

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

VANESSA ANDREIS MARAFON DOS SANTOS

**A CAPTURA, O TRANSPORTE E O ARMAZENAMENTO DE CO₂ POR UMA
PERSPECTIVA DA TERMODINÂMICA: UMA REVISÃO CRÍTICA DA
LITERATURA**

FRANCISCO BELTRÃO

2019

VANESSA ANDREIS MARAFON DOS SANTOS

**A CAPTURA, O TRANSPORTE E O ARMAZENAMENTO DE CO₂ POR UMA
PERSPECTIVA DA TERMODINÂMICA: UMA REVISÃO CRÍTICA DA
LITERATURA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. André Zuber

FRANCISCO BELTRÃO

2019

FOLHA DE APROVAÇÃO**VANESSA ANDREIS MARAFON DOS SANTOS****A CAPTURA, O TRANSPORTE E O ARMAZENAMENTO DE CO₂ POR UMA
PERSPECTIVA DA TERMODINÂMICA: UMA REVISÃO CRÍTICA DA
LITERATURA**

Trabalho de Conclusão de Curso para
obtenção do título de Engenheira Química
na Universidade Tecnológica Federal do
Paraná - Campus Francisco Beltrão.
Engenharia Química.

Data de aprovação: 29 de novembro de 2019.

Orientador: Prof. Dr. André Zuber
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão

Membro da Banca Prof^a. Dr^a. Fernanda Batista de Souza
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão

Membro da Banca Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre guiar e iluminar meu caminho, dando força, fé e discernimento para superar todas as dificuldades. Sem Ele essa história não seria possível.

A minha querida mãe Olga, um anjo na minha vida, que sempre me incentivou a não desistir dos meus objetivos e foi um exemplo de mulher guerreira. Ao meu querido pai Lair, que sempre foi exemplo de trabalho duro, humildade e bondade. Ao meu querido irmão Vinícius, que sempre me aconselhou, incentivou e estendeu a mão quando precisei. Vocês nunca mediram esforços para me ajudar e tenho certeza que, sem vocês, eu não seria quem sou, nem chegaria até aqui. Essa conquista também é de vocês.

Ao meu orientador Prof. Dr. André Zuber, por ter aceitado o convite e disponibilizado seu conhecimento, paciência, correções e sabedoria. Por além da orientação, ter disponibilizado também sua amizade e inúmeras risadas. Obrigada por sempre acreditar na minha capacidade e por todo o apoio.

Aos membros da banca, Prof^a. Dr^a. Fernanda Batista de Souza e Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin, pela disponibilidade, pelas contribuições com meu trabalho, pelas conversas pelos corredores e pela inspiração gerada em todas as aulas.

Aos meus amigos de infância, em especial Ana, Maria Helena e Pedro, que, mesmo a muitos quilômetros, sempre estiveram presentes ouvindo e apoiando.

Aos meus amigos que vivenciaram comigo essa aventura chamada graduação, em especial Joyce e Viviane, que se tornaram minhas grandes amigas-irmãs, e todos outros, Bruna, Ingo, Gabriel, Bruno, que, com certeza marcaram minha vida. Sem vocês essa jornada não teria sido fantástica, épica e digna de um roteiro de cinema como foi.

A todos que fizeram parte da construção desse trabalho, bem como da minha formação, o meu mais sincero muito obrigada.

“Se o conhecimento pode criar problemas, não é através da ignorância que podemos solucioná-los.”

Isaac Asimov

RESUMO

As emissões de CO₂ crescem a cada dia, fazendo com que a concentração desse gás, bem como de outros gases do efeito estufa, presentes na atmosfera atinjam níveis alarmantes. Essa emissão constante resulta em um desequilíbrio, no qual a natureza não consegue capturá-lo sozinha, sendo assim necessário ações que mitiguem esses gases. Dentre as opções, uma alternativa é a captura, o transporte e o armazenamento do CO₂, a qual consiste na captura de uma fonte emissora de CO₂, podendo conter impurezas, o condicionamento e o transporte desse gás capturado até o local onde será armazenado. Uma revisão crítica da literatura foi realizada para elencar as principais etapas dessa tecnologia, bem como os aspectos importantes para o desenvolvimento dessa área. O assunto que mais demanda atenção, sendo a base para todo o processo, é a termodinâmica. Através de seus conceitos foi possível listar equações de estado (EDE) que melhor descrevem o comportamento das diferentes misturas de CO₂-impurezas durante o processo, como as EDEs cúbicas e as EDEs SPUNG para hidrocarbonetos, as EDEs SAFT para CO₂-H₂O e as EDEs GERG para elevadas temperaturas e pressão. Igualmente importantes para descrever o comportamento das misturas, dados de temperatura e pressão foram pesquisados, chegando a uma faixa comumente empregada para várias impurezas de 229,39 – 300,13 K e 2,54 – 25,7 MPa.

Palavras-chave: Dióxido de carbono. Termodinâmica. Equações de estado. Impacto ambiental. Misturas.

ABSTRACT

CO₂ emissions grow every day, increasing this gas concentration in the atmosphere as well as other greenhouse gases are reaching alarming levels. This constant emission results in an imbalance, in which nature is unable to deal with it by itself. So, human actions are needed to mitigate these gases. Among many options, an alternative is the CO₂ capture, transport, and storage. This process consists in capturing a CO₂ issuing source containing impurities, in conditioning and in transporting the gas to an appropriate place where it will be stored. A critical review of the literature was carried out to list the main stages of this technology, as well as the important aspects for the development of this area. The subject that demands the most attention, being the basis for the whole process, is thermodynamics. Through their concepts, it was possible to list equations of state (EOS) that better describe the different CO₂-impurities mixtures behavior during the process, such as cubic EOS and SPUNG EOS for hydrocarbon, SAFT EOS for CO₂-H₂O and GERG EOS for high temperatures and pressures. Equally important to describe the behavior of mixtures, temperature and pressure data were investigated, reaching a range, commonly used, for various impurities of 229.39 – 300.13 K and 2.54 – 25.7 MPa.

Palavras-chave: Carbon dioxide. Thermodynamics. Equation of state. Environmental Impact. Mixture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases do CO ₂ .	20
Figura 2 - Diagrama de fases do CO ₂ com ênfase nas etapas do CCS.	20
Figura 3 - Principais etapas do CCS.	21
Figura 4 - Maneiras de captura de CO ₂ .	22
Figura 5 - Armazenamento geológico do CO ₂ .	25
Figura 6 - Importância do conhecimento termodinâmico para o processo CCS.	27
Figura 7 - Interesse mundial no CCS.	33
Figura 8 - Número de citações do tema “ <i>Carbon capture and storage</i> ” por ano.	34
Figura 9 - Número de citações do CCS em revisões bibliográficas a partir de 2010.	35
Figura 10 - Fatores que influenciam o engajamento público do CCS.	47
Figura 11 - Porcentagem de desvio médio do cálculo da densidade de líquidos saturados comparando quatro equações de estado.	53
Figura 12- Diagrama de fases de N ₂ (1) + CH ₄ (2) e variação da entalpia da mistura, sendo: linha sólida-modelagem da E-PPR78, + - pontos de bolha experimentais, * – pontos de orvalho experimentais, x – variação experimental da entalpia de mistura.	54
Figura 13 - Principais EDEs utilizadas nos artigos de pesquisa selecionados.	56
Figura 14 - Diagrama de fases de CO ₂ +Ar, sendo: x, Δ, © - dados experimentais; linha vermelha sólida – EOS-CG; linha lilás pontilhada – GERG-2008.	59
Figura 15 - Comportamento da densidade de uma mistura de CO ₂ -H ₂ O na temperatura de 400°C	61

