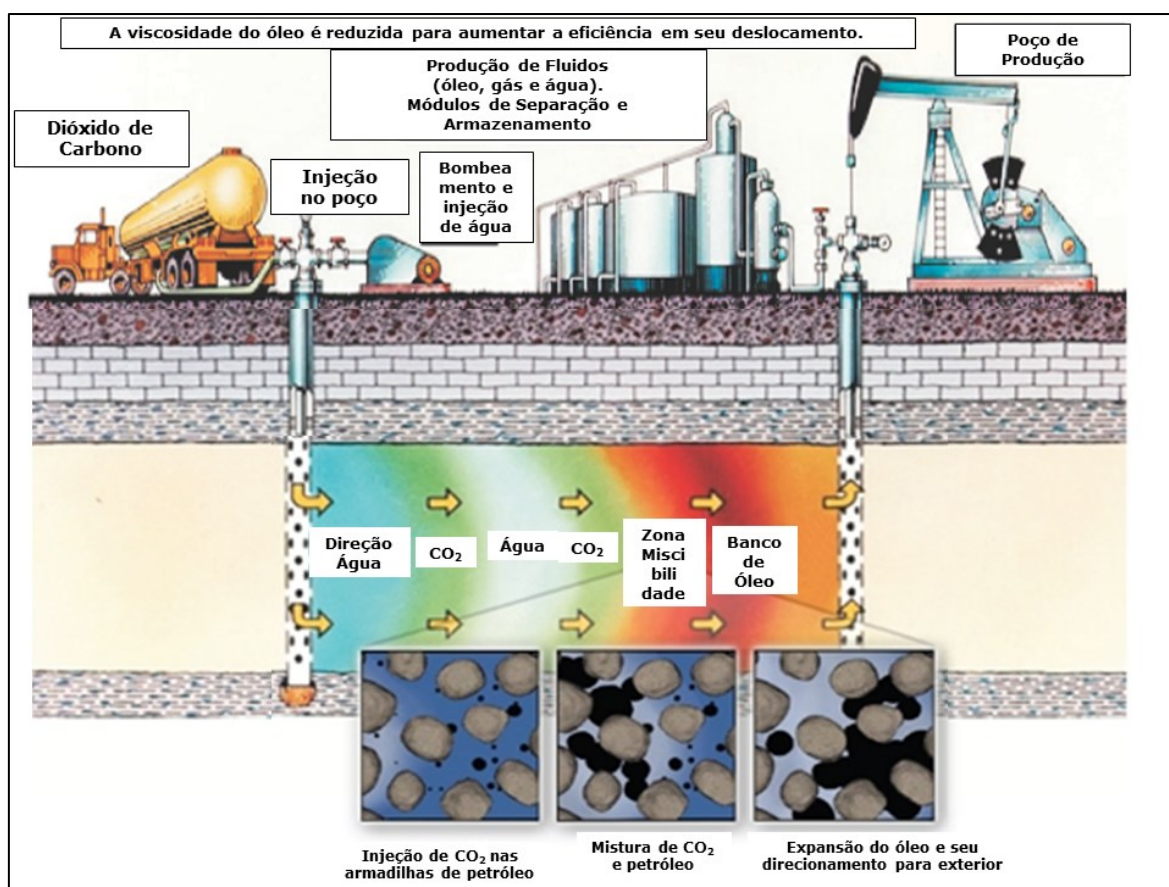


Figura 26: Esquema da tecnologia de CO₂ EOR. Fonte: PLASYNSKI e al. (2008) e (OFFICE OF FOSSIL ENERGY, 2009) modificado.

A técnica exige que o fluido deva ser injetado a uma pressão igual ou maior que a pressão mínima de miscibilidade, PMM para formar com o petróleo uma mistura cuja viscosidade possibilite a sua saída do campo (viscosidade dinâmica) (RAVAGNANI, et al., 2009).

A mistura de CO₂ e petróleo possui uma viscosidade tal que é possível extraí-la com pressão de bombeamento menor que a PMM, pois quando o

campo é 'inundado' o petróleo sofre expansão e assim sua viscosidade é reduzida (PLASYNSKI et al., 2008). Esta é uma das vantagens do uso de CO₂ em relação aos outros fluidos (RAVAGNANI, et al., 2009).

A preferência pelo dióxido de carbono acumula outros motivos que vão além da menor PMM. A disponibilidade também é um fator muito importante é relevante na escolha do fluido. O CO₂ pode ser obtido de forma industrial, nos processos de captura, ou naturalmente já que é muito comum a jazida possuir grande quantidade do gás misturada aos hidrocarbonetos gasosos e ao petróleo (RAVAGNANI, et al., 2009). Neste último caso o gás carbônico é extraído e enviando novamente ao campo em um processo denominado de (re)injeção. O reaproveitamento do gás proveniente da própria fonte contribui para a diminuição dos gastos de aquisição e transporte de CO₂ de fontes externas (MONTEIRO, 2009).

A importância da EOR também se dá pela possibilidade de armazenamento do dióxido de carbono. O CO₂ que normalmente iria para a atmosfera, pode ser aprisionado nos campos de petróleo depletados (exauridos) e, portanto torna-se uma das medidas mais utilizadas para mitigação das mudanças climáticas (IEA, 2013; PLASYNSKI et al., 2008).

Da quantidade de CO₂ injetada cerca de 50 a 67% retorna juntamente com o petróleo. O restante fica contido no reservatório por meio da dissolução no petróleo residual ou permeação nos poros da estrutura do próprio local (IPCC, 2005). Ao longo das atividades pode-se ter um incremento na produção de 8 a 20% e exige um saldo líquido de 5 a 12mil metros cúbicos de CO₂ para cada barril de petróleo extraído (PARKER, et al., 2009).

Desde a década de 80 a EOR por injeção de gases mostrou-se ser a técnica de recuperação avançada mais atrativa e está em constante expansão como mostra o gráfico da figura 27 (ALVARADO et al., 2010). Atualmente os métodos térmicos ainda são muito utilizados, mas sofrem declínio e a injeção química praticamente não existe. (THOMAS, 2008).

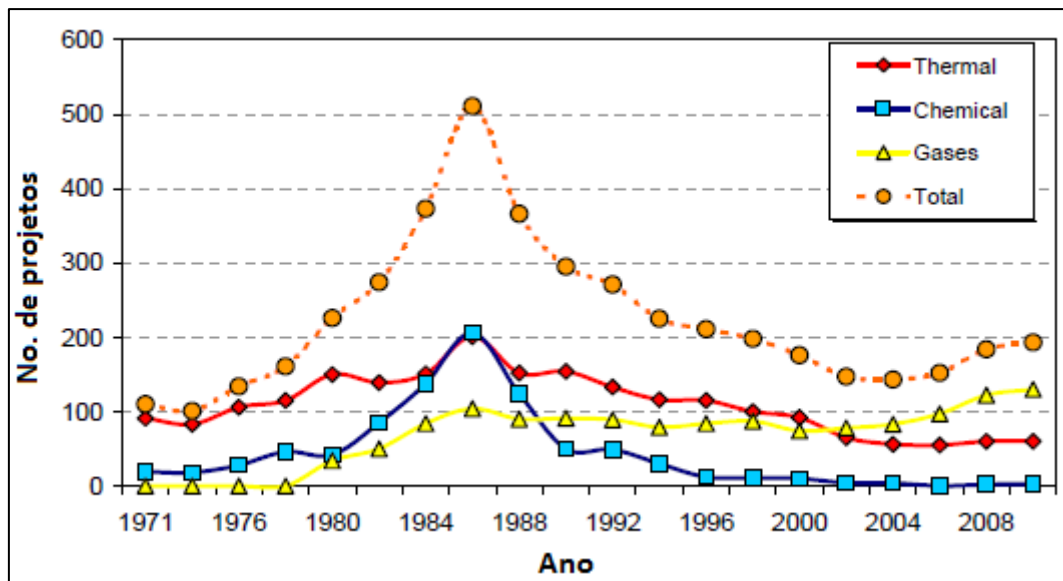


Figura 27: Evolução dos projetos de EOR nos EUA no período 1976 - 2010.
 Fonte: ALVARADO et al (2010) modificado.

