



UNIVERSIDADE CATÓLICA DO SALVADOR

Campus Pituaçu

Engenharia Química

JULIANA SOUSA E SOUZA

**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS DE
CAPTURA DO CO₂**

**SALVADOR
2021**

JULIANA SOUSA E SOUZA

**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS DE
CAPTURA DO CO₂**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Católica do Salvador como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Bello Neves.

**SALVADOR
2021**

FICHA CATALOGRÁFICA

JULIANA SOUSA E SOUZA

**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS DE
CAPTURA DO CO₂**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Católica do Salvador como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Salvador, _____ de _____ de _____.

Banca Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Bello Neves

Prof. George de Souza Mustafa

Prof. Wagner Mônico Almeida Conceição

AGRADECIMENTO

Agradeço a minha família, por sempre estar presente, principalmente nos momentos de maiores dificuldades.

Agradeço aos meus pais pelo apoio e incentivo, em especial a minha mãe, por sempre sonhar junto comigo.

Agradeço ao corpo docente de engenharia química da Ucsal, com os quais eu tive a oportunidade de aprender.

RESUMO

As emissões globais anuais de gases de efeito estufa vêm crescendo substancialmente desde o ano de 2016, período em que houve uma queda destas emissões. Das emissões totais de gases de efeito estufa, o dióxido de carbono (CO_2) ocupa o primeiro lugar 74%, seguido pelo metano (CH_4) responsável por 17% e óxido nitroso (N_2O), 6,2%, e os gases fluorados (compostos de HFCs, PFCs, SF_6 e NF_3) que representa 2% das emissões globais e são provenientes de processos industriais. Atualmente o mundo já convive com as consequências das mudanças climáticas, provenientes do efeito estufa, em vista disso, mais ações que venham a controlar essas emissões, em principal ao do dióxido de carbono, que é gás de maior contribuição para o efeito estufa, precisam ser colocadas em prática. Captura do CO_2 é considerado uma importante via para mitigação climática, existem quatro tipos de sistemas básicos para a captura de CO_2 , estas podem ser subdivididas em pós-combustão, pré-combustão, combustão com oxigênio e processo industrial. Existem várias tecnologias para a captura do CO_2 da combustão de combustíveis fósseis nas plantas de geração de energia. Estas incluem, principalmente, absorção química e física, adsorção, membranas, líquidos iônicos e processo criogênico. No desenvolvimento deste trabalho foram discutidos as principais tecnologias de captura do CO_2 , assim como as vantagens e desvantagens de cada uma destas. O presente trabalho, teve como objetivo principal mapear e realizar uma comparação entre as principais tecnologias para captura do dióxido de carbono (CO_2) na atividade industrial e na geração de energia.

Palavras-chave: Dióxido de carbono. Captura do CO_2 . Tecnologias de captura.

ABSTRACT

The annual global emissions of greenhouse gases have been growing substantially since 2016, a period in which there was a fall in these emissions. Of the total emissions of greenhouse gases, carbon dioxide (CO₂) occupies the first place 74%, followed by methane (CH₄) responsible for 17% and nitrous oxide (N₂O), 6.2%, and fluorinated gases (composed of HFCs, PFCs, SF₆ and NF₃) which represents 2% of global emissions and come from industrial processes. Currently, the world already lives with the consequences of climate change, resulting from the greenhouse effect, in view of this, more actions that may control these emissions, especially that of carbon dioxide, which is the gas that contributes the most to the greenhouse effect, be put into practice. CO₂ capture is considered an important route for climate mitigation, there are four types of basic systems for CO₂ capture, these can be subdivided into post-combustion, pre-combustion, combustion with oxygen and industrial process. There are several technologies for capturing CO₂ from the combustion of fossil fuels in power generation plants. These mainly include chemical and physical absorption, adsorption, membranes, ionic liquids and cryogenic process. In the development of this work, the main CO₂ capture technologies were discussed, as well as the advantages and disadvantages of each one. The present work had as main objective to map and carry out a comparison between the main technologies for the capture of carbon dioxide (CO₂) in industrial activity and in the generation of energy.

Keywords: Carbon dioxide. CO₂ capture. Capture technologies.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 JUSTIFICATIVA	15
3 OBJETIVOS	16
3.1 OBJETIVOS GERAL	16
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1 O SEQUESTRO DO CARBONO	17
5 TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE CO ₂	19
5.1 TECNOLOGIAS E PROCESSOS DE CAPTURA	20
5.2 PROCESSOS DE CAPTURA DO CO ₂	21
5.2.1 Captura Pré- Combustão	21
5.2.2 Captura Pós- Combustão.....	22
5.2.3 Captura Oxi- Combustão	23
5.2.4 Looping Químico.....	24
5.2.5 Processo de Separação Industrial.....	27
5.3 TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DO CO ₂	27
5.3.1 Membranas.....	27
5.3.2 Absorção.....	30
5.3.3 Absorção Física	30
5.3.4 Absorção Química	34
5.3.5 Destilação Criogênica	38
5.3.6 Adsorção.....	40
5.3.7 Líquidos Iônicos.....	44
5.3.8 Ciclo de carbonatação - calcinação.....	45
6 DISCUSSÃO DAS DIFERENTES TECNOLOGIAS	47
6.1 DISCUSSÃO DOS PROCESSOS DE CAPTURA DO CO ₂	47
6.1.1 Pós-Combustão	47
6.1.2 Oxi-Combustão	48
6.1.3 Pré-Combustão.....	48
6.1.4 Looping Químico.....	48
6.2.1 Membranas.....	49
6.2.2 Adsorção.....	49

6.2.3 Processo Criogênico	49
6.2.4 Ciclo de carbonatação - calcinação.....	50
6.2.5 Líquidos Iônicos	50
6.2.6 Absorção.....	51
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
REFERÊNCIAS	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1: Panorama Geral sobre captura de estocagem de carbono -----	17
Figura 5.1: Tecnologias de Captura do CO ₂ -----	20
Figura 5.2: Esquema Captura Pré-Combustão-----	21
Figura 5.3 : Diagrama sistema pós combustão-----	22
Figura 5.4: Esquema de Captura CO ₂ por Oxi-combustão -----	23
Figura 5.5: Concepção de looping químico. -----	25
Figura 5.6: Membrana de absorção de gás -----	27
Figura 5.7: Membrana de separação de gás -----	28
Figura 5.8: Fluxograma Convencional para Captura de CO ₂ -----	32
Figura 5.9: Separação pelo método da criogenia -----	35
Figura 6: Esquema processual do processo de carbonatação-calcinação-----	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Sistemas de separação -----	28
Tabela 6.1 : Comparação de diferentes tecnologias-----	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCS - CO₂ Capture and Storage

CFC – Clorofluorcarbonos

CLC - Chemical Looping Combustion

ESA - Electrical Swing Adsorption

FGP - Fluid Gas Desulfurization

GEE - Gases de efeito estufa

MEA - Monoetanolamina

PSA - Pressure Swing Adsorption

RFG – Reflux Flue Gas

SEEG- Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa

TSA - Temperature Swing Adsorption

LISTA DE SÍMBOLOS

C- Carbono

CaO- óxido de cálcio

CH₄- Metano

CO₂ - Dióxido de Carbono

H₂O - Água

Me - Metal

MeO - óxido de Metal

N₂- Nitrogênio

NO_x – Óxidos de nitrogênio

O₂- Oxigênio

SO_x - Óxidos de enxofre

1 INTRODUÇÃO

O termo efeito estufa refere-se a um fenômeno natural na qual parte da radiação solar é absorvida por determinados gases, estes são denominados como gases do efeito estufa. Os gases do efeito estufa formam uma camada que retém mais da metade dos raios solares na atmosfera terrestre, isto é um efeito benéfico causado por este fenômeno, visto que sem este processo natural, a temperatura da Terra seria em torno de 19°C abaixo de zero, dificultando o desenvolvimento da vida. O grande problema é a potencialização do efeito estufa, ou seja, quando ocorre a emissão em excesso de gases estufa que causa o aquecimento global, o aumento gradual da temperatura média do planeta terra.

A variação da radiação infravermelha retida pela atmosfera terrestre provocada por alterações na concentração de gases-estufa está entre as principais causas que levam às alterações climáticas. Os gases responsáveis por reter a radiação infravermelha e consequentemente o calor são: o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O), os clorofluorcarbonetos (CFCs) e os hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs), dentre estes, o que se destaca é o dióxido de carbono, 57% das emissões de gases causadores do efeito estufa são atribuídos ao dióxido de carbono, ele pode ser naturalmente encontrado na atmosfera e provém da expiração dos seres vivos, dos processos de decomposição e combustão. As queimadas e a utilização dos combustíveis fósseis são as principais causas do aumento da concentração do gás carbônico. Ele apresenta pouca capacidade de retenção de calor comparado aos demais, como por exemplo o metano, porém permanece da atmosfera por um longo período.

Segundo a SEEG (Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa) o Brasil emitiu 2,2 bilhões de toneladas de gases de efeito estufa (GEE) em 2019.

Existem formas de reduzir as emissões dos gases do efeito estufa e consequentemente mitigar as mudanças climáticas. A captura e armazenamento de CO₂ é um conjunto de tecnologias que permitem a captura do mesmo proveniente da combustão de combustíveis fósseis em centrais termoeletricas ou em processos industriais, o transporte através de tubulações e o seu armazenamento no subsolo, em poços de gás e petróleo esgotados, formações salinas ou a sua utilização na indústria química (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

O Brasil possui uma meta de redução de gases de efeito estufa para 2025, inscrita na NDC (Contribuição Nacionalmente Determinada), de 2015, esta foi estabelecida

voluntariamente, porém tornou-se obrigatório com a promulgação do acordo de Paris no Brasil, em junho de 2017. Pela NDC, o país se compromete a reduzir suas emissões líquidas em 37% até 2025 em relação aos níveis de 2005, o que totaliza uma emissão máxima de 1,3 bilhão de toneladas líquidas de CO₂. Além da meta para 2025, a NDC tem um indicativo de meta para 2030, de 43% de redução. (SEEG, 2019).

O presente trabalho tem como objetivo, discutir diferentes tecnologias utilizadas para a captura do CO₂ e o estado de desenvolvimento que se encontra cada uma delas, para isso, primeiro foi realizado uma discussão a respeito do efeito estufa e seus gases causadores, destacando a análise do dióxido de carbono (CO₂), como sendo o principal, posteriormente as tecnologias de captura e armazenamento de CO₂ serão apresentadas para em seguida, ser realizado uma comparação entre estas, abordando as vantagens e desvantagens de cada uma destas e como conclusão do trabalho, foram apresentadas as considerações finais a respeito do tema.

2 JUSTIFICATIVA

O presente trabalho de conclusão de curso visa realizar um estudo de revisão bibliográfica a respeito das tecnologias de captura do dióxido de carbono (CO₂), um dos principais gases causadores da potencialização do efeito estufa.