Figura 16 - Comportamento da solubilidade do CO₂ e de H₂O em diferentes temperaturas.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificações dos artigos de revisão bibliográfica.	36
Quadro 2 - Trabalhos de revisão bibliográfica completos selecionados para discussão.	37
Quadro 3 - Principais fontes de captura do CO ₂ e suas impurezas.	38
Quadro 4 - Opções de captura de CO ₂ .	39
Quadro 5 - Principais métodos de transportar o CO ₂ capturado.	42
Quadro 6 - Principais aspectos das diferentes opções de armazenamento geológico.	43
Quadro 7 - Revisões bibliográficas aplicadas.	45
Quadro 8 - Artigos de pesquisa com ênfase na termodinâmica.	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 DESCRIÇÃO	12
1.2 PROBLEMA	14
1.3 JUSTIFICATIVA	15
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO CO ₂	18
3.2 CAPTURA, TRANSPORTE E ARMAZENAMENTO DE CO ₂ OU CCS	21
3.2.1 Captura	21
3.2.2 Transporte	23
3.2.3 Armazenamento	24
3.3 O LADO TERMODINÂMICO DO PROCESSO CCS	26
3.3.1 Equações de estado (EDEs)	27
3.3.1.1 EDEs Cúbicas	28
3.3.1.2 EDEs SAFT	29
3.3.1.4 EDEs Benedict-Webb-Rubin (BWR)	30
3.3.2 Dados experimentais	30
4 METODOLOGIA	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE ARTIGOS DE REVISÃO	35
5.1.1 Revisões bibliográficas completas	36
5.1.2 Revisões bibliográficas aplicadas	44
5.2 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE ARTIGOS DE PESQUISA	49
5.2.1 As principais equações de estados utilizadas	55
5.2.2 Densidade e Solubilidade	59
5.3 A sustentabilidade do CCS	62
6 CONCLUSÃO	64
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
8 REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

1.1 DESCRIÇÃO

O carbono é um elemento constituinte fundamental de matérias orgânicas. Ele realiza trocas com a atmosfera, os oceanos, a biosfera terrestre e, mais lentamente, com sedimentos e rochas (SCHIMEL e WIGLEY, 2000). Seu ciclo é composto por etapas que irão absorvê-lo, através de seres fotossintetizantes, e liberá-lo, por meio da respiração dos seres vivos, na forma de CO_2 . Através disso, esse elemento pode ser armazenado nos organismos vivos que, por meio da decomposição, irão devolvê-lo para o ambiente, reiniciando assim as etapas envolvidas. Todavia, através da queima excessiva de combustíveis fósseis, fontes extremamente ricas em CO_2 , a quantidade de carbono devolvido para o ambiente atingiu um patamar nunca antes observado, ocasionando um desequilíbrio nesse intercâmbio.

Observa-se que a contribuição humana, através da utilização dos combustíveis fósseis, afetou intensamente este ciclo (SCHIMEL e WIGLEY, 2000). Os seres humanos, em busca de suprir a alta demanda energética, liberaram uma grande fonte de carbono, que levou milhões de anos para se acumular no subsolo, gerando uma transferência para a atmosfera em um breve período de tempo (CARINGTON, 2010). Essa troca acontece naturalmente, todavia, o carbono oriundo desses combustíveis fósseis é transferido em uma via de mão única com uma intensidade nunca vista na história (CARINGTON, 2010).

Os combustíveis fósseis começaram a ser amplamente utilizados após a Revolução Industrial, ocorrida nos séculos XVIII e XIX, na qual a mão de obra artesanal foi substituída, em sua maioria, por máquinas. Antes dessa revolução, os níveis de emissão de gases do efeito estufa, como CO_2 , CH_4 , N_2O e O_3 , eram considerados normais, visto que resultavam do processo natural do ciclo do carbono.

Essa contribuição humana elevou a quantidade de gases do efeito estufa na atmosfera e, por consequência, também resultou na absorção desses gases pelos oceanos. Conforme Raisman e Murphy (2013) nos últimos 200 anos os oceanos absorveram aproximadamente metade do CO_2 emitido pela queima dos combustíveis

fósseis e essa absorção resultou num decréscimo de 0,1 unidades do pH de sua superfície, o equivalente a um aumento de 30% de íons de hidrogênio.

Além de afetar os oceanos, a atmosfera também sentiu os efeitos desse desequilíbrio. A concentração de CO₂, por exemplo, antes da revolução industrial era de aproximadamente 280 ppm. Já nos anos 2000, passou para 360 ppm, enquanto em 2005, atingiu o valor de 379 ppm (IPCC, 2007). Em 2017, essa concentração chegou ao alarmante número de 405 ppm. De acordo com a Organização Meteorológica Mundial (WMO), seria esperado para o ano de 2018 um recorde de $36,9 \pm 1,8$ bilhões de toneladas de CO₂ emitidas para a atmosfera a partir da queima de combustíveis fósseis.

Todos os setores industriais são responsáveis por uma parcela de emissão desses gases do efeito estufa, em especial do CO₂. Um relatório da “*Environmental Protection Agency*” (EPA) mostra que a utilização de combustíveis fósseis ainda é a principal emissora, na qual 37% é consumido no setor de energia, 31% do setor de transporte, 15% das indústrias, 10% residencial e comercial e o restante para outros fins.

Essas alterações, tanto nos oceanos quanto na atmosfera, são dificilmente reversíveis, vendo que o tempo estimado para retorno de suas condições iniciais é elevado. Isso leva a crer que, entre as soluções práticas que podem mitigar os riscos dessas mudanças, a diminuição das emissões de CO₂ é a mais difundida (RAISMAN e MURPHY, 2013).

Entretanto, nos dias atuais, a maneira mais conveniente de amenizar os resultados das emissões de CO₂ provenientes das atividades humanas, estabilizando os danos causados, é por meio da captura e do armazenamento deste gás. Essa forma, ainda pouco difundida, quando aliada com a redução das emissões, possui um duplo efeito. Enquanto uma fiscaliza a quantidade de novos gases lançados na atmosfera, a outra dá uma atenção para os já emitidos. Ela envolve a captura do CO₂ em sua fonte de origem, sua compressão até o estado supercrítico, para facilitar o transporte, e seu armazenamento em pontos de estocagem (PIRES et al., 2011).

1.2 PROBLEMA

A captura e o armazenamento do CO₂ possuem o potencial de se tornar uma das mais sustentáveis e economicamente viáveis maneiras de continuar a produção de energia. Entretanto, ela enfrenta algumas barreiras. Os quatro principais obstáculos encontrados são a aceitação social, a estrutura legal e regulatória, a maturidade tecno-econômica e o controle no valor real de todos os aspectos que essa tecnologia envolve (VOLL et al., 2012).

Conforme Diana Voll (2012), as barreiras estão todas entrelaçadas e devem estar balanceadas para que o desenvolvimento dessa tecnologia possa acontecer. Enquanto pelo lado social surgem dúvidas sobre a segurança que envolve o transporte e o armazenamento, no âmbito legal se fazem necessárias regulamentações que dissertem sobre os riscos que circundam essas etapas. Do âmbito econômico, uma grande lacuna precisa ainda ser explorada, uma vez que construir uma planta do gênero possui custos significativamente diferentes do que a construção de uma planta habitual.