A recuperação avançada também possui também algumas desvantagens: Corrosão nos dutos e equipamentos durante o transporte e a injeção, requerer grande quantidade de CO₂ e a necessidade de uma etapa de separação entre o petróleo, água e o dióxido de carbono (PARKER, et al., 2009).

7.3.3. Recuperação Avançada de Gás

Quando campos de gás natural estão em processos de exaustão pode-se injetar o CO₂ nesses locais e recuperar o gás residual (*Enhanced Gas Recovery* – EGR). Por ser mais denso que o metano, o dióxido de carbono pressuriza o campo e impulsiona o gás para a superfície aumentando assim sua produção (IPCC, 2013; RILEY, 2010).

7.3.4. Camadas Carvão

O carvão possui em sua estrutura microporosidades e fissuras constitui-se um sistema permeável capaz de aprisionar moléculas de gases como o metano (IPCC, 2005). Devido a maior afinidade com o dióxido de carbono, as camadas de carvão tem se mostrado uma alternativa atrativa para o armazenamento geológico, sobretudo para a para a produção de metano (ECBMR) (MAZUMDER, et al., 2006).

O CO₂ injetado fluirá para todo o sistema geológico e se adsorverá na superfície das fissuras e poros do carvão e deslocando os outros gases de menor potencial adsorvente. Com o tempo o CO₂ é absorvido e se difunde por todo o material. Esse processo é constatado pela mudança do aspecto vítreo e quebradiço do carvão para um aspecto elástico, emborrachado (IPCC, 2005).

7.3.4.1 Recuperação Avançada de Metano em Leitões de Carvão

A recuperação avançada de metano em campos de carvão (*Enhanced Coal Bed Methane – ECBMR*) é um processo de injeção de um gás, usualmente o nitrogênio, nos veios de carvão para deslocar o metano e assim aumentar a sua produção. De maneira alternativa pode-se substituir o N₂ por CO₂. A técnica de ECBMR pode aumentar a produção do gás em até 90% comparada aos 50% de extração pelo método convencional quando o reservatório está em processo de depleção (IPCC, 2005).

Além da finalidade de mitigação das concentrações atmosféricas o dióxido de carbono potencializa o processo por alguns fatores. Estudos em escala piloto mostraram que o aumento na produção de metano se dá pela ligação química entre o carvão e CO₂ e ainda a sua adsorção preferencial pelo carvão em relação ao N₂ e CH₄ a qual favorece o deslocamento do metano e conseqüentemente aumenta a sua extração (REEVES, et al., 2009; RILEY, 2010). A figura 28 mostra a adsorção entre os gases pelo carvão (IPCC, 2005).

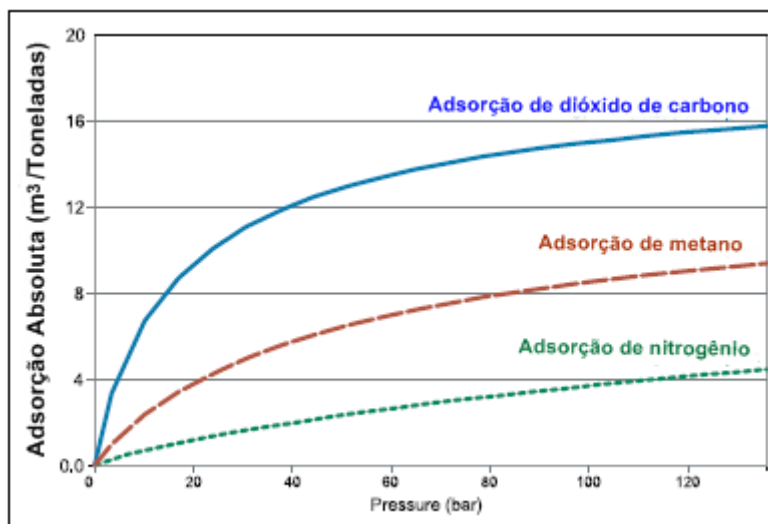


Figura 28: Adsorção de CO₂, N₂, CH₄ pelo carvão em função da pressão de injeção no poço. Fonte: IPCC (2005) modificado.

Alguns testes geo-mecânicos mostraram que o excesso de CO₂ provoca microfissuras, enfraquecimentos ou mesmo plastificação dos poros de tal maneira que a extração de metano se torna mais difícil (RILEY, 2010). Assim são necessários estudos mais aprofundados para a aplicação da técnica a níveis comerciais (RILEY, 2010; REEVES, et al., 2009).

A permeabilidade do carvão ao dióxido de carbono depende de vários fatores. A adsorção de CO₂ é prejudicada com a maior profundidade, pois a porosidade é menor devido a maior pressão interna. A maioria dos processos de ECBMR é realizada em poços com profundidade menor que 100 metros (IPCC, 2005).

7.3.5. Aquíferos Salinos

Formações rochosas profundas podem abrigar volumes consideráveis de água contendo grandes quantidades de sais dissolvidos. Essas formações geológicas prosas e permeáveis (denominadas de rochas reservatório) ocorrem em determinadas áreas conhecidas como bacias sedimentares e que podem ter alguns quilômetros de espessura abrangendo milhares de quilômetros quadrados de extensão (GOUGH et al, 2005).

As águas desses aquíferos são impróprias para consumo humano e para atividades de agricultura (IPCC, 2005), portanto podem ser utilizadas para o armazenamento geológico de CO₂ sem comprometer a demanda local de

água (GOUGH et al., 2005). Dependendo do grau salinidade algumas atividades restritas podem lançar mão dessas águas como SPAs de saúde, indústrias químicas, produção energia de baixa entalpia geotérmica (IPCC, 2005).

7.2.6. Armazenamento Oceânico

Outro tipo de geoengenharia é a injeção de dióxido de carbono liquefeito no oceano a aproximadamente 1000m de profundidade. Os custos ainda são o maiores desafios desta tecnologia (LAL, 2009).

Segundo Marques (2012) Sequestro oceânico pode ocorrer de 5 formas.

- CO₂ sob a forma de gelo seco libertado de um navio à superfície do oceano;
- CO₂ líquido injetado de um navio em movimento a uma profundidade aproximada de 1000 m;
- CO₂ líquido injetado de uma canalização localizada no fundo do oceano;
- CO₂ líquido introduzido numa depressão localizada no fundo do oceano formando um "lago profundo" a uma profundidade aproximada de 4000 m

A figura 29 mostra esses métodos de armazenamento.