O aumento da emissão do dióxido de carbono (CO₂) nos últimos anos pode ser justificado pelo crescimento econômico, visto que a maior parte das emissões associadas ao gás carbônico são provenientes de processos industriais e geração de energia.

Em decorrência das mudanças climáticas que vem sendo acentuadas ao decorrer dos anos, como consequência do efeito estufa que está atrelado ao aumento das emissões dos chamados gases estufas, faz-se necessário um estudo a respeito das medidas de contenção que podem ser aplicadas com o intuito de minimizar os impactos gerados no meio ambiente, isso porque cada tecnologia apresenta suas vantagens e desvantagens e nos últimos anos vêm-se propondo novas alternativas com intuito de se usar como tratamento dessas emissões gasosas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAL

- Apresentar uma revisão bibliográfica a respeito das principais formas de captura e armazenamento do dióxido de carbono (CO₂).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Mapear as principais tecnologias para captura do dióxido de carbono (CO₂) na atividade industrial e na geração de energia;
- ✓ Realizar uma comparação entre as principais tecnologias usadas para captura de dióxido de carbono, demonstrando as vantagens e desvantagens no uso de cada uma destas;
- ✓ Apresentar como se encontra o atual estado de desenvolvimento de cada uma destas tecnologias.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 O SEQUESTRO DO CARBONO

Capturar CO₂ significa removê-lo seletivamente de uma mistura gasosa ou efluentes gasosos, que podem abranger desde o gás natural (formado principalmente por CH₄, com percentuais variados de CO₂ e até H₂S em alguns casos), efluentes gasosos de processos industriais e termoeletrônicos, ou o próprio ar.

A etapa de captura representa apenas uma das do sequestro de CO₂, a primeira destas, as posteriores incluem o transporte e a estocagem. O sequestro do CO₂, pode ocorrer naturalmente, através da fotossíntese das plantas ou de fitoplânctons presentes nos oceanos. O sequestro de carbono artificial é realizado principalmente a partir da captura de CO₂ de efluentes de fontes estacionárias, com o posterior transporte e estocagem ou armazenamento. (MIRANDA, 2019)

Após capturado, o CO₂ pode ser estocado ou convertido em algum outro produto. Na figura 4.1 é mostrado um panorama geral que mostra as possíveis fontes estacionárias de CO₂, a etapa de captura e suas opções tecnológicas e as diferentes destinações para este gás, considerando-se a sua estocagem - captura e estocagem de carbono - CCS, geológica, nos oceanos ou na biomassa, ou a sua conversão e uso - captura e utilização de carbono - CCU - que pode ser na recuperação avançada de reservatórios de óleo e gás - EOR, na carbonatação mineral, na sua conversão química e na conversão em combustíveis, especificamente (MIRANDA, 2019).

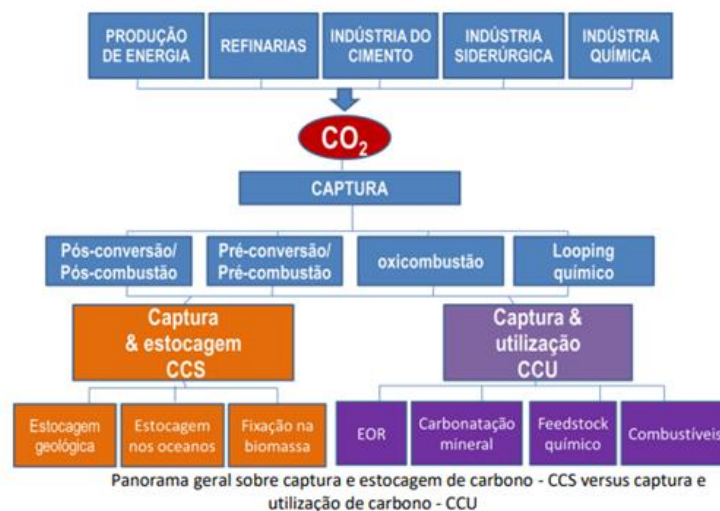


Figura 4.1: Panorama Geral sobre captura de estocagem de carbono. Fonte: (MIRANDA et al., 2019).

A maior fonte de CO₂ é, de longe, resultante da oxidação do carbono proveniente da queima de combustíveis fósseis. Estas emissões estão associadas às centrais termoelétricas, refinarias e indústrias pesadas (METZ ET AL., 2005).

O CO₂ emitido a partir de fontes não relacionadas com a combustão tem origem relacionada a uma variedade de processos de produção industrial que transformam materiais através de processos químicos, físicos ou biológicos. Entre estes processos encontram-se:

- Uso de combustíveis para os processos petroquímicos;
- Uso de carbono como agente redutor na produção comercial de metais através de minérios;
- Decomposição térmica de calcário e dolomite na produção de cimento e cal;
- Fermentação da biomassa.

5 TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE CO₂

Proveniente da sigla em inglês CCS (CO₂ Capture and Storage), a captura e armazenamento de CO₂, consiste em um sistema dividido em três etapas: (1) Captura do CO₂, (2) Transporte e (3) armazenamento que têm como objetivo, a atenuação das emissões de CO₂, sendo assim de grande importância no combate às alterações climáticas e em especial ao aquecimento global. (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012; REIS, 2013).

Três grandes áreas são responsáveis pela geração e liberação do CO₂ em grande quantidade lançando-o para atmosfera, são estas, refinarias, a geração de eletricidade nas termoelétricas e processos industriais que necessitem de um grande consumo de energia, a exemplo, das indústrias de cimento e do aço-ferro. A captura deste CO₂ deve ser realizada e ela pode acontecer em qualquer instalação que utilize combustíveis fósseis ou biomassa, desde que a escala de emissões seja grande o suficiente, como as áreas citadas anteriormente. Em outras fontes tais como: transporte, agricultura e residencial a captura torna-se inviável, em virtude da dispersão dessa emissão. (IPCC, 2005)

É importante ressaltar que esforços vêm sendo feitos para evitar a queima de combustíveis fósseis: o desenvolvimento e a utilização de fontes de energia limpas, tais como a energia solar, eólica, nuclear, e aquela que utiliza o hidrogênio como fonte de energia; a captura indireta do CO₂, por meio da utilização do processo natural, ou seja, a fotossíntese, como a utilização do CO₂ gerado para o crescimento de microalgas para a produção de biodiesel (LAM; LEE; MOHAMED, 2012).

Atualmente, existem tecnologias da captura e armazenamento de CO₂, estas podem ser conhecidas também pela sigla em inglês CCS (CO₂ Capture and Storage), e se subdividem em três etapas: captura de CO₂ do gás de combustão e compressão do mesmo, transporte e armazenamento.

5.1 TECNOLOGIAS E PROCESSOS DE CAPTURA

Existem várias tecnologias para a captura do CO₂ da combustão de combustíveis fósseis nas plantas de geração de energia. Estas incluem, principalmente, absorção química e física, adsorção, membranas e processo criogênico (separação a baixas temperaturas). (VANRELL, 2016). A figura 5.1 exibe, de forma esquemática, as tecnologias de captura de CO₂ mais utilizadas.

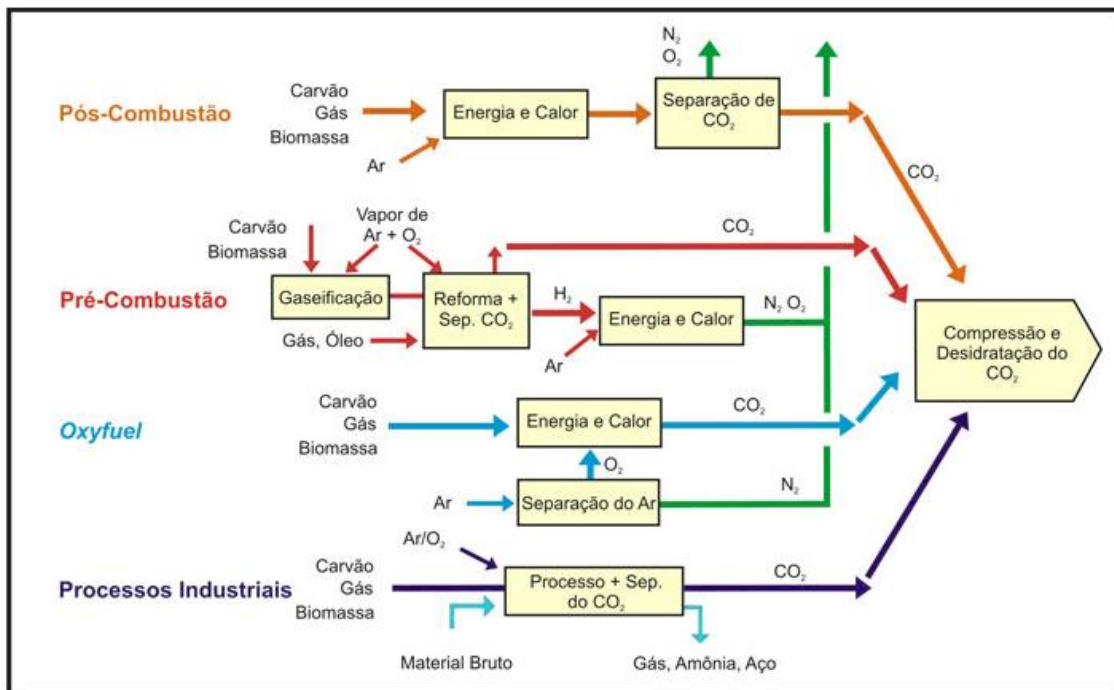


Figura 5.1: Tecnologias de Captura do CO₂. Fonte: (IPCC,2005)

5.2 PROCESSOS DE CAPTURA DO CO₂

As opções disponíveis para a captura do CO₂ subdividem-se em cinco; captura Pré-combustão, captura pós-combustão, oxi-combustão, processo industrial e captura por looping químico.