Do ponto de vista da engenharia, a complexidade parte da escolha de uma forma de captura adequada, o que implicará na pureza do CO₂ e, por consequência, em quais processos físicos e químicos deverão ser aplicados para alcançar os índices desejados. Também é necessário que as etapas possuam uma consistência termodinâmica, demandando assim cálculos rigorosos que garantirão maior segurança durante o processo, minimizando a margem de possíveis catástrofes (PIRES et al., 2011).

O processo de captura e armazenamento de CO₂, também conhecido como CCS (*Carbon Capture and Storage*), consiste em três etapas: a captura, que pode ser diretamente de plantas industriais ou por meio de equipamentos desenvolvidos para esse fim, sendo nessa etapa necessário o condicionamento do gás capturado (LASALA et al., 2017); o transporte, por meio de navios, caminhões ou gasóleos; e o armazenamento, podendo ser geológico, em oceanos ou ainda através da mineralização (PIRES et al., 2011). Todas estas fases que compõem essa tecnologia demandam do conhecimento que o engenheiro químico adquire durante sua

formação, sendo assim um problema que pode ser amplamente explorado por esse profissional.

1.3 JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento tecnológico necessário para efetivar os projetos de captura e armazenamento de CO₂ avança conforme o tempo e a necessidade de mitigar os efeitos desse gás na atmosfera.

De acordo com Steeneveldt et al. (2006), o primeiro projeto que se tem informação envolvendo esse ramo científico surgiu em 1994 e, desde então, especialmente a partir de 2002, a quantidade de informações e pesquisas relacionadas a esse tema aumentaram drasticamente.

Dentro desta gama, um aspecto importante a ser ponderado é a enorme quantidade de impurezas misturadas com o CO₂. Elas afetam diretamente o processo e o dimensionamento das etapas de captura, transporte e armazenamento. A avaliação do comportamento e de propriedades termodinâmicas dessas misturas é essencial para o projeto desse processo (IBRAHIM et al., 2015).

É possível utilizar modelos ajustados empiricamente, todavia eles apresentam pouca flexibilidade e não são facilmente ajustados a uma grande margem de dados. Além disso, nem sempre são termodinamicamente consistentes em diferentes fases (IBRAHIM et al., 2015). Uma abordagem mais apropriada, portanto, é dada por meio do uso de equações de estado (EDEs), que permitem maior acurácia para os problemas delicados da captura e armazenamento do CO₂. Estas equações podem ser utilizadas para modelar e prever dados termodinâmicos essenciais para o design do processo, como a densidade da mistura e a solubilidade.

Assim sendo, o presente trabalho de conclusão de curso busca reunir os principais trabalhos da literatura, que abordam tanto a obtenção de dados experimentais, bem como o desenvolvimento de equações de estado que correlacionam e predizem esses dados, a fim de se fazer uma revisão crítica sobre os

principais modelos termodinâmicos relacionados ao processo de captura, transporte e armazenamento de CO₂.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Elaborar uma revisão crítica da literatura sobre o tema captura, armazenamento e transporte de CO₂, sob o ponto de vista da termodinâmica, de modo a selecionar e categorizar os principais trabalhos científicos dessa área, priorizando aqueles que abordem a obtenção de dados experimentais e desenvolvimento de modelos para representação dos principais fenômenos envolvidos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente trabalho de conclusão de curso pretende atingir o objetivo geral por meio dos seguintes objetivos específicos:

- Realizar levantamento bibliográfico de modo a reunir os principais trabalhos sobre o tema a partir do ano de 2010;
- Selecionar os trabalhos encontrados na literatura de modo a garantir que eles abordem a obtenção de dados experimentais de sistemas usados na captura, transporte ou armazenamento de CO₂ ou o desenvolvimento de modelos do tipo Equações de Estado, aplicadas com o mesmo propósito;
- Categorizar os trabalhos experimentais de acordo com o fenômeno descrito, relacionando-os com cada etapa do processo de captura, transporte e armazenamento do CO₂;

- Categorizar os trabalhos de desenvolvimento de equações de estado de acordo com a teoria usada na criação do modelo, acurácia, capacidade de predição e número de trabalhos referenciados.
- Analisar os trabalhos categorizados, ressaltando a relevância de cada estudo, de acordo com os critérios mencionados anteriormente.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A emissão de gases do efeito estufa é diretamente relacionada às mudanças climáticas que vem ocorrendo em toda a superfície do planeta. Dentre todos os gases emitidos entre os anos de 2000 – 2010, o CO₂ apresentou um papel majoritário, sendo responsável por cerca de 78% (TAN et al., 2016). No setor industrial e de energia, reduções drásticas podem resultar a partir da combinação de uma redução de demanda, substituição de combustíveis e pela captura, transporte e armazenamento do CO₂ (CCS) (TRUSLER, 2017).

Para possibilitar a aplicação em escala industrial da tecnologia CCS, fatores econômicos e de aceitação pública precisam ser contabilizados. Todavia, mais importantes que estes aspectos, o conhecimento de propriedade das misturas, em especial o comportamento termodinâmico destas, é essencial para o desenvolvimento técnico (TRUSLER, 2017). É necessário desenvolver uma visão global do tema, partindo das características da molécula do CO₂ até os princípios termodinâmicos que regem essa operação, para compreender inteiramente o tema.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO CO₂

A molécula de CO₂ é constituída de um átomo de carbono ligado, através do compartilhamento de elétrons, a dois átomos de oxigênio. Nesse compartilhamento, os elétrons ficam mais próximos do oxigênio, pois sua tendência eletronegativa é superior à do carbono, resultando em um átomo de carbono com estado de menor energia. Essa característica é importante, uma vez que permite a queima de combustíveis fósseis, os quais possuem átomos de carbono com um estado de energia alto e, após a combustão, apresentam um estado de menor energia (VOLK, 2008).

Essa molécula é capaz de absorver e reemitir certos comprimentos de radiação eletromagnética que são importantes para a atmosfera e o clima. O que permite o CO₂ de fazer isso é a quantidade de átomos presentes em sua composição, ou seja, três. Quando um gás é composto por esse número, ou mais, de átomos, possui uma forma de vibração própria, que pode sofrer ressonância, na frequência das ondas infravermelhas que afetam o meio ambiente. Esse aspecto é o que caracteriza o CO₂ como um gás do efeito estufa juntamente com o CH₄, N₂O e O₃ (VOLK, 2008).