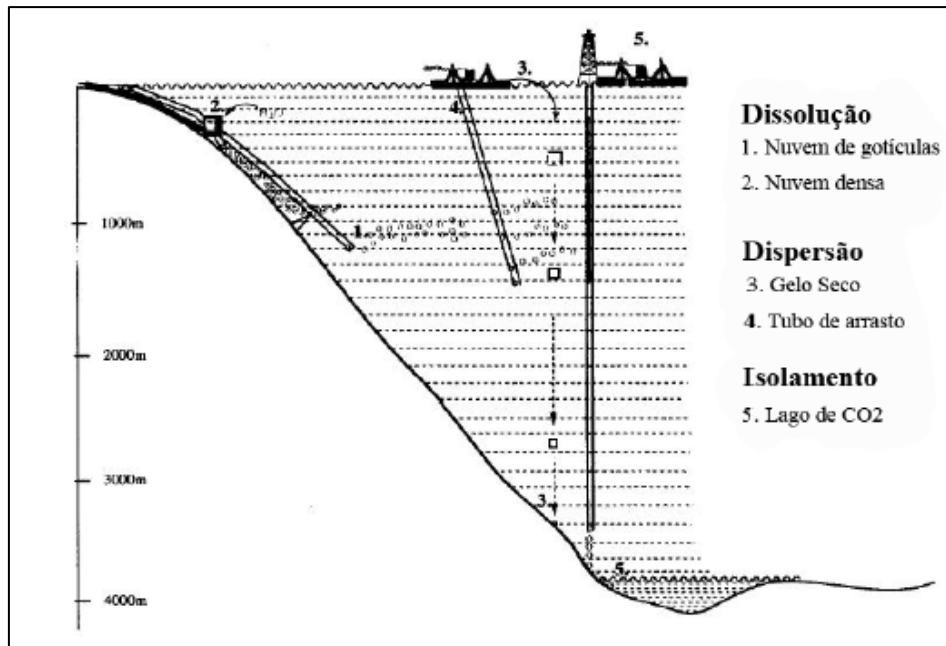


Figura 29: Armazenamento de CO₂ nos oceanos. Fonte: MARQUES (2012).

8. Carbonatação Mineral

A carbonatação mineral é vista como um processo diferenciado do armazenamento geológico de carbono cujo mecanismo muito se assemelha ao intemperismo natural das rochas ricas em silicatos (ZEVENHOVEN, et al., 2011). Conhecida também como mineralização de CO₂ ou sequestro mineral, a carbonatação mineral é um processo baseado na formação de carbonatos minerais insolúveis, a partir da reação química exotérmica entre silicatos ou óxidos minerais com o gás carbônico, de acordo com a equação 25.



A carbonatação mineral pode ocorrer de duas maneiras: in situ e ex situ. O processo in situ é a injeção de gás carbônico capturado diretamente no interior de formações geológicas ricas em silicatos minerais ou aquíferos alcalinos. Este mecanismo é semelhante ao que ocorre no armazenamento geológico com a diferença de que a carbonatação in situ fixa o CO₂ na forma de mineral dentro destes reservatórios (SANNA, et al., 2014).

O processo ex situ ocorre quando esta reação química é realizada em plantas industriais após a mineração e preparo dos silicatos, com a desvantagem de requerer energia adicional que dificilmente é compensada

pela energia liberada na reação (IPCC, 2005; SANNA, et al., 2014). Apesar deste problema, a carbonatação ex situ é muito empregada no tratamento dos resíduos sólidos das minerações de silicatos, recuperação das minas, produção de materiais para aplicação em construções e outras atividades (SANNA, et al., 2014). A figura 30 mostra os processos in situ e ex situ.

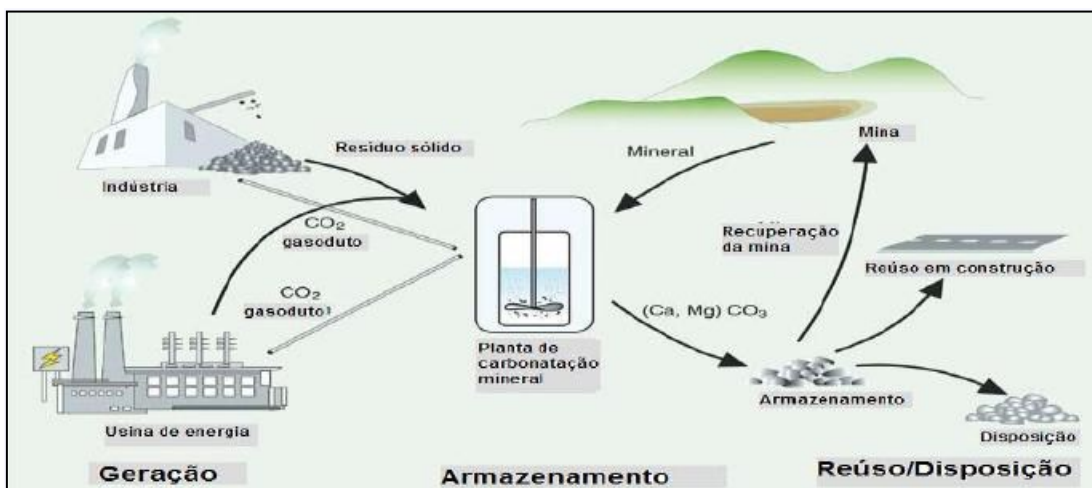


Figura 30: Representação dos processos de carbonatação mineral. Fonte: IPCC (2005).

Em linhas gerais, a carbonatação mineral se sobressai das alternativas de armazenamento geológico, devido a abundância de óxidos metálicos que são obtidos e a permanência do CO₂ como um sólido estável, de forma permanente e segura, sem a necessidade de um longo tempo de monitoramento (SANNA, et al., 2014).

Nos últimos anos a carbonatação mineral tem sido proposta também para o tratamento de outros tipos de resíduos contendo cálcio e magnésio (ZOMEREN, et al., 2011). Escória de alto forno, resíduos de cimento e de gesso são bons materiais para tratamento por meio da carbonatação mineral.

8. CONVERSÃO QUÍMICA

O CO₂ capturado pode ser utilizado como matéria prima para a produção de diversos química. Essa possibilidade vai ao encontrada da crescente tendência em se buscar processos alternativos e sustentáveis para a produção industrial (NETL, 2011). A figura 31 sugere as diversas aplicações possíveis para o dióxido de carbono capturado.



Figura 31: Propostas para uso e Reuso de CO₂. Fonte: NETL (2013) modificado.

9.1. Cimento

O processo de cura do cimento pode ser melhorado com a absorção significativa de gás carbônico em detrimento do uso de vapor e aquecimento como é feito atualmente. Neste caso, o CO₂ é proveniente dos gases de combustão da própria indústria e de outros locais próximos. Outro ponto a ser ressaltando é o fato das propriedades mecânicas do produto final ser as mesmas do material obtido pelo processo convencional (NETL, 2011).

9.2. Plásticos e Policarbonatos

Monômeros como eteno e propeno podem ser combinados com o CO₂ para a produção de diversos policarbonatos. A vantagem de se usar este gás está na sua capacidade de polimerizar sem a necessidade de ser converter em CO ou em outras espécies reativa para a copolimerização, diminuindo assim a energia do processo (NETL, 2011).