5.2.1 Captura Pré- Combustão

Na captura pela técnica de pré-combustão, o CO₂ é removido antes da combustão e então armazenado. A captura do CO₂ além de ocorrer antes da combustão envolve também a oxidação parcial do combustível utilizado, usado posteriormente nas centrais de produção de energia com ciclo combinado de gasificação integrado (IGCC–Integrated Gas Combine Cycle), principalmente nas que utilizam carvão, pois oferecem uma eficiência elevada e uma redução nos custos de controle das emissões poluentes (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

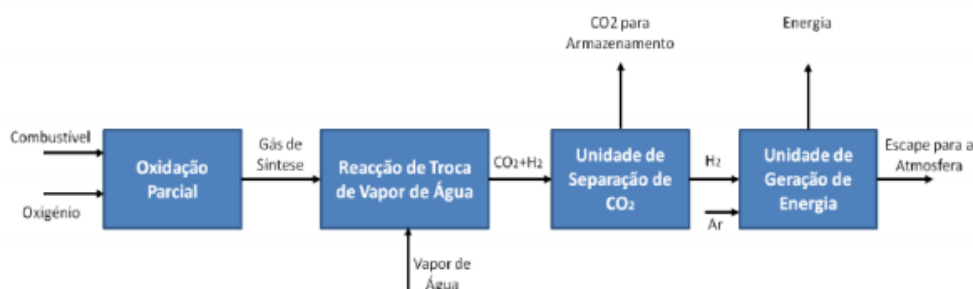
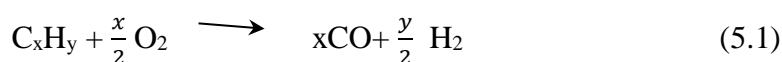
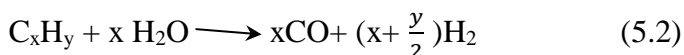


Figura 5.2: Esquema Captura Pré-Combustão. Fonte: (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

O combustível primário representado no esquema da figura 2.5 pode ser carvão, gás natural ou petróleo, este é primeiramente, "gaseificado" produzindo o gás de síntese formado por CO e H₂. Este gás é o produto obtido pela reação do combustível com oxigênio (combustão incompleta), para combustíveis líquidos ou gasosos, conforme a reação 5.1 abaixo:



Este gás pode ser obtido também através da reação do vapor de água para combustíveis sólidos, segundo a reação química 5.2



Ambas as reações ocorrem a elevada temperatura (1400°C) e pressão (500-800 psi) (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

Em seguida, o gás de síntese reage com vapor de água produzindo CO₂ e H₂ segundo a reação 2.5.3 .



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

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

5.2.2 Captura Pós- Combustão

Como já citado anteriormente, as emissões em de CO₂ em larga escala são de decorrentes da produção de energia, produção de ferro e aço, indústria do cimento e refinarias. Em alguns destes processos, a queima direta de combustível em câmaras de combustão é a forma mais rentável, economicamente, para extrair e usar a energia contida no combustível, sendo assim, a importância estratégica da técnica de captura do CO₂ de pós- combustão torna-se evidente. Sendo assim, a captura do CO₂ na fase de pós-combustão é o processo mais utilizado nas centrais geração de energia a partir da queima de combustíveis fósseis, sendo, também, utilizado em indústrias que emitem grandes volumes de CO₂.

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

Um diagrama simplificado de blocos da pós-combustão pode ser visto na Figura 5.3.

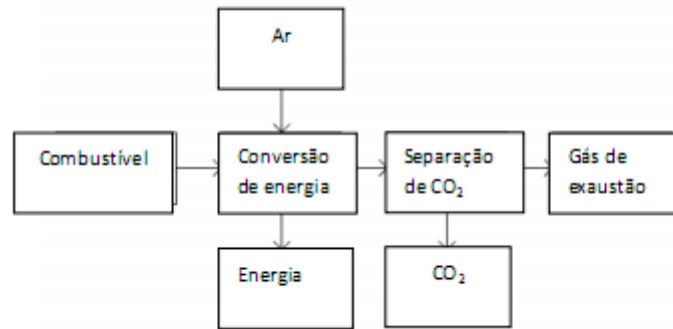


Figura 5.3 – Diagrama sistema pós combustão. Fonte: (FERON; HENDRIKS, 2005).

Na pós-combustão, devido à baixa concentração do CO_2 , existem grandes desafios no projeto dos equipamentos devido à grande escala necessária e à utilização de sistemas de resfriamento. (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013). As principais tecnologias de captura de CO_2 utilizadas na pós-combustão são a absorção química, a adsorção, a separação por membranas e a criogenia.

5.2.3 Captura Oxi- Combustão

O processo de oxi-combustão consiste na queima do combustível em uma atmosfera com O_2/CO_2 no lugar de ar. Em uma unidade de separação de ar, ocorre a separação do O_2 no estado líquido do N_2 gasoso. O oxigênio puro, com uma pureza que vai de 95 até 99 % é geralmente é obtido por um processo de destilação criogênica (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013). A figura 2.4.5 abaixo representa o processo de oxi-combustão.

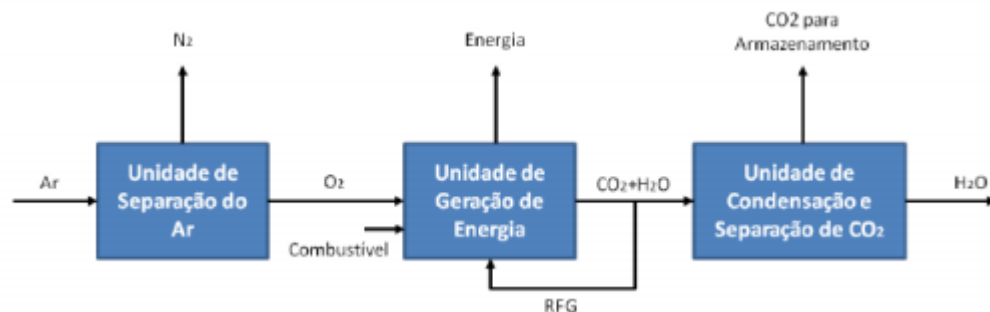


Figura 5.4: Esquema de Captura CO_2 por Oxi-combustão Fonte: (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

Após o oxigênio ser separado do nitrogênio, este para a segunda etapa, que tem como alimentação, além do oxigênio, combustível e uma corrente de RFG (Reflux Flue Gas), esta é

um reciclo associado a uma corrente de saída da unidade de geração de energia, que tem como produtos o CO_2 e H_2O . A combustão do oxigênio puro gera uma temperatura de combustão de $3500\text{ }^\circ\text{C}$, este é um valor muito alto para os materiais comumente utilizados nos fornos de combustão para a geração de energia, sendo assim, para controlar a temperatura de combustão e diminuir a temperatura de chama na faixa dos $1500\text{ }^\circ\text{C}$ é necessário diluir o O_2 para uma concentração de 30 a 35% O_2 e 65 a 70% de CO_2 reciclado (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

Nestas condições, a combustão resulta em um gás com uma concentração de entre 75 a 80 % de CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ e traços de impurezas, como NO_x e SO_x , sendo que o vapor de água é facilmente removido por condensação e por último o CO_2 é comprimido para ser transportado e armazenado.

Este processo tem como principal vantagem a elevada concentração de CO_2 obtido, entre 75 a 80%, em contrapartida a grande desvantagem é que a unidade de separação do ar tem um custo alto, visto que é necessário o investimento em equipamentos

A utilização deste processo de combustão, tem como principal vantagem a elevada concentração de CO_2 obtido no processo, 75-80%, permitindo utilizar um método simples de captura e de baixo custo. Antes da captura do CO_2 , devem separar-se as impurezas NO_x , SO_x e o material particulado. Um precipitador eletrostático é utilizado para remover o material particulado e a tecnologia FGD (fluid gas desulfurization) para separar o SO_x . Para realizar a captura do CO_2 os gases são resfriados para condensar o vapor de água. A grande desvantagem é que a unidade de separação do ar tem um custo muito alto de investimento em equipamentos, assim como na operação da unidade (OLAJIDE, 2010a).

5.2.4 Looping Químico

Proveniente da sigla CLC (Chemical Looping Combustion), o looping químico é uma tecnologia nova e promissora para a captura do dióxido de carbono, que envolve a transferência do oxigênio do ar de combustão para o combustível, sem haver o contato direto entre o ar e o combustível, é o processo de combustão onde o oxigênio necessário para a combustão é transferido através de um óxido de metal, no lugar do ar, resultando em um gás de combustão com maior concentração de CO_2 . Para que esta transferência ocorra dois leitos

fluidizados contendo óxidos metálicos são interligados – o reator do ar e o do combustível, conforme mostra a figura 5.5 abaixo.

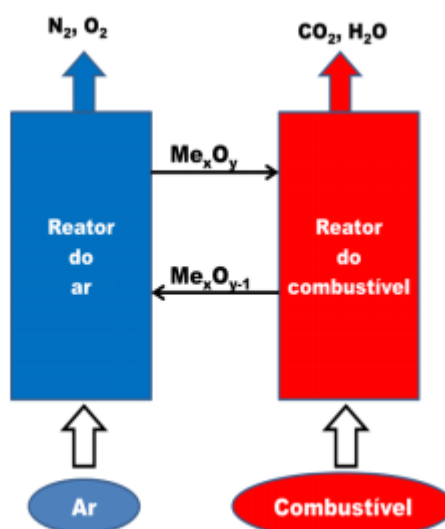
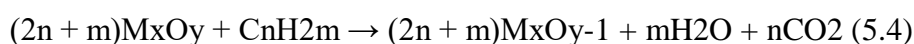
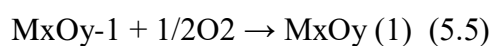


Figura 5.5: Concepção de looping químico. Fonte: (MIRANDA.et al., 2018).

Em um sistema CLC o óxido metálico é transportado entre dois reatores de leito fluidificado, o reator do ar e o reator do combustível. Neste sistema, o combustível e o ar nunca entram em contato, obtendo um gás de combustão que não está diluído com N_2 e, portanto, com maior concentração de CO_2 . No reator de combustível, ou redutor, o óxido do metal reage com o combustível produzindo o gás de combustão com CO_2 e H_2O e o metal, segundo a reação:



O CO_2 pode ser capturado, realizando uma separação do vapor de água por condensação. O CO_2 é finalmente comprimido para obter CO_2 líquido e então ser transportado e armazenado. O metal (Me) obtido na redução do óxido, é transportado para o reator do ar, onde é novamente oxidado para formar novamente o óxido e fechar o ciclo.



A temperatura de operação dos reatores é na faixa de 800-1200 °C e a pressão de 1- 69 atmosferas dependendo fortemente do tipo do óxido utilizado, assim como do tamanho de partícula. Esta tecnologia CLC tem varias vantagens devido ao fato de que não tem consumo de energia na separação do CO_2 e há uma redução na emissão de NO_x já que o ar não está em

contato com o combustível. Porém, é um processo que ainda está no estágio de pesquisa e desenvolvimento, não existindo ainda em escala industrial.(SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

5.2.5 Processo de Separação Industrial

Emprega uma tecnologia muito similar ao sistema de captura pré-combustão. Este processo é aplicado em plantas de purificação de gás natural e de hidrogênio contido no gás de síntese para produção de amônia, alcoóis e combustíveis. Outros processos industriais que também fazem uso desta técnica são a produção de aço e de cimento (IPCC, 2005).

5.3 TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DO CO₂

5.3.1 Membranas

As membranas atuam como uma barreira seletiva que restringe parcial ou totalmente a passagem de uma ou mais espécies de uma corrente de alimentação podendo ser utilizadas para separar componentes de misturas gasosas. A tecnologia de membranas é um processo de separação de fluidos baseado na lei de Fick de transferência de massa, na qual a força motriz é a diferença de pressão parcial. Neste processo, a membrana é uma barreira semipermeável que restringe a passagem das moléculas permitindo que algumas espécies químicas atravessem a membrana em uma taxa de transferência de massa maior que as outras. A propriedade física que expressa esta taxa é a permeabilidade. A seletividade é a razão entre permeabilidade de dois compostos de uma mistura. (NUNES; PEINEMAN, 2006).