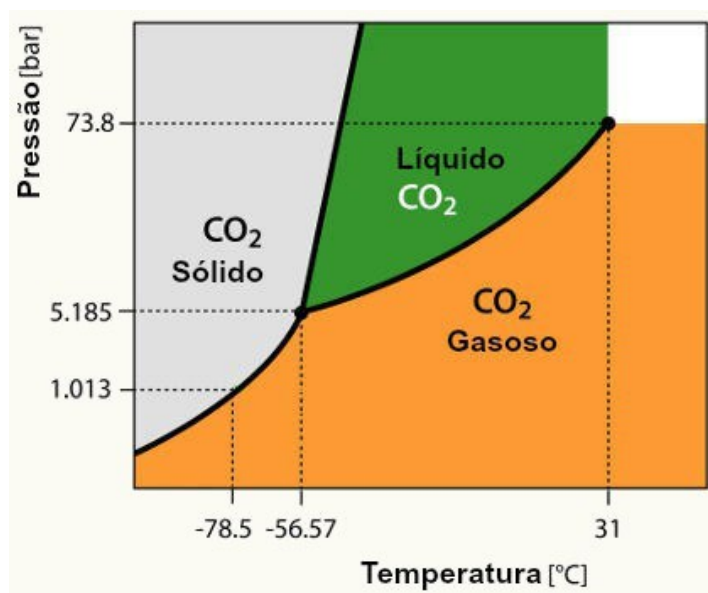
A concentração desses gases do efeito estufa manteve-se aproximadamente constante ao longo dos anos, não gerando grandes variações na temperatura da superfície do planeta. Todavia, desde o início da Revolução Industrial em 1750, essa concentração variou significativamente, em especial a do CO₂ (TUCKETT, 2009). Aspectos como aumento do número de indústria, alargamento de áreas de cultivo, desflorestamentos, oceanos, entre outros, influenciaram a quantidade de CO₂ lançados na atmosfera. Entretanto, o emissor mais significativo foi a queima de combustíveis fósseis (VOLK, 2008).

A alta emissão de CO₂ originado pela queima dos combustíveis fósseis reflete o desenvolvimento industrial da sociedade, portanto a busca por maneiras que mitiguem os efeitos colaterais desse desenvolvimento, sem afetar drasticamente o modo de vida das pessoas, está sendo feita (TUCKETT, 2009). Dentre as tecnologias estudadas, que auxiliam na estabilização e, também, na redução de emissões de CO₂ para a atmosfera, a captura, o transporte e o armazenamento do carbono (CCS) é a opção mais indicada, uma vez que ainda permite a utilização dos combustíveis fósseis como fonte principal de energia (PIRES et al., 2011).

Para compreender a dinâmica de fases na qual a tecnologia do CCS está envolta, é necessário observar como a molécula do CO₂ se comporta em diferentes temperaturas e pressões. Isso se torna possível através do diagrama de fases do CO₂ (Figura 1). A fase de uma substância é definida como uma região homogênea, na qual suas propriedades físicas são as mesmas para todos os pontos. Esse diagrama possibilita a constatação de que não é necessária grande variação de temperatura para essa substância mudar de fase, mas sim uma modificação na pressão. As etapas do processo CCS envolvem diferentes estados do CO₂, onde cada fase possui suas

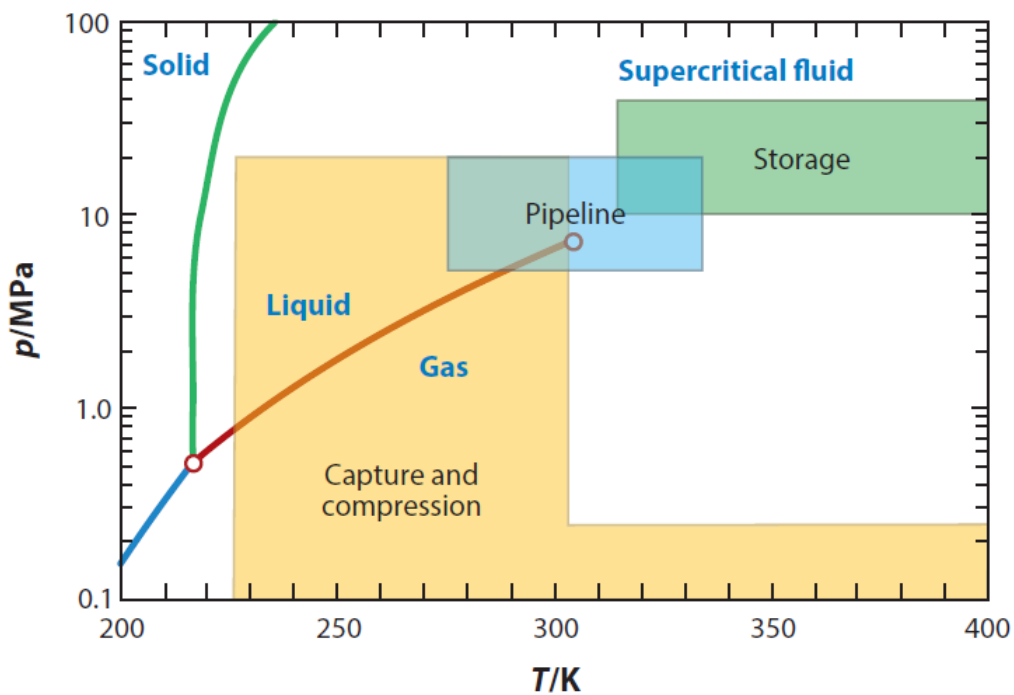
características específicas. É possível observar na Figura 2 como as etapas do CCS se adequam no diagrama de fases.

Figura 1 - Diagrama de fases do CO₂.



Fonte: Alunos Online (2019).

Figura 2 - Diagrama de fases do CO₂ com ênfase nas etapas do CCS.

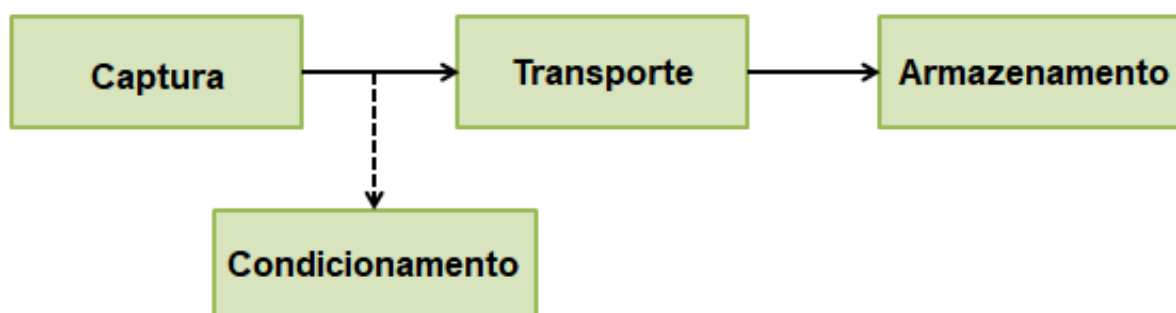


Fonte: Trusler (2017).

3.2 CAPTURA, TRANSPORTE E ARMAZENAMENTO DE CO₂ OU CCS

A tecnologia aplicada na captura do CO₂ é uma solução plausível, pois aprisiona o gás onde ele está sendo gerado. As principais fontes emissoras são as usinas termelétricas, refinarias, indústrias de ferro e aço, fábricas de cimento, indústria petroquímica e processadora de petróleo e gás natural. A coleta a partir de pequenas fontes residenciais e comerciais não é promovida uma vez que, a dificuldade envolvida e o custo a torna inviável (IPCC, 2005). A metodologia básica do CCS (*Carbon Capture and Storage*) compreende três etapas fundamentais, como pode ser visto na Figura 3, a captura do CO₂ em seus pontos de geração, seu transporte e seu armazenamento (PIRES et al., 2011).