Os usos desses plásticos e policarbonatos produzidos a partir de CO₂ podem ter diversas aplicações como sacos plásticos, laminados e revestimento. Caso o material seja usado em aterros, pode-se dizer que o dióxido de carbono se torna semi armazenado. A tecnologia de utilização do CO₂ ainda é muito promissora e necessita de muitos estudos em escala piloto para sua expansão industrial (NETL, 2011).

9.4. Produtos Químicos

Pesquisas demonstram que o dióxido de carbono também pode ser empregado como matéria prima barata e amplamente disponível na fabricação de diversos insumos na indústria química. Outro ponto positivo é a economia gerada ao substituir os reagentes químicos mais caros e perigosos no processo convencional.

Devido a sua termodinâmica estável, o CO₂ pode ser convertido em diversos outras substâncias de grande valor econômico e importantes em outros processos industriais. Dentre eles destacam-se: metano, metanol, geração de hidrogênio, polímeros, uréia, carbonato orgânicos e inorgânicos, reagentes diversos e até mesmo em insumos para química fina. A figura 32 sugere as possibilidades de transformação do CO₂ (MCDOWELL, et al., 2010).

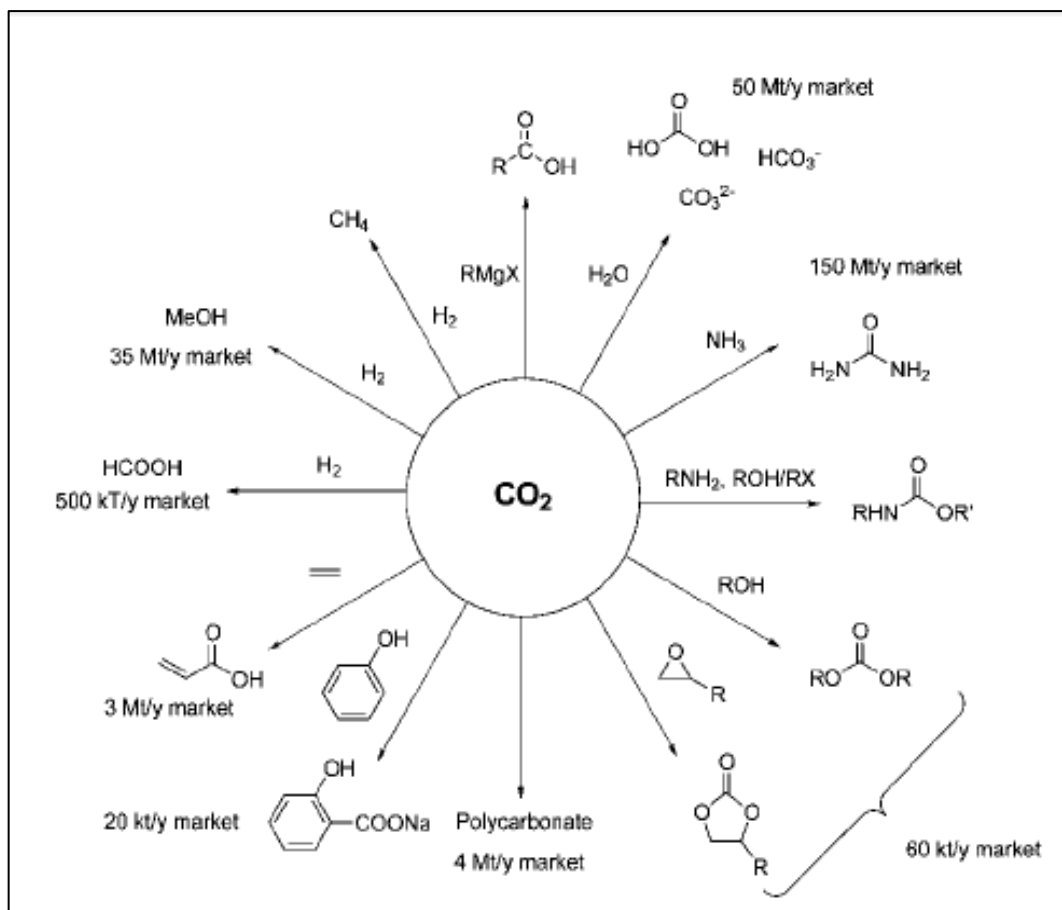


Figura 32: Transformação química do CO₂ em diversas commodities químicas e volumes de mercado. Fonte: MCDOWELL, *et al.*, 2010 (2010).

Muitos são os desafios para a aplicação do CO₂ a níveis industriais. Algumas reações ainda impraticáveis para a produção em escala industrial ou possuem um limitado mercado em potencial (BOOT-HANDFORD, *et al.*, 2014). Atualmente as pesquisas se concentram no desenvolvimento de catalisadores avançados e processos de fabricação mais eficientes para conversão de CO₂ a produtos de maior valor agregado de interesse econômico (NETL, 2013).

10. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do cenário das mudanças climáticas, as tecnologias de Captura e Armazenamento de Carbono CCS tem se mostrado promissoras. O grande atrativo é ser uma tecnologia end-of-pipe, ou seja, não interfere nas metodologias industriais, uma vez que atua apenas no final do processo.

O CO₂ capturado é confinado em reservatórios geológicos contribuindo para a mitigação das emissões industriais. Outra possibilidade é a produção de carbonatos estáveis, tratamento de resíduos industriais, e também matéria prima para a produção de importantes insumos em diversos tipos de indústrias químicas.

A CCS é um amplo campo de estudos, pois ainda esbarra grandes problemas como gasto energético excessivo, desenvolvimento de agentes de captura mais eficientes, e resistentes à degradação dentre outras barreiras tecnológicas.

11. Referências Bibliográficas

ALVARADO, V.; MANRIQUE, E. Enhanced Oil Recovery. An Update Review. **Energies**, v. 3, p. 1529 - 1575, 2010.

ANDRADE, J. C. S.; COSTA, P. Mudança Climática, Protocolo de Kyoto e Mercado de Crédito de Carbono: desafios à governança ambiental global. **Organizações & Sociedade**. v. 15, n. 45, p. 29-45, 2008.

ARAÚJO, O. Q. F., MEDEIROS, J. L.; ALVES, R. M. B. CO₂ Utilization: A Process Systems Engineering Vision. 2014, p. 35-88. In: **CO₂ Sequestration and Valorization**. Rio de Janeiro: InTech. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/co2-sequestration-and-valorization>> Acesso em 19 de julho de 2014.

BAREATO, L. P. P. J. R.; NETO, J. Q. T. **Os tratados internacionais sobre o meio ambiente como supedâneo aos direitos humanos e sua incorporação no ordenamento brasileiro**. In: ENCONTRO NACIONAL DO CONPEDI, 19, 2010, Fortaleza. Anais..., CONPEDI, 2010, p. 1801 - 1808, 2010. Disponível em: <<http://www.conpedi.org.br/manaus/arquivos/anais/fortaleza/4106.pdf>> Acesso em 17 maio de 2014.

BARZAGLI, F., MANI, F.; PERUZZINI, M. From greenhouse gas to feedstock: formation of ammonium carbamate from CO₂ and NH₃ in organic solvents and its catalytic conversion into urea under mild conditions. **Green Chemistry**, v. 13, p. 1267-1274, 2011.

BATES, E. D., MAYTON, R. D.; NTAI, I.; DAVIS JR, H. CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid. **Journal American Chemical Society**, v. 124, n. 6, p. 926-927, 2002.