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

Onde J_i é fluxo do componente através da membrana (kmol/s), P_i^* é permeabilidade da membrana para o componente i [kmol.m/(s.m².bar)], A_m é área da membrana (m²), Δp é a diferença de pressão dos 2 lados da membrana e o δ é a espessura da membrana (m) (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

O uso de membranas seletivas para a separação de componentes gasosos pode ser utilizada na separação de CO₂ do gás de combustão em sistemas de pós-combustão, de CO₂ do gás natural, de CO₂ a partir de H₂ em sistemas de pré-combustão ou O₂ a partir de nitrogênio em sistemas de oxi-combustão. As membranas podem ser constituídas por diferentes tipos de materiais, podem ser orgânicos (polimérico) ou inorgânicos (carbono,

zeólito, cerâmico ou metálico), porosos ou não-porosos.(MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

Os processos de membrana são classificados em dois tipos:

- Membrana de separação de gás;
- Membrana de absorção de gás.

Membrana de absorção de gás

O processo de captura de CO₂ por membrana de absorção de gás, conforme ilustrado na figura 5.6, baseia-se no uso de membranas sólidas microporosas como dispositivos de contato entre o fluxo de gás e o solvente líquido, sendo que a membrana deverá ser de natureza hidrofóbica, de modo a evitar a mistura das correntes. A separação do CO₂ do gás de combustão ocorre da seguinte forma: o CO₂ deverá ser difundido na membrana, sendo recuperado por meio de um absorvente líquido.

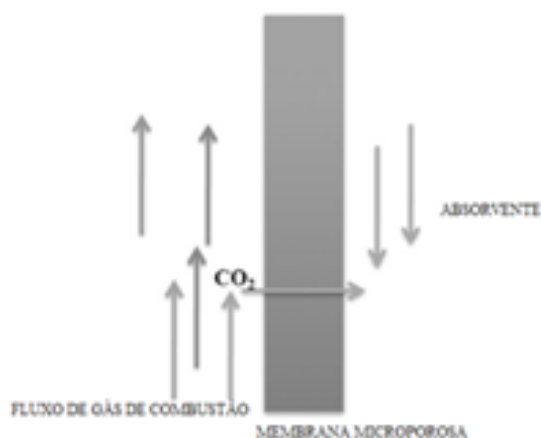


Figura 5.6: Membrana de absorção de gás. Fonte: (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012)

Para permitir a passagem do CO₂ pela membrana, as pressões de ambos os lados têm de ser iguais, sendo que a eficiência da separação vai depender da pressão parcial do CO₂. Como a separação dos gases é feita através da difusão das moléculas do gás na membrana, a força motora para a permeabilidade vai ser a diferença da pressão parcial dos componentes de ambos os lados da membrana. (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

Membrana de separação de gás

O processo de captura de CO₂ é feito através de membranas densas, conforme mostrado esquematicamente na figura 5.6, tendo como parâmetros principais de operação a seletividade e a permeabilidade. A seletividade da membrana está relacionada diretamente com a natureza do material que a compõe.

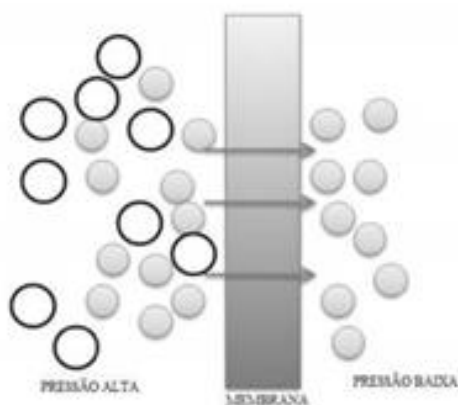


Figura 5.7 Membrana de separação de gás Fonte: (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012)

O fluxo de gás que passa através da membrana é impulsionado, geralmente, pela diferença da pressão existente na membrana. Conseqüentemente, para este tipo de separação são utilizadas correntes de ar em alta pressão. Portanto, fluxos de alta pressão são geralmente preferido para separação por membrana. Existem diversos tipos de matérias permeáveis de origem polimérica, metálica ou cerâmica que podem ser aplicadas em sistemas de captação do CO₂. Estas membranas são utilizadas para separar preferencialmente H₂ de gás combustível, CO₂ de processos com altas vazões ou O₂ do ar, o que facilita a formação de um fluxo altamente concentrado do CO₂ (IPCC 2005).

5.3.2 Absorção

A tecnologia de absorção é um processo no qual uma mistura de gases é separada utilizando-se um solvente líquido que remove um ou mais componentes da mistura. O processo de absorção pode ser dividido em dois: absorção física e absorção química. Na absorção química, ocorre a reação química entre o solvente utilizado e com um dos componentes da mistura gasosa, esta reação pode ser endotérmica ou exotérmica. Na absorção física, não há reação química entre o solvente e nenhum dos componentes da mistura, a separação é feita mediante a condensação das espécies químicas atraídas pelo solvente, ou seja, o processo é exotérmico, visto que este possui mais afinidade para determinados componentes em detrimento de outros. Entretanto, sempre é reversível, enquanto que na absorção química, a depender da reação, o processo pode ser irreversível (KOHL; NIELSEN, 1997).

5.3.3 Absorção Física

A tecnologia de absorção física tem sido utilizada há mais de 60 anos nas indústrias de petróleo e gás natural, e na indústria química para a remoção de gases ácidos como H_2S e CO_2 e na produção de H_2 (ROCHEDO, 2011). A utilização de solventes químicos para a remoção de gases ácidos quando a corrente de gás a ser tratada apresenta uma concentração significativa destes, apresenta um custo considerável, visto que estes são regenerados por calor (ROCHEDO, 2011).

O processo da absorção física é similar ao da absorção química, já que se trata de uma separação de um componente gasoso através de um solvente líquido. A diferença é que na absorção física, o componente gasoso se dissolve no solvente sem que haja uma reação química. Portanto, as ligações entre solvente e soluto são fracas e ambos são facilmente regenerados (ROCHEDO, 2011). Absorção física é mais usada quando os gases ácidos presentes no gás representam uma fração apreciável da corrente gasosa total. O custo de removê-los através de solventes químicos, que demandam uma grande quantidade de calor na etapa de regeneração, pode ser fora de proporção quando comparado ao valor do gás tratado (KOHL e NIELSEN, 1997).

A capacidade de absorção dos solventes físicos cresce linearmente com a pressão parcial ou com a concentração do substrato. Este processo é geralmente utilizado para correntes gasosas a alta pressão e que contenham uma concentração alta dos componentes

removidos. Não é necessário, na maioria das vezes, vapor ou outra fonte de calor. Uma vez que os gases ácidos absorvidos são dissolvidos da solução solvente através da redução de pressão para pressão atmosférica, a concentração de gases ácidos na solução pobre corresponde à concentração de equilíbrio a pressão parcial de gases ácidos de 1 atm e está, conseqüentemente, representa a pressão parcial mínima teórica de gás ácido na corrente de gás tratado. A regeneração térmica do solvente geralmente é necessária para que se possa atingir um nível de regeneração compatível com o grau de pureza requerido para o gás tratado. Vácuo ou injeção de gás inerte também podem ser aplicados na regeneração do solvente para se obter um grau maior de purificação do gás tratado (KOHL e NIELSEN, 1997).

Segundo Rochedo (2011), os solventes devem apresentar capacidade de absorção consideravelmente maior para gases ácidos do que para água, baixa capacidade de absorção para os componentes principais do gás que está sendo purificado (como o H₂), baixa viscosidade para permitir alta taxa de transferência de moléculas do gás para o solvente, baixa pressão de vapor para evitar perdas por evaporação, baixa corrosividade em metais comuns, baixa reatividade com componentes da corrente de gás, e ser comercialmente disponível a um custo razoável.

Os solventes físicos normalmente utilizados são o rectisol, o selexol e o purisol. Há muito que a absorção física é utilizada por várias indústrias, tais como, indústria de petróleo, gás natural e química, para a remoção de gases como H₂O e CO₂ e produção de H₂.

Absorvente	Marca comercial	Empresa (s)	Aplicações
Metanol (CH ₃ OH)	RECTISOL®	Linde AG (www.linde-engineering.com) Air Liquide (www.airliquide.com)	Remoção de H ₂ S e de CO ₂ de misturas de hidrocarbonetos: 1. Processamento de gás natural; 2. Purificação de gás de síntese obtido por gasificação ou por reformação de metano do gás natural. Adequado se a concentração de CO ₂ e a pressão da mistura gasosa forem elevadas
	Ifpexol™	Prosermat (http://www.prosermat.com)	
DPEG – éter dimetilico de polietilenoglicol (CH ₂ O(C ₂ H ₄ O) _n CH ₂) n varia entre 3 e 9	Selexol™	Dow Chemical Company (http://www.dow.com) UOP – Universal Oil Products (http://www.uop.com)	Absorvente seletivo para separação de CO ₂ , H ₂ S, COS, mercaptanos de misturas de hidrocarbonetos: 1. Processamento de gás natural; 2. Purificação de gás de síntese produzido a partir de hidrocarbonetos pesados ou de carvão. Adequado se a concentração de CO ₂ (>20 %) e a pressão da mistura gasosa forem elevadas. Hidrocarbonetos líquidos < 1 %.
	Coastal AGR	Coastal Chemical Company (http://www.coastalchem.com)	
	Genosorb®	Clariant GmbH (http://www.clariant.com) Uhde GmbH (https://procurement.uhde-web.de)	
NMP (n-metil-2 pirrolidona) (CH ₃ N(CH ₂) ₃ CO)	Lurgi Purisol®	Air Liquide (www.airliquide.com)	Separação de H ₂ S de CO ₂ porque é muito seletivo ao H ₂ S face ao CO ₂ , assim, é bastante adequado para sistemas de IGCC
PC (carbonato de propileno) (COOCH ₂ CHOCH ₃)	Fluor SolventSM JEFFSOL® PC	Fluor (www.fluor.com) Huntsman (www.huntsman.com)	Separação de CO ₂ / CH ₄ porque é muito seletivo ao CO ₂ face ao CH ₄ . O processo de regeneração do absorvente faz-se por despressurização (<i>flash</i>) em etapas e por isso os custos de operação são menores. Não recomendável na presença de H ₂ S em concentrações superiores às vestigiais

Tabela 5.1: Sistemas de separação por absorção física com absorventes orgânicos, comercialmente disponíveis para a captação do CO₂. Fonte: (OLIVEIRA, 2019).

O metanol, apresentado em primeiro lugar na tabela 5.1, é o absorvente mais volátil quando comparado aos outros presentes, também o mais seletivo ao CO₂ e aquele que apresenta a melhor eficiência de absorção a temperaturas mais baixas, normalmente entre -40°C e -60°C. A desvantagem de se utilizar o metanol está no custo operacional elevado, isso porque, o consumo de energia para a refrigeração do metanol é significativo. (OLIVEIRA, 2016).