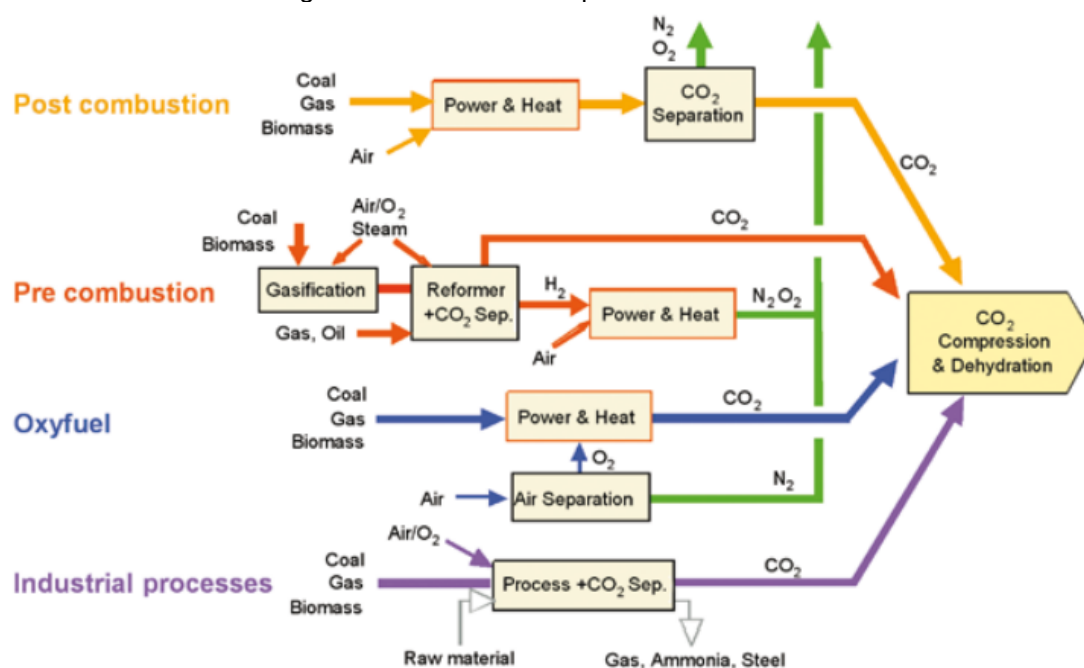
Figura 3 - Principais etapas do CCS.



Fonte: Autoria própria (2019).

3.2.1 Captura

A primeira etapa do CCS é a captura de CO₂, para a qual existem quatro possibilidades (Figura 4): pós-combustão, combustão *oxy-fuel*, pré-combustão e a partir de uma corrente de um processo industrial (IPCC, 2005).

Figura 4 - Maneiras de captura de CO₂.

Fonte: IPCC (2005).

O sistema da pós-combustão, baseia-se na captura de gases provenientes da queima de combustíveis fósseis e da biomassa. Ao invés de ser lançado diretamente na atmosfera, esses gases são enviados para um equipamento que separa boa parte do CO₂, liberando para o meio ambiente um gás pobre desse composto. O gás rico em CO₂, que foi retido no equipamento, sofre um processo de purificação para então seguir para a próxima etapa (IPCC, 2005).

O sistema *oxy-fuel* difere do pós-combustão apenas na alimentação do gás de combustão. Nesse método, o ar geralmente utilizado para combustão é substituído por oxigênio, com um teor elevado de pureza, resultando assim em um gás puramente composto de CO₂ e H₂O (IPCC, 2005).

No processo de pré-combustão, um combustível é reagido com oxigênio ou ar, gerando CO e hidrogênio. Esse monóxido de carbono segue para um reator catalítico onde reage com vapor, resultando em CO₂ e hidrogênio. A separação deste produto ocorre por absorção, podendo ser física ou química, e resulta, além do CO₂, uma corrente rica em hidrogênio, a qual é de grande interesse da indústria uma vez que

pode ser utilizada em caldeiras, fornalhas, engrenagens e células combustível (IPCC, 2005).

O último método que pode ser utilizado é a captura a partir de correntes de processos industriais, sendo as mais populares originárias de processos de purificação de gás natural, indústrias siderúrgicas e produção da amônia, álcool e combustíveis sintéticos. Esse processo de captura desenvolve-se de forma similar aos de pré-combustão, pós-combustão e combustão *oxy-fuel*, tendo algumas especificidades que variam conforme o produto (IPCC, 2005).

Atrelada a captura, a minimização das impurezas presentes nesse gás se faz necessária para melhor projeção das próximas etapas. Tratamentos tanto de caráter físico e quanto químico podem ser empregados. Os processos mais habituais para essa aplicação são a absorção, adsorção, separação através de membranas e destilação criogênica (PIRES et al., 2011).

3.2.2 Transporte

A segunda etapa do CCS é o transporte, o qual é responsável por conectar as fontes emissoras ao local de armazenamento. Esta etapa está envolta de regulamentações que visam preservar a segurança pública. O CO₂ pode ser transportado comercialmente em três estados físicos diferentes - sólido, líquido ou gasoso - e de três formas diferentes - gasodutos, tanques ou navios (IPCC, 2005).

O CO₂, em sua forma gasosa, ocupa um volume elevado tornando-se pouco viável para o transporte em longas distâncias. Uma alternativa para contornar esse dilema é através da compressão do gás, levando-o ao estado supercrítico, adequando assim seu volume ao transporte por gasodutos. Essa compressão acarreta a sua liquefação, ampliando a gama de transportes possíveis, sendo semelhante à solução bastante aplicada para o transporte de gases por navios como GPL (Gás de Petróleo Liquefeito) e GNL (Gás Natural Liquefeito). A segunda solução possível relacionada ao volume é a solidificação do CO₂. Todavia, por demandar grande energia, essa solução não é economicamente viável (IPCC, 2005).

A opção de transportar CO₂ por gasodutos já é uma realidade nos Estados Unidos, país que conta com uma extensão de mais de 2500 km de gasodutos, para projetos de recuperação de poços de petróleo. Os requisitos necessários ao CO₂ para que este tipo de transporte seja possível são: estar desidratado e livre de H₂S, evitando a corrosão das paredes do gasoduto, e manter-se a uma pressão de acima de 9,6 MPa, impossibilitando a formação de duas fases dentro do gasoduto mesmo havendo variações na temperatura (IPCC, 2005).

Os tanques utilizados para o transporte seguem os mesmos parâmetros de projeto descritos para os gasodutos. Entretanto, como estes tanques especiais são transportados por meio de caminhões e ferrovias, seu custo, juntamente com o perigo para a sociedade, acaba inviabilizando essa opção. A opção de transporte por meio de navios possui um maior perigo acoplado, e, por mais que se assemelhe ao transporte que já ocorre de hidrocarbonetos, as especificações dos navios cargueiros ainda precisam ser profundamente estudadas. O fato de que esse transporte, através dos mares, acaba percorrendo territórios de diversos países torna mais desafiadora a organização e as decisões ambientais que regulamentam os projetos (IPCC, 2005).