BOOT-HANDFORD, M. E.; ABANADES, J. C.; ANTHONY, E. J.; BLUNT, M. J.; BRANDANI, S.; MAC DOWELL, N.; FERNÁNDEZ, J. R.; FERRARI, M.C.; GROSS, R.; HALLETT, J. P.; HASZELDINE, R. S.; HEPTONSTALL, P.; LYNKFELT, A.; MAKUCH, Z.; MANGANO, E.; PORTER, R. T. J.; POURKASHANIAN, M; ROCHELLE, G. T.; SHAH, N.; YAO, J. G.; FENNELL, P. S. Carbon capture and storage update. **Energy. Environmental Science**, v. 7, p. 130-189, 2014.

BRAGA, R. B., Elementos para a compreensão da crise socioambiental. **Élisée-Revista de Geografia da UEG**, v. 2, n. 2, p. 142-153, 2013.

BRENNECKE, J. F.; GURKAN, B. E. Ionic Liquids for CO₂ Capture and Emission Reduction. **Journal Physical Chemistry Letters**, v. 1, p. 3459-3464, 2010.

BROWEN, F. Carbon capture and storage as a corporate technology strategy challenge. **Energy Policy**, v. 39, p. 2256-2264, 2011.

CAGLIARI, C., SIMIONATO FILHO, D., RAMBO, C., O Direito ambiental e a globalização. **Veredas do Direito**, v.7, n. 13/14, p. 269 - 288, 2010.

CÂMARA, G., ANDRADE, J. C., ROCHA, P.; BOEHE, D. M. CCS – **Uma Tecnologia Promissora e Seus Desafios. 2010**. Disponível em: <http://arquivos.insper.org.br/hotsites_2011/proadm/Caso_CCS_ProADM_Blog.pdf>. Acesso em 28 de junho de 2014.

CCX, 2014. Chicago Climate Exchange. Disponível em: <<https://www.theice.com/ccx.jhtml>> Acesso em 26 maio 2014.

CHEMICAL VISION 2020, Carbon Dioxide Separation Technology: **R&D Needs For the Chemical and Petrochemical Industries**, 2010. Disponível em: < www.chemicalvision2020.org > Acesso em 26 maio 2014.

CHIAVENATO, I. **Introdução à teoria geral da administração: uma visão abrangente da moderna administração das organizações**. 7ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2003.

CIFERNO, J., DIPIETRO, P. & TARKA, T. An Economic Scoping Study for CO₂ Capture Using Aqueous Ammonia. Final Report. **NETL. 2005**. Disponível em: <<http://www.canadiancleanpowercoalition.com/pdf/CAS3%20-%20Ammoniak%2520CO2%2520capture%2520NETL%2520febr.%25202005.pdf>>. Acesso em 11 de dezembro de 2014.

CIMGC, 2005. Procedimentos para Submissão de Projetos de MDL à Comissão Interministerial de Mudança Global do Clima, 2005, Brasília. Disponível em: < http://www.mct.gov.br/upd_blob/0015/15798.pdf > Acesso em 21 de junho de 2014.

CIMGC, 2013. Relatório Anual de Atividades 2012, Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0229/229527.pdf> Acesso em 21 de julho de 2014.

CONTI, J. B. Considerações sobre Mudanças Climáticas Globais. **Revista do Departamento de Geografia (USP)**, v. 16, p. 70-75, 2005.

CONWAY, W. W.; WANG, X.; FERNANDES, D.; BURNS, R.; LAWRENCE, G.; G., PUXTY; MAEDER, M. Toward Rational Design of Amine Solutions for PCC Applications: The Kinetics of the Reaction of CO_{2(aq)} with Cyclic and Secondary Amines in Aqueous Solution. **Environmental Science and Technology**, v. 46, p. 7422–7429, 2012.

_____. Comprehensive Kinetic and Thermodynamic Study of the Reactions of CO_{2(aq)} and HCO₃. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, p. 14340–14349, 2011.

_____. Toward the Understanding of Chemical Absorption Processes for Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide: Electronic and Steric Considerations from the Kinetics of Reactions of CO_{2(aq)} with Sterically hindered Amines. **Environmental Science and Technology**, v. 47, p. 1163–1169, 2013.

COSTA, I. V. L. **Análise do Potencial Técnico do Seqüestro Geológico**, 2009 p.108 Tese (Mestrado em Planejamento Energético) - Instituto Alberto Luiz Coimbra De Pós-Graduação e Pesquisa e Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.ppe.ufrj.br/pppe/production/tesis/isabella_vaz.pdf>. Acesso em 12 de dezembro de 2013.

COSTA-MATOS, H. S.; REIS, J. M. L.; SAMPAIO, R. F.; PERRUT, V. A. Rehabilitation of corroded steel pipelines with epoxy repair systems. **The Journal of Pipeline Engineering**, v. 7, n.4, p. 295-303, 2008.

CULLINANE, J. T. ROCHELLE, G. T. Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 3619 -3630, 2004.

_____. Kinetics of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Potassium Carbonate and Piperazine. **Industrial Engineering and Chemistry Research**, v. 45, p. 2531-2545, 2006.

DAVE, N. DO, T.; PUXTY, G.; ROWLAND, R.; FERON, P. H. R.; ATALLA, M. I. CO₂ capture by aqueous amines and aqueous ammonia—A Comparison. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 949-954, 2009.

DERKS, P. W. KLEINGELD, T.; VAN AKEN, C.; HOGENDOORN, J. A.; VERSTEEG, G. F. Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous piperazine solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 6837-6854, 2006.

EBNER, A. D.; RITTER, J. A., State-of-the-Art adsorption and membrane separation processes for carbon dioxide production from carbon dioxide emitting industries. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 1273-142, 2009.

EDWARDS, M. R.; TRANCIK, J. E., Climate impacts of energy technologies depend on emissions timing. **Nature Climate Change**, v. 4, p. 347-352, 2014.

FIGUEROA, J. D.; FOUT, T.; PLASYNSKI, S.; MCILVRIED, H.; SRIVASTAVA, Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 9 -20, 2008.

GAUR, A.; PARK, J. V.; JANG, J. H.; MAKEN, S.; LEE, J.; SONG, H. J. Characteristics of Alkaline Wastewater Neutralization for CO₂ Capture from Landfill Gas (LFG). **Energy Fuels**, v. 23, p. 5467-5473, 2009.

GLOBAL CCS INSTITUTE, 2014. Disponível em: <<http://www.globalccsinstitute.com/content/information-resources>> Acesso em 04 fevereiro 2015].

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O., Energia e meio ambiente no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 7-20, 2007.

GOUGH, C.; SHACKLEY, S. An Integrated Assessment of Carbon Dioxide Capture and Storage in the UK. , 2005. **Technical Report 47**, Manchester. Tyndal Centre. Disponível em: <http://www.tyndall.ac.uk/sites/default/files/t2_21.pdf> Acesso em 1 de julho de 2014.

GOULARTE, B. S.; ALVIM, A. M. A Comercialização dos créditos de carbono e seu impacto econômico e social. **Análise-Revista de Administração da PUCRS**, v. 22, n. 1, p. 77-88, 2011.

GOUVEIA, N. & MESQUITA, L.. Mercado de Carbono, **Instituto Nacional da Propriedade Industrial**: Lisboa, 2011. Disponível em: <http://www.marcasepatentes.pt/files/collections/pt_PT/1/300/302/Mercado%20do%20Carbono.pdf> Acesso em 10 de junho de 2014: DPMU -DMP.