Na década de 50, duas empresas alemãs, Linde AG e Lurgi AG desenvolveram simultaneamente, de forma independente, o processo conhecido como Rectisol®. A marca registada Rectisol® e as respetivas patentes são partilhadas por ambas as empresas embora, desde 2007, a empresa Lurgi AG tenha sido incorporada na empresa Air Liquide.

Os processos mais aplicados na indústria são os conhecidos como Rectisol® e SELEXOL™, seja na aplicação para o processamento de gás natural com separações do tipo CH₄ /CO₂, seja para a purificação de gás de síntese resultante da gaseificação de carvão, biomassa ou resíduos de petróleo ou ainda na reforma do metano e, nestas situações, trata-se de separações do tipo H₂ /CO₂. O processo SELEXOL™ apresenta vantagens tais como a

baixa pressão de vapor, baixa toxicidade e menor ação de corrosão, porém ainda assim, o processo Rectisol® é o mais eficaz na captação de gases de queima com teores de enxofre consideráveis. O absorvente DPEG tem menor pressão de vapor porém apresenta uma maior viscosidade, o que se reflete na menor eficácia de transferência de massa e na maior dimensão das colunas de absorção para aumentar a área de contato e o tempo de residência na coluna. No entanto, com o DPEG é possível fazer a separação H₂S/CO₂ o que se torna difícil usando metanol. (OLIVEIRA, 2016).

O processo Purisol apresenta a vantagem de menor consumo de energia de operação comparado aos outros absorventes. Embora na tecnologia Fluor a seletividade do CO₂ seja maior do que a do H₂S quando comparado aos outros adsorventes, o método Fluor apenas é aconselhado quando a pressão parcial do CO₂ na mistura gasosa é superior a 4 atm.

5.3.4 Absorção Química

A absorção tem por base a afinidade preferencial de um solvente químico com o soluto, no caso de absorção de CO_2 o solvente vai dissolver o CO_2 , mas não dissolve outros componentes do gás de exaustão, como o oxigênio e o nitrogênio. CO_2 é um óxido ácido, sendo a assim, a absorção química do CO_2 é um processo que ocorre através da reação de neutralização entre o CO_2 , com um solvente alcalino. As bases mais estudadas para capturar CO_2 são as alcanolaminas, sendo que há desenvolvimento de projeto de absorção química de CO_2 utilizando a amônia com um aminoácido como solvente. Neste processo, há duas colunas, uma de absorção e outra de regeneração (SONGOLZADEH et al, 2014).

Na absorção do CO_2 é recomendado que os gases de combustão passem por um pré tratamento para separar as impurezas, tais como material particulado, SO_x e NO_x . O pré tratamento vai depender do combustível utilizado, do projeto do equipamento, e das interações do absorvente com as impurezas. (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

De acordo com a figura 5.8, pode-se verificar que o processo de adsorção tem o seu início quando o gás de combustão contendo o CO_2 é resfriado, entre 318 e 323 K, posteriormente este é alimento a uma coluna de absorção contendo o solvente que irá absorver o CO_2 , a corrente de saída da torre absorvedora é de uma solução rica em CO_2 , esta seguirá até um trocador de calor, onde ocorrerá um aumento de temperatura e posteriormente acorrente irá adentrar a torre de regeneração, onde ocorrerá a desabsorção, nesta o CO_2 quase puro é conseguido no topo da coluna regeneradora após a condensação do vapor de água. O CO_2 é então comprimido e enviado para armazenamento, já a solução absorvente regenerada é resfriada e reciclado para a coluna absorvente.

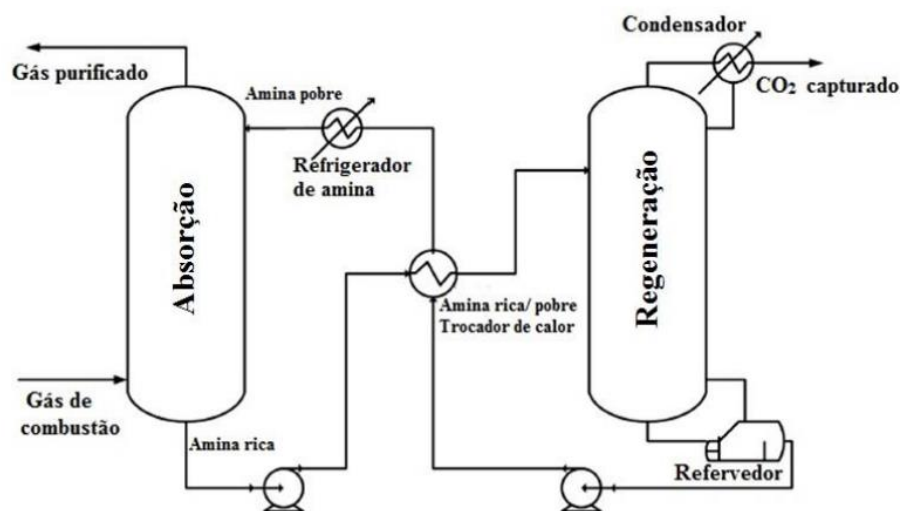


Figura 5.8: Fluxograma Convencional para Captura de CO_2 . Fonte: (KIM et al, 2016).

Solventes Utilizados

Os solventes tipicamente utilizados na absorção química são a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), a metildietanolamina (MDEA), trietanolamina (TEA), a diisopropanolamina (DIPA), as aminas estericamente impedidas (KS-1), que já apresentou em testes laboratoriais uma redução na penalidade energética de 50% em relação a MEA. Apesar de a MEA 30% p/p ter baixa capacidade de absorção, esta é a mais utilizada por apresentar baixo custo, alta solubilidade em água, cinética de reação rápida e desempenho a baixas pressões e baixas concentrações de CO₂. O desenvolvimento de um solvente que tenha um desempenho melhor que a MEA não é trivial, devido principalmente à sua reatividade e ao seu baixo custo. Contudo, apesar de suas vantagens, a MEA apresenta sérios problemas de degradação, que encarecem consideravelmente o processo convencional (ROCHEDO, 2011).

Um problema significativo com a técnica de absorção utilizando a MEA em suas formas correntes é a perda do solvente, com o tempo, por degradação da amina, que pode ser definida pela fração desativada da amina presente que já não está disponível para capturar CO₂. Os subprodutos da degradação da MEA são conhecidos pelo decréscimo da eficiência da captura do CO₂ e tem também implicações no mecanismo de corrosão. Em regra, para compensar esta degradação, a amina é destilada para remoção dos subprodutos e é adicionada, continuamente, amina “fresca” para o sistema. A degradação é influenciada pela temperatura, concentração da amina, carga de CO₂ e pela presença de oxigênio (STRAZISAR et al., 2002; SANTOS, 2012).

Gás Natural

O gás natural é uma mistura complexa, incolor, inodora, insípida, sem forma e mais leve que o ar. Esse gás é formado por hidrocarbonetos, principalmente por metano (CH₄), e pode possuir quantidades significativas de etano (C₂H₆), propano (C₃H₈), butano (C₄H₁₀) e pentano (C₅H₁₂), bem como vestígios de hidrocarbonetos mais pesados. Também é constituído por não hidrocarbonetos tais como o nitrogênio (N₂), dióxido de carbono (CO₂), sulfato de hidrogênio (H₂S) e outros componentes de enxofre, como mercaptanos, sulfetos de carbonila (COS) e dissulfeto de carbono (CS₂), argônio, hélio, e entre outros compostos (MOKHATAB; POE, 2012).

Processo de adoçamento do gás natural – Captura de dióxido de carbono

A composição do gás natural para comercialização é diferente daquela com a qual o gás sai do poço de exploração. Alguns componentes são considerados contaminantes e são assim indesejáveis para composição do produto final. Exemplos de impurezas são o dióxido de carbono (CO₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S), nitrogênio (N₂), hélio (He), e água, além de outros gases ácidos que podem ser encontrados.

No que diz respeito a contaminação de dióxido de carbono e sulfeto de enxofre, os processos para separar esses compostos do gás natural até uma fração molar aceitável são denominados processos de adoçamento do gás. O CO₂ e o H₂S são considerados componentes ácidos, e por isso o gás natural que possui uma composição indesejável desses componentes é chamado de gás azedo. Já o gás tratado e livre desses componentes ácidos é denominado por gás doce. Em geral, as diferentes situações quanto a composição dos gases ácidos numa corrente de gás natural vinda dos poços são: quando o CO₂ é o único contaminante do gás natural; quando o H₂S é o único contaminante do gás; e quando CO₂ e H₂S são ambos os contaminantes (TOTAL FINA ELF, 2002).

Normas regulamentadoras são adotadas para definir padrões quanto à composição de CO₂ e demais contaminantes na mistura do gás natural comercializado, e estas podem variar de país para país.

Já no Brasil, a composição de CO₂ é tolerável até uma fração molar igual a 0,03. O órgão brasileiro que regulamenta essa especificação é a Agência Nacional do Petróleo por meio da Resolução ANP nº 16 de 17 de junho de 2008. Assim, métodos de separação devem ser empregados no processo de tratamento do gás natural para que a composição final do gás atenda as exigências das normas regulamentadoras.

A escolha do método de separação que deverá ser adotado no processo de adoçamento dependerá de fatores como: temperatura, pressão e vazão do gás; particularidades da fonte emissora; composição da corrente do gás não adoçado (gás azedo); e o grau de pureza desejado (MAIA, 2007; KORPYŚ, WÓJCIK e SYNOWIEC, 2014). Vale ressaltar que o nível de concentração do gás ácido na mistura gasosa a ser tratada é um fator importante que deve ser levado em consideração ao selecionar o processo de adoçamento do gás natural e, dentre os critérios de escolha, deve ser o primeiro a ser verificado.

A literatura apresenta um critério de triagem para auxiliar na escolha do método de separação para o adoçamento com base na pressão parcial de gás ácido no gás azedo. No caso de baixas composições de CO₂ no gás natural, por exemplo, a absorção química é o processo

de separação mais indicado (YU et al., 2012). Este processo é o mais antigo dentre os processos de separação adotados para adoçamento de gás, e possui uma maior consolidação na indústria quando comparado aos demais.

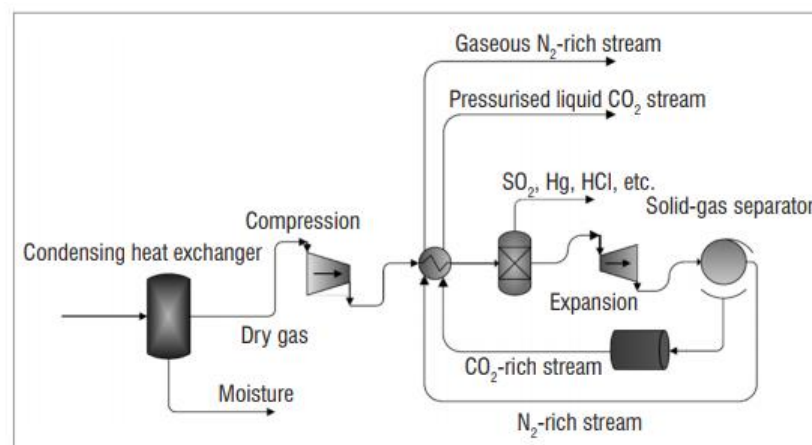
5.3.5 Destilação Criogênica

A tecnologia da destilação criogênica consiste na separação do CO₂ do gás de combustão, obtendo-se o dióxido de carbono no estado gasoso, líquido ou sólido, este método é amplamente utilizado em correntes com uma concentração de CO₂ superior a 50% (VANRELL, 2026).