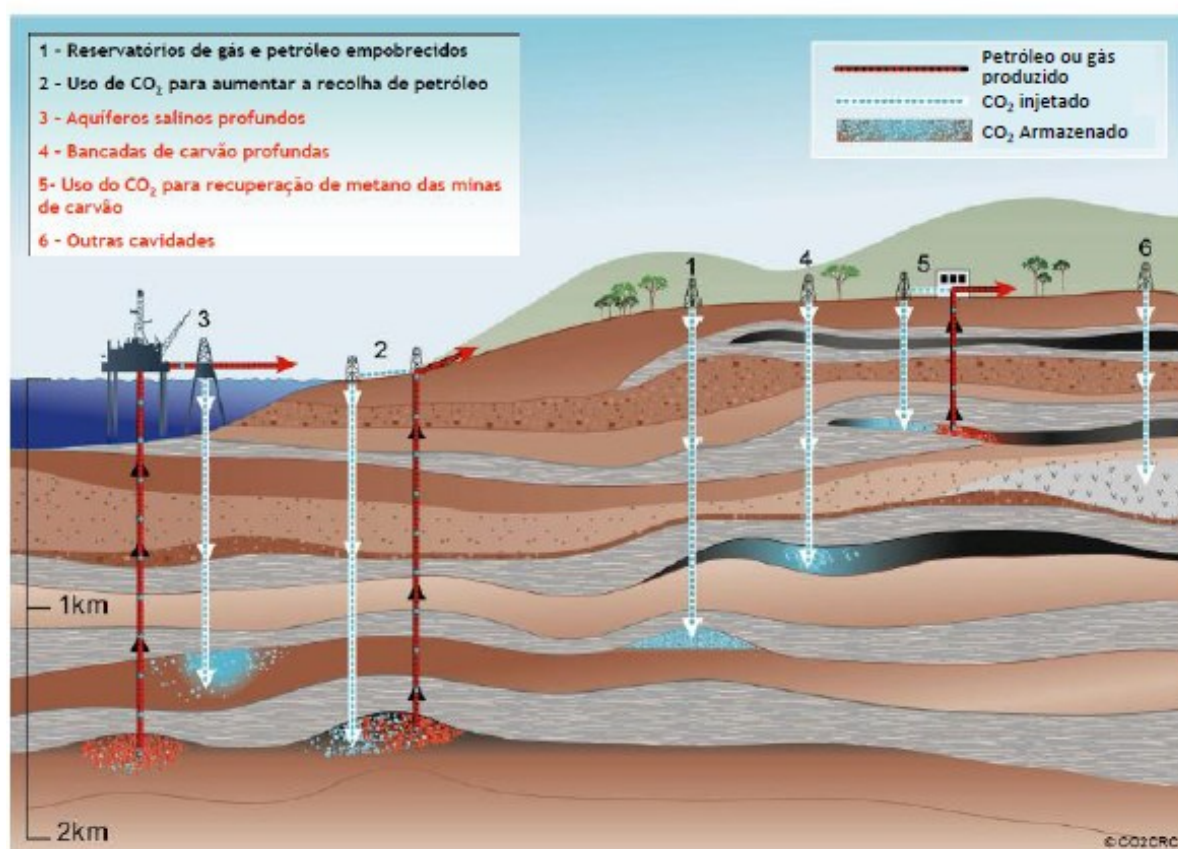
3.2.3 Armazenamento

O último estágio do CCS é o de armazenamento do CO₂. Alguns parâmetros gerais levados em conta na seleção de um local de armazenamento são o grau de impacto ambiental, o qual deve ser mínimo, e a necessidade de um local seguro, que deve ser continuamente monitorado (LACKNER e BRENNAN, 2009). Conforme IPCC (2005), as opções disponíveis para armazenar CO₂, que atendem a esses parâmetros, são o armazenamento geológico, nos oceanos e através da sua mineralização.

O armazenamento geológico como medida de mitigar as emissões de gases surgiu inicialmente na década de 70. Todavia, seus estudos apenas ganharam força após os anos 90 (STEENEVELDT et al., 2006), quando a injeção em poços de petróleo começou a ser utilizada. Algumas características geológicas devem ser observadas nos locais que pretendem servir de armazenamento, como a existência de uma camada de arenito poroso preenchido com água salgada, coberto por uma

camada de xisto impermeável, de forma a impedir a fuga do CO₂. Esses pontos específicos, que possuem estas características, situam-se abaixo dos níveis de água potável (GASPAR, 2014). Essa profundidade, ilustrada na Figura 5, faz com que a pressão seja alta, permitindo que o CO₂ continue no estado supercrítico, condição essa que permite sua fixação nos poros das rochas (ALVES, 2008).

Figura 5 - Armazenamento geológico do CO₂.



Fonte: Gaspar, 2014 (adaptado de CO2CRC website).

Os oceanos cobrem setenta por cento da superfície da Terra e possuem uma profundidade média de três mil e oitocentos metros. Essas condições indicam que eles poderiam ser locais contudentes para o armazenamento de CO₂. Entretanto, o aumento da concentração desse gás nas camadas superiores do oceano acarreta um aumento do seu pH, afetando diretamente a vida marinha. As pesquisas existentes discorrem sobre a injeção deliberada do CO₂ no fundo dos oceanos, local onde ficaria

durante milhões de anos, em uma espécie de lago gerado pela própria geologia do local. Essa maneira ainda é testada apenas em escalas laboratoriais, visto os riscos que a rodeiam. Portanto, suas perspectivas para o futuro ainda são incertas (ALVES, 2008).

A opção de mineralização é convidativa, pois o risco de vazamento durante o processo de estocagem é nulo, além de permitir que as indústrias o utilizem. Uma reação do CO_2 com óxidos minerais gerando carbonato e um subproduto sólido acontece durante a mineralização e abre margem para aplicação em diversas indústrias (IPCC, 2005). Todavia, é de extrema importância analisar os processos e produtos em que isto será aplicado, uma vez que se torna desinteressante aplicar em situações onde o CO_2 seja rapidamente liberado para a atmosfera (ALVES, 2008).

3.3 O LADO TERMODINÂMICO DO PROCESSO CCS

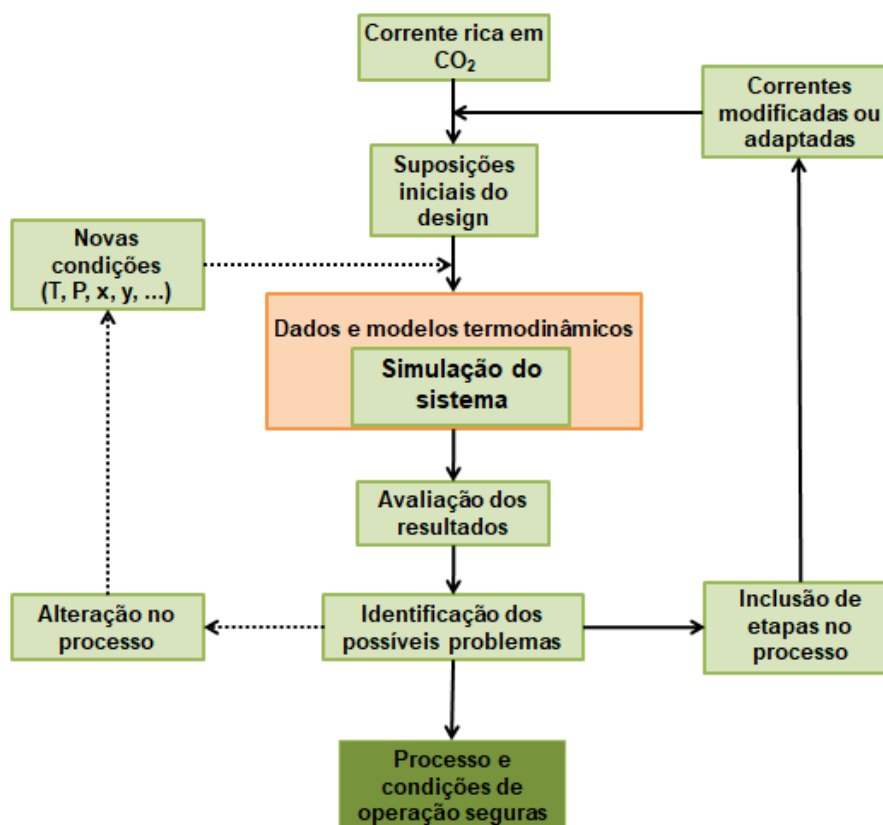
Algo que existe em comum entre as várias opções de desenvolvimentos, no uso tecnologia do CCS, é a complexidade que reside na modelagem dos processos, como pode ser observado na Figura 6. Esse design e sua simulação envolvem cálculos de propriedades termodinâmicas, as quais devem ser determinadas para misturas a altas pressões e temperaturas moderadas, que formam equilíbrio de fases complexo, cuja aplicação de modelos ideais diverge drasticamente do que acontece na realidade (GERNERT e SPAN, 2015).