GUIMARÃES, R. S. A construção democrática da Conferência das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento Sustentável (RIO+20). **Revista Jurídica**, v. 2, n. 21, p. 135-153, 2013.

GURKAN, B. GOODRICH, B. R.; MINDRUP, E. M.; FICKE, L. E.; MASSEL, M.; SEO, S.; SENFTLE, P.T.; WU, H.; GLASER, M. F.; SHAH, J. K.; MAGINN, E. J.; BRENNECHE, J. F.; SCHNEIDER, W. F. Molecular Design of High Capacity, Low Viscosity, Chemically Tunable Ionic Liquids for CO₂ Capture. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p. 3494-3499., 2010.

IBRI, Cadernos IBRI: série sustentabilidade. O Mercado de Carbono, 2011. Instituto Brasileiro de Relações com Investidores. Disponível em: <http://www.ibri.com.br/download/publicacoes/IBRI_Caderno_1.pdf> Acesso em 19 de maio de 2014.

IEA, A Brief History of CCS and Current Status, 2013 Disponível em: <http://www.ieaghg.org/docs/General_Docs/Publications/Information_Sheets_for_CCS_2.pdf> Acesso em 30 junho 2014.

_____. **International Energy Agency**, 2014 Disponível em: <<http://www.iea.org/>> Acesso em 1 junho 2014.

_____. **Tracking Clean Energy Progress 2014**. Energy Technology Perspectives 2014 Excerpt IEA Input to the Clean Energy Ministerial, Disponível em: <<http://www.iea.org/etp/tracking/>> Acesso em 1 junho 2014.

IPCC. **Climate Change 2007: The Physical Science Basis. WGI Fourth Assessment Report**, 2007 Cambridge. University Press. Disponível em: <http://translate.google.com.br/translate?hl=pt-BR&sl=en&tl=pt&u=www.ipcc.ch%2Fpublications_and_data%2Fpublications_and_data_reports.shtml>. Acesso em 24 de julho de 2014

_____. **Climate Change: First IPCC Assessment Report, 1990.** Cambridge: University Press. Disponível em:
<http://translate.google.com.br/translate?hl=pt-BR&sl=en&tl=pt&u=www.ipcc.ch%2Fpublications_and_data%2Fpublications_and_data_reports.shtml> Acesso em 24 de julho de 2014

_____. **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, 2005.** Disponível em:
<https://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml>

_____. **Climate Change. Mitigation of Climate Change, 2007, Work Group III Four Assessment Report, 2007.** Disponível em:
<<http://www.ipcc-wg3.de/assessment-reports/fourth-assessment-report/working-group-iii-fourth-assessment-report>> Acesso em 24 de julho de 2014

_____. **Climate Change 2007: Working Group I: The Physical Science Basis, 2007.** Disponível em:
<<http://www.ipcc-wg3.de/assessment-reports/fourth-assessment-report/working-group-iii-fourth-assessment-report>> Acesso em 24 de julho de 2014

_____. **Mudança Climática 2007: A base das Ciências Físicas, 2007.** Disponível em:
<<http://www.ipcc.ch/pdf/reports-nonUN-translations/portuguese/ar4-wg1-spm.pdf>> Acesso em 24 de julho de 2014

_____. **Intergovernmental I Panel on Climate Change. 2012.** Disponível em:
<http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/errataserrata-errata.html#table214> Acesso em 24 junho 2014.

_____. **Renewable Energy Sources and Climate, Change Mitigation, Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (SRREN), 2012.**
<www.ipcc-wg3.de/assessment-reports/fourth-assessment-report/working-group-iii-fourth-assessment-report> Acesso em 24 junho 2014.

_____. **Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013.** Disponível em
<<http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>> Acesso em 30 agosto de 2014.

JONES, C. W. CO₂ Capture from dilute gases as a component of modern global carbon management. **Annual Review of Chemical and Biomolecular**, v. 2, p. 31-52., 2011.

KAMIJO, T.; SORIMACHI, Y.; SHIMADA, D.; MIYAMOTO, O.; ENDO, T.; NAGAYASU, H.; MANGIARACINA, A. Result of the 60 tpd CO₂ capture pilot

plant in European coal power plant with KS-1TM solvent. **Energy Procedia**, v. 37, p. 813 – 816., 2013.

KARADAS, F.; ATILHAN, M.; APARICIO, S. Review on the Use of Ionic Liquids (ILs) as Alternative Fluids for CO₂ Capture and Natural Gas Sweetening. **Energy Fuels**, v. 24, p. 5817–5828, 2010.

KARGARI, A.; RAVANCHI, M. T. Carbon Dioxide: Capturing and Utilization p. 3-30. In: **Greenhouse Gases – Capturing, Utilization and Reduction**. 2 ed. Rijeka: Intech, 2012.

KAROL, I. L., KISELEV, A. A. FROL'KIS, V. A. Radiation Indices of Climate-Forming Factors and Their Estimates under Anthropogenic Climate Changes. **Russian Meteorology and Hidrology**, v. 37 ,n. 5, p. 298–306, 2012.

KIELH, J. T.; TRENBERTH, K. E. Earth annual global mean energy budget. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 78, n. 2, p. 197-208, 1997.

KIRSCHBAUM, M. U. F. Climate-change impact potentials as an alternative to global warming potentials. **Environmental Research Letters**, v. 9, p. 1-11, 2014.

KISHIMOTO, A., KANSHA, Y., FUSHIMI, C. & TSUTSUMI, A., Exergy Recuperative CO₂ Gas Separation in Post-Combustion Capture. **Industrial and Engineering Chemistry Research** , v. 50, n. 17, p. 10128–10135, 2011.

KOHL, A.; NIELSEN, R., **Gas Purification**. 5^a ed. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1997.

KOZAK, F., PETIG, A., MORRIS, E.; RHUDY, R. D. Chilled Ammonia Process for CO₂ Capture. **Energy Procedia** , v. 1, n. 1, p. 1419–1426, 2009.

KRUPICZKA, R.; ROTKEGEL, A. Z. Carbon dioxide removal from MEA - solução aquosa em PDMS Tubular Membrane. **Chemical and Process Engineering**, v. 32, n .4, p. 281-290, 2011

LAL, R., Sequestering Atmospheric Carbon Dioxide. **Critical Reviews in Plant Science**, v. 28, p. 90–96, 2009.

LI, B.; JIANG, B.; FAUTH, D. J.; GRAY, M. L.; PENNLIN, H. W.; RICHARDS, G. A. Innovative nano-layered solid sorbents for CO₂ capture. **Chemical Communications**, v. 47, p. 1719–1721, 2011.

LI, X., HAGAMAN, E.; TSOURIS, C.; LEE, J. W. Removal of carbon dioxide from flue gas by ammonia carbonation in the gas phase. **Energy & Fuels**, v. 17, n.1, p. 69-74. 2003.

LONGO, W. P., *Ciência e Tecnologia: Revolução, Inter-relação e Perspectivas*, 2004. Disponível em:

<http://ucbweb2.castelobranco.br/webcaf/arquivos/23813/7849/AULA_1_082_Desenvolvimento_Cientifico_e_Tecnologico.pdf> Acesso em 28 de junho de 2014.