A separação criogênica corresponde especificamente em separar o dióxido de carbono do gás de combustão por uma mudança de fase, o gás de combustão é resfriado até que o CO₂ apresente-se em uma fase líquida ou sólida. (OSMAN, COQUELET, RAMJUGERNATH, 2014).

Na destilação criogênica a separação dos componentes gasosos em mistura, ocorre por condensação a baixas temperaturas. Este processo envolve o arrefecimento dos gases a uma temperatura inferior a -73,3°C, permitindo assim que o CO₂ seja liquefeito e separado (OLAIJIRE, 2010).

Na separação criogênica todos os componentes presentes no gás de combustão são removidos antes do arrefecimento, com exceção do N₂ e do CO₂. Após a retirada dos gases (NO_x, SO_x, O₂) e partículas, o restante do gás é enviado para uma câmara criogênica onde a temperatura e a pressão são modificados até que a liquefação do dióxido de carbono ocorra. O CO₂ sofre condensação a uma temperatura de -56,6°C e a 7,4 atm, enquanto o N₂ permanece na forma gasosa. A destilação permite que o N₂ exale através de uma saída no topo da câmara, enquanto o CO₂ líquido altamente concentrado é recolhido no fundo da câmara. (MONDAL, BASORA; VARSHNEY, 2012).



Cryogenic CO₂ capture.

Figura 5.9: Separação pelo método da criogenia. Fonte: (OSMAN et al.)

A figura 5.9 acima ilustra um processo de separação por meio da destilação criogênica, conforme mostrado neste, primeiro o gás de combustão é resfriado em um trocador com o objetivo de remover a umidade presente na mistura, o gás seco resultante contém CH_4 , CO_2 , N_2 , O_2 e traços de componentes como Hg , SO_2 e HCl . O gás de combustão seco é comprimido e enviado a um trocador de calor onde a temperatura é reduzida um pouco acima do ponto de solidificação do CO_2 . (OSMAN, COQUELET, RAMJUGERNATH, 2014).

SO_2 e traços de outros componentes provenientes do gás de combustão são removidos por uma destilação flash, o gás de combustão então passa por um expansor, o que causa um resfriamento adicional e a precipitação parcial do CO_2 . Então ocorre a separação do CO_2 do gás de combustão que nessa fase consiste principalmente em gás nitrogênio. A corrente rica em CO_2 é novamente pressurizado e reciclado juntamente com a corrente rica em N_2 de volta ao trocador de calor para o resfriamento do gás seco de combustão. Com o aumento da temperatura a corrente rica em CO_2 muda de fase, para a líquida, o N_2 permanece na fase gás. (OSMAN, COQUELET, RAMJUGERNATH, 2014).

5.3.6 Adsorção

O processo de adsorção baseia-se nas propriedades termodinâmicas de uma substância em se deslocar a partir de uma fase gasosa e juntar-se a um material sólido, forças intermoleculares entre os gases e as superfícies de materiais sólidos, resulta em um processo que envolve a fixação de um gás ou um líquido a esta. A separação por adsorção pode ser um processo tanto físico, fisiossorção, baseado apenas nas forças intermoleculares entre os gases e a superfície de um sólido, quando químico, a quimiossorção, quando ocorre a alteração das substâncias envolvidas. (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

A separação do CO₂ a partir de uma mistura gasosa por meio da adsorção abrange a remoção seletiva de CO₂ a partir de um fluxo de gás no adsorvente (por exemplo: zeólita ou carvão ativado), seguida de regeneração (dessorção), a qual pode ser realizada por redução da pressão ou por aumento da temperatura ou pela passagem de uma corrente elétrica através do adsorvente (OLAJIRE, 2009). Os adsorventes que podem ser aplicados na captura de CO₂ incluem o carvão ativo, a alumina, os óxidos metálicos e os zeólitos. Dependendo da temperatura, força de superfície, pressão parcial e tamanho dos poros de adsorção, camadas simples ou múltiplas de gases são adsorvidas. (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

Na captura de CO₂ pela tecnologia de adsorção, uma coluna é recheada com o adsorvente, normalmente na forma de esferas, e o CO₂ atravessa a coluna aderindo ao adsorvente sólido (YU; HUANG; TAN, 2012).

Processos de regeneração do adsorvente

Pressure swing Adsorption (PSA):

Neste processo de adsorção, os materiais empregados na adsorção são dispostos em pequenos poros e utilizados como adsorventes. Quando o sistema é solicitado, o dióxido de carbono fica retido nos adsorventes e os demais gases conseguem passar e são eliminados. Quanto maior a pressão, mais gás é adsorvido; quando a pressão é reduzida o gás é liberado ou dessorvido. Ou seja, para esta técnica são utilizados gases em alta pressão e baixa temperatura. (ALESSI, 2011).

Quando o material de adsorção perde a sua capacidade ele pode ser reutilizado reduzindo a pressão e liberando-o para um novo ciclo. Uma das principais aplicações desta tecnologia é para a remoção do CO₂ como etapa final da síntese do hidrogênio, em larga

escala comercial para uso em refinarias de petróleo e na produção de amônia (NH₃). As refinarias frequentemente usam tecnologia de PSA na remoção de sulfeto de hidrogênio (H₂S) para hidrogênio e assim reciclar os fluxos das unidades de hidrotreatamento e hidrocraqueamento. Outra aplicação do PSA é a separação de dióxido de carbono a partir do biogás para aumentar o metano (CH₄) contido nele. Através da PSA o biogás pode apresentar uma qualidade semelhante à do gás natural. Em unidades geradoras de nitrogênio esta técnica também é utilizada para produzir gás nitrogênio de alta pureza (99,5% ou mais) para suprimento de ar comprimido. (ALESSI, 2011).

Thermal / Temperature Swing Adsorption – TSA

A tecnologia de TSA é utilizada para remover as impurezas de um gás, com um processo semelhante a PSA. A diferença entre as técnicas é de que na TSA a reutilização do material é feito através do aquecimento do adsorvente. Ou seja, a regeneração do material é feita com o aumento da temperatura, entretanto a pressão permanece inalterada. Algumas razões para se utilizar esta técnica ao invés da PSA são: quando as pressões estão abaixo de 400 KPa, quando os custos operacionais para utilizar a PSA são muito elevados (geralmente a técnica de TSA é menos dispendiosa para operar, apesar de o custo inicial ser mais elevado se comparado a PSA), quando as impurezas do produto são elevadas e não são exequíveis com a técnica PSA. (ALESSI, 2011).

Electrical Swing Adsorption – ESA

A tecnologia ESA é uma técnica que pode ser uma alternativa para redução do consumo energético por aplicação direta de eletricidade para a regeneração do adsorvente. A regeneração é realizada pelo aumento de temperatura do adsorvente utilizando efeito Joule de eletricidade que passa por um condutor. A regeneração do adsorvente é realizada pela redução da capacidade de equilíbrio. O conceito é muito semelhante aos das técnicas acima citadas, entretanto há diferenças substanciais na unidade produtividade (aquecimento elétrico é muito mais rápido) e para concentrar gases não-condensáveis (o aquecimento não é realizado com diluente) (YU; HUANG; TAN, 2012).

Principais Adsorventes Utilizados

Zeólitas: As zeólitas são aluminossilicatos formados por uma rede aniônica, esta é balanceada por cátions localizados nas cavidades ou nos canais destes sólidos microporosos conhecidos como peneiras moleculares. (LUO; ZHONG; BORGNA, 2011) Nas zeólitas, a estrutura altamente cristalina, a elevada área superficial e a rede porosa tridimensional podem ser ajustadas, para se adaptarem a determinado processo de separação, pela incorporação de cátions alcalinos e alcalino-terrosos e pela modificação da razão sílica / alumínio na sua composição. O processo de regeneração utilizada é o TSA, sendo que a adsorção de CO₂ com zeólitas é adequado para a captura de CO₂ nos processos de pós-combustão (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

Carvão ativado: O carvão ativado tem como vantagem em relação aos demais adsorventes seu baixo custo e sua estabilidade a altas temperaturas. Pode ser obtido a partir de materiais como carvão, madeira e biomassa. A diversidade de matérias primas leva a uma grande variação no tamanho do poro, estrutura, entre outros, que leva a um processo de adsorção com grande variabilidade. As impurezas presente no gás como SO_x, NO_x e H₂O, competem pelos sítios de adsorção, por conta disso antes da adsorção, o gás deve ser tratado. A adsorção com carvão possui uma melhor adsorção a altas pressões, sendo adequado para a captura do CO₂ na pré-combustão (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

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

Estruturas Metal-Orgânicas (MOFs) Os compostos com estruturas metalorgânicas (MOFs em inglês Metal-Organic Frameworks) constituem uma classe relativamente recente de materiais híbridos porosos cristalinos. Eles são obtidos pela coordenação de íons metálicos ou íons clusters metálicos – zinco, cromo, alumínio, zircônio etc – com ligantes orgânicos polifuncionais em ponte, tais como, carboxilatos, formando estrutura uni, bi ou tridimensionais. Uma das mais interessantes propriedades dos MOFs são as suas estruturas bem ordenadas, que apresentam uma variedade de tamanho de poros e propriedades de texturas excepcionais, tais como, a elevada área superficial e alto volume de poros

A introdução de grupos funcionais ou aditivos na estrutura dos MOF origina materiais híbridos com funcionabilidade suplementar, com um aumento da capacidade de adsorção

desses materiais. Os MOFs têm elevada capacidade de adsorção de CO₂ em altas pressões, entretanto, à pressão atmosférica é, geralmente, menor comparado com outros absorventes. No entanto, designs de novos MOFs já mostram melhores resultados para a captura de CO₂ mesmo a pressão de 1 bar e temperatura de 273 K.

5.3.7 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos – LIs representam uma classe de material com propriedades únicas e de importante valor científico e tecnológico. Pode-se defini-los como compostos líquidos com ponto de fusão sempre abaixo de 100°C que são formados por estruturas cristalinas iônico-covalentes. As propriedades de um LI são definidas pelo tipo de cátion e ânion que compõem sua estrutura em diversas combinações, o caracterizando como material de grande versatilidade em termos de síntese.