Um dos aspectos que geram a dificuldade encontrada, além da variedade de componentes presentes com o CO_2 capturado, é a existência de, durante grande parte do processo, duas fases envolvidas: a líquida e a gasosa (PEREZ et al., 2017). O comportamento destas fases variam conforme as condições de pressão, temperatura e volume molar (PVT).

Uma ou mais fases podem coexistir em uma mistura, fazendo com que o sistema busque alcançar o equilíbrio nas condições de PVT. Esse equilíbrio de fases é caracterizado pela uniformidade de pressão e temperatura que as fases do sistema apresentam (PEREZ, 2016). Uma maneira de relacionar o conhecimento do equilíbrio

de fases com as propriedades termodinâmicas é através do diagrama de fases (Figura 1). A forma mais adequada de descrever as condições PVT, obtendo uma estimativa das propriedades termodinâmicas, é por meio das equações de estado (EDEs), expressões termodinâmicas que são baseadas tanto em fundamentos teóricos quanto em bases empíricas, como resultados experimentais já existentes (PEREZ, 2016).

Figura 6 - Importância do conhecimento termodinâmico para o processo CCS.



Fonte: Adaptado de LI et al. (2011).

3.3.1 Equações de estado (EDEs)

Uma equação de estado é uma relação matemática capaz de relacionar pressão, temperatura, volume e a composição de uma mistura. Através das propriedades da termodinâmica clássica, utilizando essas equações, é possível estimar o comportamento de gases bem como dados do equilíbrio de fases. Uma

singularidade das EDEs é a possibilidade de generalização no momento do cálculo, expandindo o alcance para diferentes temperaturas e pressões (LI et al., 2011).

As equações de estado foram originalmente desenvolvidas para substâncias puras e, em seguida, generalizadas através das regras de mistura, as quais adicionam parâmetros similares aos de substâncias puras (ASHOUR et al., 2011).

A classe de EDEs majoritariamente utilizada para abordar problemas de engenharia, em especial o CCS, é a de equações de estado cúbicas, as quais usualmente possuem dois parâmetros, um de atração e outro de repulsão, e o volume molar (PEREZ, 2016). Entretanto, de acordo com sua origem, as EDEs podem ser classificadas em diferentes grupos, nos quais o desempenho do cálculo varia de acordo com o objetivo (LI et al., 2011). No Anexo A algumas particularidades de cada classe pode ser observada.

3.3.1.1 EDEs Cúbicas

Estas EDEs possuem uma estrutura capaz de fornecer resultados razoáveis para propriedades termodinâmicas, especialmente para a fase líquida, na qual usualmente são empregados fatores de correção para aprimorar os resultados encontrados. Uma maneira perspicaz de amenizar a imprecisão das EDEs cúbicas advém da adição de parâmetros para misturas multicomponentes, aumentando assim o impacto em decisões como o design e a modelagem do processo, bem como a eficiência e a economia (WILHELMSSEN et al., 2012).

Duas EDEs são amplamente aceitas e utilizadas na modelagem de hidrocarbonetos, sendo então o ponto de partida dos principais estudos sobre CCS. Elas combinam, de maneira simples, uma acurácia razoável, o que gera melhores resultados para misturas apolares. A primeira é a EDE de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Equação 1), que permite uma melhor descrição da pressão de vapor de componentes puros, enquanto a segunda é a EDE de Peng-Robinson (PR) (Equação 2), a qual descreve a densidade de líquidos não saturados de maneira mais adequada (PEREZ, 2016).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a \alpha(T)}{v(v-b)} \quad (1)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a \alpha(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2)$$

As EDEs cúbicas são matematicamente mais simples que outras classes de equações de estado. Por isso, são amplamente utilizadas em problemas do gênero CCS. Nas EDEs supracitadas, por exemplo, relacionam a temperatura (T), pressão (P) e o volume molar (v), os quais dependem de dois parâmetros, a e b, da constante universal de gases ideais (R) e de uma função (α) que correlaciona a temperatura, o fator acêntrico e a temperatura e pressão crítica de cada substância.

3.3.1.2 EDEs SAFT

A classe de EDEs SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) mescla em sua constituição princípios da termodinâmica estatística, enfatizando a teoria de associação de fluidos (ARCE-CASTILLO, 2005), também apresenta resultados excelentes na abordagem desse tipo de processo. Essa classe foi desenvolvida a partir da consideração de que o fluido é composto por segmentos esféricos que formam cadeias e, graças a essas considerações, é possível aproximar-se mais da realidade (PEREZ, 2016).

A especificidade das EDEs SAFT dá-se pelo fato de que as moléculas apolares de componentes puros são caracterizadas por três parâmetros: o número de segmentos, o diâmetro do segmento e um parâmetro associado à energia (PEREZ, 2016). Estes parâmetros fazem com que seja possível contabilizar características essenciais para a aproximação da realidade, como as interações repulsivas das moléculas, sua forma não esférica e as interações atrativas (ARCE-CASTILLO, 2005).

3.3.1.3 EDEs SPUNG

A EDE SPUNG baseia-se no princípio de estado correspondente, ou seja, sugere que todas as substâncias apresentam o mesmo comportamento em estado reduzido. Nessa abordagem, é possível escolher fluidos de referência que irão aumentar a precisão da modelagem (WILHELMSEN, 2012).

3.3.1.4 EDEs Benedict-Webb-Rubin (BWR)

Essa classe de EDEs é utilizada quando a demanda por uma alta acurácia nas propriedades termodinâmicas e no comportamento das diferentes se faz necessária (LI et al., 2011). Em contrapartida, a demanda computacional requerida para lidar com estas equações é demasiadamente alta, uma vez que são necessários muitos parâmetros para alcançar esse nível de acurácia (ASHOUR et al., 2011).

3.3.2 Dados experimentais

Os principais dados experimentais que podem ser modelados, encontrados na literatura, são a densidade e a solubilidade da mistura que será armazenada, sendo seu componente majoritário o CO₂, em função da pressão. Todavia, é importante ressaltar que nem sempre as acurácias dos dados experimentais mais difundidos são atuais. Portanto, as rotinas de laboratório e a especificidade dos equipamentos nem sempre condizem com a atualidade.