MANGALAPALLY, H. P.; NOTZ, R.; HOCH, S. ASPRION, N.; SIEDER, G.; GARCIA, H.; HASSE, H Pilot plant experimental studies of post combustion CO₂ capture by reactive absorption with MEA and new solvents . **Energy Procedia**, v.1, n.1, p. 963–970, 2009.

MARQUES, R. P. S. O. ptimização de exploração de centrais de ciclo combinado com a aplicação de técnicas de captura de CO₂ dos efluentes gasosos, 2012. p.71. Tese (Mestrado Engenharia Mecânica) - Instituto Superior em Engenharia, Istituto Politécnico de Lisboa, Lisboa Disponível em:
<<http://repositorio.ipl.pt/handle/10400.21/1661>>Aceso em 23 outubro de 2014)

MATHEWS, J. A., Naturalizing capitalism: The next Great Transformation. **Futures**, v. 43, p. 868–879, 2011.

MAZUMDER, S., HERMERT, P., BRUINING, J. W. K. -H. A. A. & DRABE, K. In situ CO₂-coal reactions in view of carbon dioxide storage in deep unminable coal seams. **Fuel**, v. 85, p. 1904–1912, 2006.

MCDOWELL, N. FLORIN, N.; BUCHARD, A.; HALLETT, J.; GALINDO, A.; JACKSON, G.; ADJIMAN, C. S.; WILLIAMS, C. K.; SHAH, N.; FENNELL, P. An overview of CO₂. **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 1645–1669, 2010.

MCTI, Portal do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, 2012 Disponível em:
<<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/105.html?execview=>>>
Acesso em 22 maio 2014.

MEADOWCROFT, J.; LANGHELLE, O. **Caching the Carbon - The Politics and Policy of Carbon Capture and Storage**. Cheltenham: Edward Elgar Publishing, 2009.

MEDEIROS, J. L., VERSIANI, B. M.; ARAÚJO, O. Q. F.. A model of pipeline transportation of supercritical CO₂ for geological storage. **The journal of Pipeline Engineering**, v. 7,n. 4, p. 253 - 279, 2008.

MOHITPOUR, M., JENKINS, A.; NAHAS, G. A generalized overview of requirements for the design, construction, and operation of new pipelines for CO₂ sequestration. **Journal of Pipeline Engineering (Incorporante The journal of Pipeline Integrity)**, v. 7, n. 4, p. 237- 251, 2008.

MONTEIRO, J. G. M. S. Um estudo sobre alternativas de sequestro de carbono: métricas e otimalidade, 2009. p. 146. Tese (Mestrado em Ciências) - Escola de Química, Universidade do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro Disponível em:

<<http://tpqb.eq.ufrj.br/download/alternativas-de-sequestro-de-carbono.pdf>>

MORAES, C. H.; GIRARDI, I. M. T., Legitimação do campo econômico-político no discurso jornalístico sobre alterações climáticas. *Revista Interin*. v. 14 ,n. 2, p. 99-114, 2013.

NETL. Carbon Sequestration Program: Technology Program Plan, 2011. Disponível em <http://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Carbon%20Seq/Reference%20Shelf/2011_Sequestration_Program_Plan.pdf> . Acesso em 28 de junho de 2014.

NETL. Carbon Storage Tecnology Program Plan. 2013 Washington, USA: National Energy Technology Laboratory. Disponível em <<http://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Coal/carbon-storage/Program-Plan-Carbon-Storage.pdf>> Acesso em 28 de junho de 2014.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.. Separação de CO₂ por meio da tecnologia PSA. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 622-628, 2005.

NORD, L. O.; KOTHANDARAMAN, A.; HERZOG, H.; MCRAE, G.; BOLLAND, O. A modeling software linking approach for the analysis of an integrated reforming combined cycle with hot potassium carbonate CO₂ capture. **Energy Procedia**, v. 1, n.1, p. 741-748, 2009.

OFFICE OF FOSSIL ENERGY. Energy Gov. - Office of Fossil Energy. 2009. Disponível em: <<http://energy.gov/fe/science-innovation/carbon-capture-and-storage-research/carbon-storage-rd>> Acesso em 19 junho 2014.

ONUBR, 2013. ONUBR - Organização das Nações Unidas no Brasil. 2013. Disponível em: <<http://www.onu.org.br/grupo-de-trabalho-que-vai-criar-os-objetivos-de-desenvolvimento-sustentavel-e-criado-pela-onu/>> Acesso em 27 maio 2014.

ORES, J. C.. SALA, L.; CERVEIRA, G. P.; KALIL, S. J. Purification of carbonic anhydrase from bovine erythrocytes and its application in the enzymic capture of carbon dioxide. **Chemosphere**, v. 88, p. 255-259, 2012.

ORR JR, F. M. CO₂ capture and storage: are we ready?. **Energy Environment Science**, v. 2, p. 449-458, 2009.

PACHECO, M. A.; ROCHELLE, G. T. Rate-Based Modeling of Reactive Absorption of CO₂ and H₂S into Aqueous Methyl-diethanolamine. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 4107-4117, 1998.

PAGLIARINI, A. C.; BASTOS, J. C. R. Uma interpretação constitucional sobre a relação entre economia e direito ambiental. **Direito Mackenzie**, v. 5, n. 1, p. 37 - 52, 2012.

PANWAR, N. L., KAUSHIK, S. C.; KOTHARI, S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 1513–1524, 2011.

PARKER, M. E., MEYER, J. P.; MEADOWS, S. R. Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery Injection Operations Technologies. *Energy Procedia*, v. 1, p. 3141–3148, 2009.

PELEGRINI, V. F., 2010. O mercado de créditos de carbono: origem e dinâmica, 2010, p. 24 Tese-Artigo.(Ciências Econmicas) Faculdade de Campinas) Disponível em :
<http://www.institutocarbonobrasil.org.br/trabalhos_academicos/noticia=727150> Acesso em 29 abril 2014.

PENTEADO, R., CAVALLI, M., MAGNANO, E.; CHIAMPO, F. Application of the IPCC model to a Brazilian landfill: First results. *Energy Policy*, v. 42, p. 551-556, 2012.

PETERS, G. P., AAMAAS, B., BERNTSEN, T.; FUGLESTVEDT, J. S. The integrated global temperature change potential (iGTP) and relationships between emission metrics. *Environmental Research Letters* , v. 6, p. 1-9, 2011.

PLASYNSKI, S. I.; DAMIANI, D. Carbon Sequestration Through Enhanced Oil Recovery. 2008; Program Facts. U.S. National Energy Technology Laboratory, 04, v. 53.,
<<http://www.netl.doe.gov/publications/factsheets/program/Prog053.pdf>>. Acesso em 08 de junho de 2014.

PLASYNSKI, S. I., LITYSNKI, J. T., MCILVRIED, H. G.; SRIVASTAVA, R. D. Progress and New Developments in Carbon Capture and Storage. *Critical Reviews in Plant Science*, v. 28, p. 123–138, 2009.

PNUD. Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. 2012 Disponível em:
< <http://www.pnud.org.br/ODM.aspx>>Acesso em 27 maio 2014.

QING, Z., YINCHENG, G.; ZHENQI, N. Experimental studies on removal capacity of carbon dioxide by a packed reactor and a spray column using aqueous ammonia. *Energy Procedia*, v. 4, p. 519–524, 2011.