Líquidos iônicos são conhecidos desde 1914, sendo o nitrato de etilamônio o primeiro destes materiais a ser sintetizado, entretanto este produto era muito instável em presença de ar ou água, limitando sua utilização. Em 1982 Wilkes et. al. desenvolveram líquidos iônicos baseados em cátions 1,3-dialquilimidazol, sendo estes, estáveis na presença de água e ar em uma vasta faixa de temperaturas. Nas últimas décadas a quantidade de cátions e ânions disponíveis para a síntese de LIs tem-se expandido enormemente. (AQUINO, 2010)

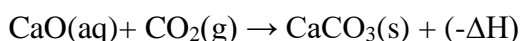
LIs são uma importante alternativa ao uso de solventes orgânicos devido a algumas características específicas como baixa pressão de vapor, não inflamáveis, elevada seletividade para alguns gases como o CO₂, estabilidade térmica e química. A natureza dos LIs influencia a maneira de como o CO₂ é fixado, eles podem funcionar como solventes químicos quando o CO₂ se dissolve através de uma reação química com o LI, ou pode atuar como solvente físico, caso em que a dissolução do gás de interesse acontece por interações físicas, neste caso, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio fracas.

5.3.8 Ciclo de carbonatação - calcinação

Num ciclo de carbonatação-calcinação (calcium looping) a mistura gasosa da qual se pretende captar o CO₂ é posta em contato com uma suspensão de cal (CaO) num reator de carbonatação de leito fluidizado com recirculação. Os reatores de leito fluidizado circulante constituem a melhor forma de colocar em contato grandes volumes de gás com um leito de partículas de forma a maximizar o contato e, conseqüentemente, a eficiência da captação de CO₂. (OLIVEIRA, 2012).

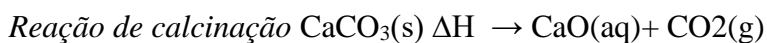
A suspensão de óxido de cálcio do leito fluidizado reage com o CO₂ gasoso, à pressão atmosférica, produzindo carbonato de cálcio (CaCO₃) numa reação exotérmica, representada pela equação abaixo.

Reação de carbonatação



Neste processo, a separação do CO₂ ocorre por transferência de massa com reação química do CO₂ do meio gasoso para o meio sólido a temperatura elevada, tipicamente 600°C (Abanades 2002) mas podendo variar entre 500°C e 950°C (Abanades 2002; Abunowara e Elgarni 2013; Bosoaga et al. 2009). A mistura gasosa da qual o CO₂ foi captado é liberada pelo topo do reator de carbonatação e pode ser enviada para a atmosfera.

Num segundo reator, o forno de calcinação, o processo é revertido, regenerando o carbonato de cálcio novamente em CO₂ e óxido de cálcio a temperatura superior a 950°C (Alonso et al. 2009).



A suspensão de óxido de cálcio regenerado na etapa de calcinação é reciclada para o reator de carbonatação, fechando o ciclo reativo (looping). O processo está ilustrado no esquema abaixo, figura 6.

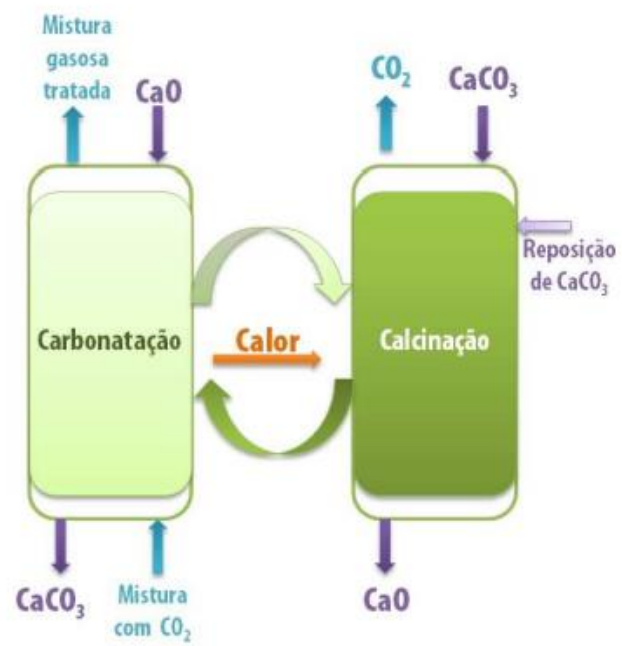


Figura 6- Esquema processual do processo de carbonatação-calcação para captura de CO_2 . Fonte: (OLIVEIRA, 2016).

6 DISCUSSÃO DAS DIFERENTES TECNOLOGIAS

De acordo com Olajire (2010), cada um dos tipos de captura, pré-combustão, pós-combustão, oxi-combustão, looping químico, apresenta barreiras técnicas que ainda precisam ser superadas. A seleção da tecnologia adequada para a captura de dióxido de carbono depende de muitos fatores, tais como a pressão de CO₂ no fluxo de gás, o tipo de recuperação do CO₂ empregado, sensibilidade às impurezas, pureza do CO₂ desejada no produto final, além dos custos do processo.

6.1 DISCUSSÃO DOS PROCESSOS DE CAPTURA DO CO₂

6.1.1 Pós-Combustão

A pós-combustão, teoricamente pode ser aplicado aos gases de combustão de qualquer tipo de combustível, este método apresenta como principal desvantagem, a baixa concentração de CO₂ presente nos gases de combustão após a captura, o que gera um alto consumo da energia para a separação. (OLAJIRE, 2010b), (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012).

O gás de combustão oriundo da queima do carvão não é composto somente por CO₂, N₂, O₂ e H₂O, outros componentes também podem estar presentes em função da composição química do carvão, tais como SO_x, NO_x, HCl, HF, mercúrio e outros contaminantes orgânicos e inorgânicos. Desse modo, antes da captura do CO₂ o gás efluente deve passar por tratamentos, dentre os componentes do sistema de tratamento dos gases de exaustão, incluem-se: ciclones, precipitadores eletrostáticos e filtros, responsáveis pela separação do material particulado (MP); lavadores de gases úmidos e secos, usados para remover tanto particulados quanto gases ácidos (HCl, SO₂, H₂S e HF); redução catalítica e não-catalítica seletiva, que consiste em um sistema de redução das emissões de NO_x por meio da injeção de amônia ou ureia. Todos esses tratamentos têm como objetivo retirar os poluentes e impurezas para que o sistema de captura funcione com maior eficiência e não seja danificado (IPCC, 2005; OLIVEIRA, 2009)

6.1.2 Oxi-Combustão

Na oxi-combustão, o oxigênio puro é utilizado na combustão, no lugar do ar, isso acarreta a vantagem de que eliminando o N_2 do ar, evita a diluição da corrente do CO_2 e diminui a geração de impurezas como os óxidos de nitrogênio NOx , evitando-se os altos custos, quando comparado ao processo de captura na pós-combustão, já que eliminadas as impurezas como os NOx e SOx , é necessário apenas condensar o vapor de água para a captura do CO_2 . A principal desvantagem deste tipo de captura é o alto valor de investimento de capital na unidade de separação do ar, assim como grande consumo de energia (OLAJIRE, 2010; REIS, 2013).

6.1.3 Pré-Combustão

Nesta configuração da planta, o CO_2 é capturado previamente à combustão. Primeiramente, o combustível é transformado em um gás de síntese, essencialmente $CO + H_2$ e posteriormente convertido a H_2 e CO_2 . Esta tecnologia aplicada para a separação do CO_2 vai consumir menos energia uma vez que a corrente de CO_2 tem altas concentrações na ordem de 40% e elevada pressão. O consumo energético da planta para a captura do CO_2 é da ordem de 10-16 % da energia total gerada pela mesma (metade da pós-combustão) (OLAJIRE, 2010). Na pré-combustão é alto o investimento nos equipamentos da planta e o processo químico para a geração do gás sintético é complexo.

6.1.4 Looping Químico

Na captura do CO_2 pelo método do looping químico o oxigênio necessário para a combustão é fornecido por um óxido metálico. Nesse método evita-se altos custos de separação, visto que a separação do CO_2 é realizada por condensação da água. Como o combustível é queimado na ausência do ar há uma minimização da formação de NOx ; também não haverá diluição da corrente de CO_2 com o N_2 do ar. A desvantagem apresenta-se no fato de que a operação dos dois reatores de leito fluidificado é complicada, havendo diminuição da velocidade de redução do MeO com o número de ciclos, sendo que também haverá desativação do MeO por deposição do carbono não queimado na superfície (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

6.2 DISCUSSÃO DAS TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE CO₂

6.2.1 Membranas

É uma tecnologia versátil que pode ser utilizada na captura do CO₂ na pós-combustão, na separação do CO₂ do H₂ na pré-combustão e na separação do O₂ do N₂ na oxidação. Possui a vantagem de ser uma tecnologia simples, não sendo necessário a etapa de regeneração de alto custo como na absorção química com solventes, o investimento em equipamentos apresenta um baixo custo. Das desvantagens que a separação por membranas a primeira delas é que nela é necessário trabalhar com uma pressão superior a 15 bar para ter uma separação eficiente e também concentrações inferiores a 20 % de CO₂ vão requerer uma membrana de alta seletividade. Estudos mencionam que para concentrações inferiores a 20 % o consumo de energia é superior ao da absorção (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013). Há degradação das membranas para temperaturas superiores a 100°C e as membranas devem ser resistentes às impurezas presentes nos gases de combustão.

6.2.2 Adsorção

Adsorventes sólidos, como carvões ativados, zeólitas, silicatos mesoporosos, alumina e óxido de metal têm sido amplamente usados para separação de gases. A adsorção de CO₂ de um fluxo de gás é um processo seco e, portanto, não tem subproduto, como águas residuais em processo de absorção convencional. Além disso, requer baixa energia em comparação com os processos criogênicos e de absorção. (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012). baixa seletividade e capacidade para a adsorção do CO₂. Os adsorventes vão perdendo sua capacidade de adsorção com os números de ciclos adsorção/regeneração. Baixa capacidade de adsorção a baixas pressões. Ainda o vapor de água e outros gases presentes competem com o CO₂ pelos sítios de adsorção (YU; HUANG; TAN, 2012).

6.2.3 Processo Criogênico

O processo criogênico tem como característica a produção de CO₂ líquido, o que facilita o transporte via gasodutos, e através deste processo é possível obter o CO₂ com uma pureza de 99,5 % (VANRELL, 2012). Entre as desvantagens, é necessário um controle muito grande da quantidade de água, ela deve ser completamente removida a fim de evitar a

formação de gelo, pois este acarretará problemas de entupimento, aumento de pressão e consequentemente prejuízos na eficiência do processo. Os custos de refrigeração são elevados, assim como o custo dos agentes refrigerantes utilizados para obter as baixas temperaturas necessárias.(SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

6.2.4 Ciclo de carbonatação - calcinação

Dentre as vantagens apresentadas pelo processo de calcinação, estão o fato de que a calcita é um mineral muito abundante, pouco dispendioso e de utilização comum. Problemas eventuais que resultem da elevada alcalinidade do calcário podem ser facilmente controlados por neutralização química, em alternativa à calcite (CaCO_3) podem ser também usadas outras substâncias transportadoras de CO_2 como por exemplo dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) ou silicatos de lítio (Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4) (ABUNOWARA; ELGARNI 2013; VALVERDE et al. 2015).