QUINTELLA, C. M. et al. CO₂ Capture Technologies: an overview with technology assessment based on patents and articles. *Energy Procedia*, v. 4, p. 2050-2057, 2011.

RAVAGNANI, A., LIGERO, E. L.; SUSLICK, S. B. CO₂ sequestration through enhanced oil recovery in a mature oil field. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 65, p. 129–138, 2009

REEVES, S. G. R., HARPALANI, S.; GASEM, K. Results, Status and Future Activities of the Coal-Seq Consortium. *Energy Procedia*, v. 1, p. 1719–1726, 2009.

RILEY, N., Geological Storage of Carbon Dioxide. In: **Carbon Capture : Sequestration and Storage.**, 2010, p. 155-178. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/ebook/978-1-84755-917-3#!divrelatedcontent>: Royal Society of Chemistry.

RUBIN, E. S.; RAO, A. B. A Technical, economic and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control, **Environmental science & technology** v. 36, n. 20, p. 4467-4475, 2002

RUSSO, M. E. OLIVIERI, G.; MARZOCHELLA, A.; SALATINO, P.; CARAMUSCIO, P.; CAVALEIRO, C. Post-combustion carbon capture mediated by carbonic anhydrase. **Separation and Purification Technology**, v. 107, p. 331-339, 2013.

SALAZAR, J. DIWEKAR, U.; JOBACK, K.; BERGER, A. H.; BHOWAN, A. S. Solvent selection for post – combustion CO₂ capture. **Energy Procedia**, v. 37, p. 257 – 264, 2013.

SAMANTHA, A. ZAO, A.; SHIMIZO, G. K. H.; SARKAR, P.; GRUPTA, R.. Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 1438-1463, 2012.

SANNA, A., UIBU, M., CARAMANNA, G.; KUUSIK, R. M.-V. M. M. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. **Chemical Society Reviews**, v.43, p. 8049-8080, 2014.

SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M., 2014. Captura de CO₂ em Materiais Híbridos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 112-130, 2014.

SCHOLLES, C. A., ANDERSON, C. J., STEVENS, G. W.; KENTISH, S. E., Membrane gas separation physical solvent absorption combined plant simulations for pre-combustion capture. **Energy Procedia** v. 37, n. 37, p. 1039 – 1049, 2013.

SEIFFERT, M. E. B., **Mercado de carbono e protocolo de Quioto: oportunidades de negócio na busca da sustentabilidade**, 2009. São Paulo: Atlas.

ŠESTÁK, J., HUBÍK, P. & MAREŠ, J. J., Thermal analysis scheme aimed at better understanding of the Earth's climate changes due to the alternating irradiation. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 101, n. 2 p. 567-575, 2010.

SHINDELL, D. LAMARQUE, J. F.; SCHULZ, M.; FLANNER, M.; JIAO, C. T. Radiative forcing in the ACCMIP historical and future climate simulations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 6, p. 2939-2974, 2013

SILVA, C. L., FREIRE JR, W. R.; BASSETO, L. I., Mercado de carbono e instituições: oportunidades na busca por um novo modelo de desenvolvimento. **Interciência**, v. 37, n. 1, p. 8-13, 2012.

SILVA, F. A. C., ESPÍNOLA, M. J. C. E.VI; LAR, R. M. Gestão do conhecimento e inteligência competitiva: desafios para as organizações produtiva. **Informação & Sociedade: Estudos** , v. 16, n. 1, p. 91-100, 2006.

SILVA, P. B. R. M. **O mercado de carbono: novas oportunidades com base no desenvolvimento sustentável**, 2011. p. 108. Tese (Mestrado em Contabilidade e Finanças). - Instituto Superior Politécnico do Porto, Porto.

SILVA, T. D.; MENEZES, M. S. Uma discussão ambiental: o aquecimento global e a busca pelo desenvolvimento sustentável. **Geografia em Atos**, v. 1, n. 7, p. 29 - 43, 2007.

SMITH, S. J. KARAS, J.; EDMONDS, J.; EON, J.; MIZRAHI, A. Sensitivity of multi-gas climate policy to emission metrics. **Climate Changes**, v. 117, n. 4, p. 663-675, 2013.

SOLOMON, S. Carbon Dioxide Storage: Geological Security and Environmental Issues – CaseStudy on the Sleipner Gas field in Norway, **Bellona Report**. Março, 2007. Disponível em: <http://bellona.no/filearchive/fil_CO2_storage_Rep_Final.pdf>. Acesso em 15 de julho de 2014.

SOUZA, G. D.; RIBEIRO, W. C.NovaGerar: Experiência pioneira do Brasil no MDL. **Cronos**, v. 10, n. 2, p. 15-34. 2009

THOMAS, S., Enhanced Oil Recovery – An Overview. **Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP**, n. 63, n.1, p. 9-19, 2008.

TOLENTINO, M.; ROCHA FILHO, R. C. A química do efeito estufa. **Química Nova na Escola**, v, 8, p. 10 - 14, 1998.

TOL, R. S. J.; BERNTSEN, T. K.; O'NEILL, B. C.; FUGLESTVEDT, J. S.; SHINE, K. P..A unifying framework for metrics for aggregating the climate effect of different emissions. **Environmental Research Letters** , v. 7, p. 1-8, 2012.

TORRES FILHO, E. T., O papel do petróleo na geopolítica americana. p. 181-229, 2008 In: **Estados Unidos: Presente e Desafios**. Brasília: Fundação Alexandre de Gusmão Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbpi/v49n2/a09v49n2.pdf>> Acesso em 27 de fevereiro de 2014,

UNFCCC, Kyoto Protocol. Kyoto, **United Nations**. 1998. Disponível em : <<http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>> Acesso em 31 maio 2014.

_____.Doha amendment to the Kyoto Protocol. Doha, 2012. Disponível em: <http://unfccc.int/files/kyoto_protocol/application/pdf/kp_doha_amendment_english.pdf>Acesso em 31 maio 2014.

_____. Kyoto Protocol, Doha, 2013. Disponível em: <http://unfccc.int/files/kyoto_protocol/application/pdf/kp_consolidated_text.pdf>. Acesso em 31 maio 2014.

_____. United Nations Framework Convention on Climate Change. Disponível em: <<http://unfccc.int/2860.php>> Acesso em 31 maio 2014.

UNGER, N. Global Climate Forcing by Criteria Air Pollutants. **Annual Review of Environmente Resources**, v. 37, p. 1–24., 2013

WANG, Z. FANG, M.; PAN, Y.; YAN, S.; LUO, Z. Comparison and selection of amine-based absorbents in membrane vacuum regeneration process for CO₂ capture with low energy cost. **Energy Procedia** , v. 37, p. 1085 – 1092, 2013.

XIANG, Q., FANG, M., YU, H.; MAEDER, M. Kinetics of the Reversible Reaction of CO₂(aq) and HCO₃⁻ Sarcosine Salt in Aqueous Solution. **The Journal of Physical Chemistry A.**, v. 116, p. 10276–10284., 2012.

ZEVENHOVEN, R., FAGERLUND, J.; SONGOK, J. K. CO₂ mineral sequestration: developments toward large-scale application. **Greenhouse Gas Science and Technology**, v. 1, p. 48–57., 2011.

ZOMEREN, A. et al., Changes in mineralogical and leaching properties of converter steel slag resulting from accelerated carbonation at low CO₂ pressure. **Waste Management**, v. 31, p. 2236–2244, 2011.