Uma das principais limitações deste processo é a capacidade de regeneração do CaO e de reutilização, que vai diminuindo com o número de ciclos carbonatação – calcinação, e que é resultante da reação com SOX presente na corrente gasosa para formar CaSO_4 (BOSOAGA et al. 2009). A contaminação do CaO exige a adição de reagente novo em cada ciclo reacional.

6.2.5 Líquidos Iônicos

LIs são uma importante alternativa ao uso de solventes orgânicos devido a algumas características específicas como baixa pressão de vapor, não inflamáveis, elevada seletividade para alguns gases como o CO_2 , estabilidade térmica e química.

A investigação na síntese destes compostos conduziu a inúmeras possibilidades de combinação de cátions e de ânions gerando uma enorme variedade de moléculas. Desta flexibilidade de síntese resulta a vantagem de poder configurar moléculas cujas propriedades físico-químicas podem ser ajustadas em termos da solubilidade seletiva de gases, principalmente para o CO_2 . Adicionalmente os líquidos iônicos têm pressões de vapor muito reduzidas e elevada resistência à degradação térmica (OLIVEIRA, 2012).

6.2.6 Absorção

A absorção consiste na tecnologia mais madura e mais desenvolvida para a captura do CO₂ na pós-combustão, sendo a mais utilizada nas centrais termoelétricas com pós-combustão que utilizam o carvão como combustível fóssil.

Os absorventes mais utilizados são as aminas, principalmente MEA, mas se utilizam outras aminas, assim com misturas das mesmas ou com outros solventes. Uma das vantagens do uso da MEA é que esta apresenta baixo custo, alta velocidade de reação e fácil regeneração. A absorção pode ser utilizada para gases de combustão com baixa concentração de CO₂. Há grande potencial para reduzir a energia utilizada na regeneração do solvente, sendo possível adaptar a tecnologia para as plantas de geração de energia que estão operando (MARKEWITZ et al., 2012). Dentre as desvantagens estão o alto custo de regeneração do solvente, devido à necessidade de grande consumo energético. No caso do absorvente MEA, há um consumo energético estimado de 25-35 % da energia total gerada na planta termoelétrica (OLAJIRE, 2010b), (MONDAL; BALSORA; VARSHNEY, 2012). Há, ainda, uma alta corrosão dos equipamentos pelas aminas. As impurezas, tais como NO_x e SO_x, assim como o excesso de O₂, degradam as aminas, tendo, portanto, um custo de reposição da amina .

As tecnologias de captura e separação de CO₂ a serem selecionadas dependerão de sua fonte geradora, do fluxo dos efluentes gasosos, assim como, de sua composição química, temperatura e pressão. A concentração de CO₂ na corrente gasosa, temperatura e pressão são os fatores mais importantes para determinar quais materiais podem ser utilizados para separar o CO₂. (MIRANDA et al, 2019).

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Absorção	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiência de absorção (>90 %) -Regeneração dos solventes por aquecimento e/ou despressurização. - Processo mais maduro para separação de CO₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - A eficiência da absorção depende da concentração de CO₂. - Necessidade de quantidade muito grande de calor para a regeneração do solvente. - Toxicidade e danos ambientais dos compostos da degradação do solvente (nitrosaminas).
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> - Processo reversível - Reciclagem do adsorvente - Alta eficiência de adsorção (>85 %) 	<ul style="list-style-type: none"> - Requer alta estabilidade térmica do adsorvente. - Alta energia para dessorção de CO₂.
Separação por Membranas	<ul style="list-style-type: none"> - Adaptável para separação de outros gases; - Alta eficiência de separação alcançada (>80 %). 	<ul style="list-style-type: none"> - A operação em larga escala é restrita.
Destilação criogênica	<ul style="list-style-type: none"> - Tecnologia madura - Adotada há muitos anos pela indústria para a recuperação de CO₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - Viável somente para altas concentrações de CO₂ >90 % v/v. - Deve ser realizada em temperatura muito baixa. - Demanda de muita energia
Líquidos Iônicos	<p>Baixíssima pressão de vapor, estabilidade térmica; Reciclabilidade, ampla faixa de solubilidade.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Estudos em desenvolvimento.
Ciclo de Carbonatação-calcinação	<ul style="list-style-type: none"> -A rápida taxa de reação entre o CaO e CO₂; -baixo custo de materiais a base de CaO 	<ul style="list-style-type: none"> - Capacidade de regeneração do CaO.

Tabela 6.1 Comparação de diferentes tecnologias de separação de CO₂. Fonte: (Adaptado, LEUNG, 2014)

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante das consequências geradas pelas mudanças climáticas, devido ao aquecimento global, no planeta terra há uma necessidade da busca de meios que venham a mitigar esses efeitos. Um destes meios, o processo conhecido como captura e armazenamento do CO₂, um dos gases do efeito estufa que apresenta os maiores índices de emissão, possui um grande potencial no que se refere a redução do impacto ambiental.

Cada uma das diferentes tecnologias adotadas nos processo de captura do CO₂, possui vantagens e limitações, estas deverão ser aperfeiçoadas a fim aumentar a eficiência na remoção de CO₂ de modo a reduzir os custos de energia necessários para a separação.

As tecnologias de captura estão se tornando uma opção importante na busca por estratégias para diminuir os gases de efeito estufa. Na literatura consultada ainda existe uma ampla discussão sobre quais tecnologias poderão levar a uma diminuição nos custos da captura do CO₂, ao menor consumo de energia, e qual é a mais promissora para desenvolver no futuro.

REFERÊNCIAS

- ABUNOWARA, M., E ELGARNI, M. (2013). **Carbon Dioxide Capture from Flue Gases by Solid Sorbents**. *Energy Procedia*, 37, 16-24.
- ALLESSI, Carla Caroline. **Análise Estatística e Geoestatística da Distribuição de CO₂, CH₄, Rn e Microbiota em um Campo Petrolífero do Recôncavo Baiano (BA)**. 2011. 218 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- ALVES, D. **Sequestro e Armazenamento de CO₂ – Aplicação da tecnologia em Portugal**. Tese de Mestrado em engenharia do ambiente. Universidade de Aveiro, Aveiro, 64 pp. 2008.
- BOSOAGA, A., MASEK, O., e OAKLEY, J. E. (2009). CO₂ Capture Technologies for Cement Industry. *Energy Procedia*, 1(1), 133-140.
- INTERNATIONAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC), Carbon Dioxide Capture and Storage, 2005.
- Kim J., Oh, S.; Binns, M.; Cho, H. **Energy minimization of MEA-based CO₂ capture process**. *Applied Energy* 2016, 169, 353.
- KORPYŚ, M.; WÓJCIK, J.; SYNOWIEC, P. M. Methods for sweetening natural and shale gas. **X Conference Chances and possibilities of chemical industry in EU**, 2014.
- KOHL, A. L.; NELSEN, R. Gas Purification. 5. ed. **Gulf Publishing Company**, Texas, USA, 1983
- LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. **International Journal of Greenhouse Gas Control Current status and challenges on microalgae-based carbon capture**. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 10, p. 456–469, 2012a. Disponível em: . <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.07.010>>.
- Leung, D. Y. C.; Caramanna, G.; MarotoValer, M. M. **An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014, 39, 426.
- MAIA, J. L. P. **Separação e captura do dióxido de carbono em instalações marítimas de produção de petróleo**. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2007. 179 p. Tese de Doutorado.
- MARKEWITZ, P. et al. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂. *Energy & Environmental Science*, v. 5, n. 6, p. 7281, 2012.
- METZ, B., Davidson, O. de Coninck, H. Loos, M., Meyer, L. (2005) IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by **Working Group III** of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 443pp. (ISBN-13 978-0-521-68551-1)

MIRANDA, Jussara L. de; MOURA, Luiza C. de; FERREIRA, Heitor Breno P.; ABREU, Tatiana Pereira de. The Anthropocene and CO₂: processes of capture and conversion. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 10, n. 6, p. 1915-1946, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180123>. Disponível em: <http://rvq.sbq.org.br/>. Acesso em: 22 abr. 2021.

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

NUNES, S. P.; PEINEMAN, K. V. **Membrane Technology in the Chemical Industry**, Weinheim, Germany, 2001.

OLAJIRE, A.A., 2010. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. **Energy**, 35(6), 2610-2628.

OLIVEIRA, Gisela Marta Teixeira de Sousa. **Roteiro Tecnológico (roadmap) da Captação, Utilização e Armazenamento de Dióxido de Carbono (CCUS) em Portugal**. 2016. 490 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Doutorado em Ciências da Terra, Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2016.

OSMAN, K.; COQUELET, C.; RAMJUGERNATH, D. Review of carbon dioxide capture and storage with relevance to the South African power sector. **Pretoria**, v.110, n. 5-6, p. 01-12, 2014.

ROCHEDO, P., 2011. **Análise Econômica Sob Incerteza da Captura de Carbono em Termelétricas a Carvão: Retrofitting e Capture-Ready**. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Planejamento Energético, Rio de Janeiro, Brasil.

SANTOS, Andreia Estrela dos. **Estudos de Absorção de CO₂ com soluções de aminadas**. Dissertação (Mestrado) – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2012.

SONGOLZADEH, M.; SOLEMANE, M.; RAVANCHI, M. T.; SONGOLZADEH, R. Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions, **Scientific World Journal**, 2014.

SPIGARELLI, B. P.; KAWATRA, S. K. **Opportunities and challenges in carbon dioxide capture**. **Journal of CO₂ Utilization**. [S.l.: s.n.], 2013

STRAZISAR. Brian R., Anderson. Richard R., White. Curt M., “Degradation of Monoethanolamine Used in Carbon Dioxide Capture from Flue Gas of a Coal-fired Electric Power Generating Station”; **National Energy Technology Laboratory Clean Air Technology Division** P.O. Box 10940 Pittsburgh (2000), PA 15236

Valverde, J. M., Sanchez-Jimenez, P. E., e Perez-Maqueda, L. A. (2015). Ca-looping for postcombustion CO₂ capture: A comparative analysis on the performances of dolomite and limestone. **Applied Energy**, 138(0), 202-215.

VANRELL, Enrique H. Stanham. **Aquecimento Global: Estudo Bibliográfico das Tecnologias de Captura do CO₂**. 2016. 43 f. TCC - Curso de Engenharia Química,

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/>. Acesso em: 04 mar. 2021.

TACHY, D. E. **Avaliação técnica e econômica da captura de CO₂ por membrana, absorção e tecnologias híbridas**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Industrial, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial - Pei, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.

TOTAL FINA ELF. **Oil and gas processing plant design and operation training course - Gas Sweetening Processes**. 2002.

YU, C. H.; HUANG, C. H.; TAN, C. S. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, n. 5, p. 745–769, 2012.

,