Assim, baseando-se em todos os aspectos relevantes supracitados que envolvem as perspectivas futuras de implantação da tecnologia do CCS, é válido afirmar a importância dos estudos nessa área. O projeto desses processos só se faz possível graças a conhecimentos de modelagem, mistura de gases e, principalmente, a termodinâmica associada ao que circunda todas as etapas de captura, transporte e armazenamento do gás CO₂.

4 METODOLOGIA

A tecnologia do CCS engloba uma área ainda em desenvolvimento, resultando assim em uma série de tópicos a serem discutidos, tanto em relação à termodinâmica, quanto a assuntos relacionados à viabilidade econômica. Portanto, uma revisão bibliográfica teórica e crítica da literatura, usando para isso artigos de periódicos qualificados, dissertações, teses e livros sobre o assunto, faz-se necessária para maior compreensão desse assunto.

Tendo em vista a quantidade de fontes disponíveis para obter informações, empregaram-se estratégias para concentrar a busca pelo tema, evitando rotas alternativas que resultassem no afastamento da proposta inicial da pesquisa. Pensando nisso, a abordagem aplicada no presente trabalho de conclusão de curso para seleção do portfólio bibliográfico adequado assemelha-se à metodologia *ProKnow-C (Knowledge Development Process – Constructivist)*, diferenciando-se em alguns aspectos. Desenvolvida pelo Laboratório MDCA da Universidade Federal de Santa Catarina, a qual constrói o conhecimento em quatro etapas: 1) seleção do portfólio bibliográfico; 2) análise bibliométrica do portfólio bibliográfico; 3) análise sistemática do portfólio bibliográfico; 4) elaboração dos objetivos de pesquisa (AFONSO et al., 2012).

A primeira etapa deste trabalho de conclusão de curso foi a realização de um levantamento para a construção de um portfólio bibliográfico, a fim de reunir fontes que relacionam o CCS, contextualizando o problema para, então, seguir para uma análise das possibilidades de solução disponíveis conforme a literatura. Para esta etapa definiu-se critérios de pesquisa – publicações a partir de 2009 – bem como bases de dados científicos – Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) – e palavras-chave para realização da pesquisa – *Carbon Capture and Storage; CCS Thermodynamics*.

Na segunda etapa ocorreu a seleção dos trabalhos previamente encontrados com base em suas métricas, com enfoque no número de citações. A terceira etapa foi a categorização dos trabalhos quanto à sua natureza – revisões bibliográficas os trabalhos práticos – para em seguida explorar estas categorias e observar as linhas de pesquisa mais recentes, com um enfoque na área termodinâmica.

A quarta etapa realizada, que também difere da abordagem *ProKnow-C*, na elaboração deste trabalho de conclusão de curso foi a confecção de maneiras mais interativas de apresentar os dados encontrados simultaneamente a discussão das informações coletadas. E, para concluir, foi demonstrado como, unindo os conceitos termodinâmicos abordados com a viabilidade econômica, existem plantas industriais que preenchem os pré-requisitos para essa aplicabilidade, unindo assim a teoria estudada com a prática.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A demanda por informações de um determinado assunto usualmente demonstra o interesse mundial perante ele. Com a captura, o transporte e o armazenamento de CO₂ não é diferente. A popularidade dessas alternativas aumenta à medida em que se mostra necessário encontrar maneiras de mitigar as emissões diárias de carbono, sendo esse um ponto que desperta interesse nos principais países do mundo. Na Figura 7, observa-se o interesse por região nesse assunto, baseado no número de pesquisas realizadas no site de buscas *Google*.

Figura 7 - Interesse mundial no CCS.

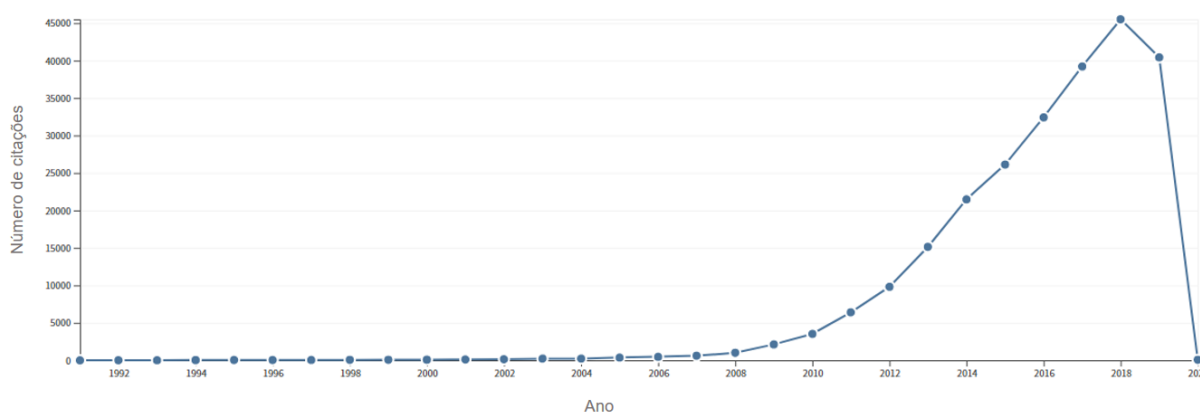


Fonte: Google trends (2019).

É possível constatar que os países em que mais se busca informação sobre esse assunto podem se enquadrar em um de três aspectos: são geograficamente alocados em regiões ricas em petróleo, como o Canadá, são países que emitem grande quantidade de CO₂, como Estados Unidos e Reino Unido, ou países que buscam desenvolver-se cientificamente e tornar-se excelência nessa área, como é o caso da Austrália e Índia. Aliado ao crescente aumento por informações relacionadas a esse tema por parte da população mundial, a pesquisa em diferentes áreas dessa tecnologia também vem sendo desenvolvida. A importância desses dois segmentos – a população de maneira geral e os pesquisadores – estarem alinhados em um mesmo interesse demonstra a urgência necessária para aplicar essa tecnologia, impulsionando assim seu desenvolvimento.

Uma maneira de ilustrar o aumento da pesquisa e do desenvolvimento científico nos últimos 10 anos é através da quantidade de publicações referentes a esse tema. Na Figura 8, é possível observar o número de citações por ano e a maneira em que seu aumento foi significativo, o que demonstra a necessidade de alocação de recursos bem como esforços para futuras pesquisas.

Figura 8 - Número de citações do tema “*Carbon capture and storage*” por ano.



Fonte: Web of Science (2019).

Por meio da Figura 8, é possível ilustrar o cenário mundial perante a tecnologia do CCS. Até meados dos anos 2000, observa-se que a pesquisa relacionada ao processo não era realizada em nível significativo, sendo uma possível justificativa o interesse mundial em amenizar os níveis de carbono liberados para a atmosfera. Após a conscientização mundial perante os problemas decorrentes do acúmulo dessa substância no meio ambiente, a pesquisa relacionada a formas de amenizar seus malefícios, incluindo a discussão sobre o CCS, aumentou significativamente, justificando assim o aumento de citações, como apresentado na figura acima.

Dentre as áreas de enfoque dos pesquisadores, duas categorias principais de trabalhos podem ser observadas, a revisão bibliográfica, buscando explicar, exemplificar e compreender o que está sendo produzido referente a esse assunto, e artigos de pesquisa, que procuram por melhorias e ajustes para o processo, sendo

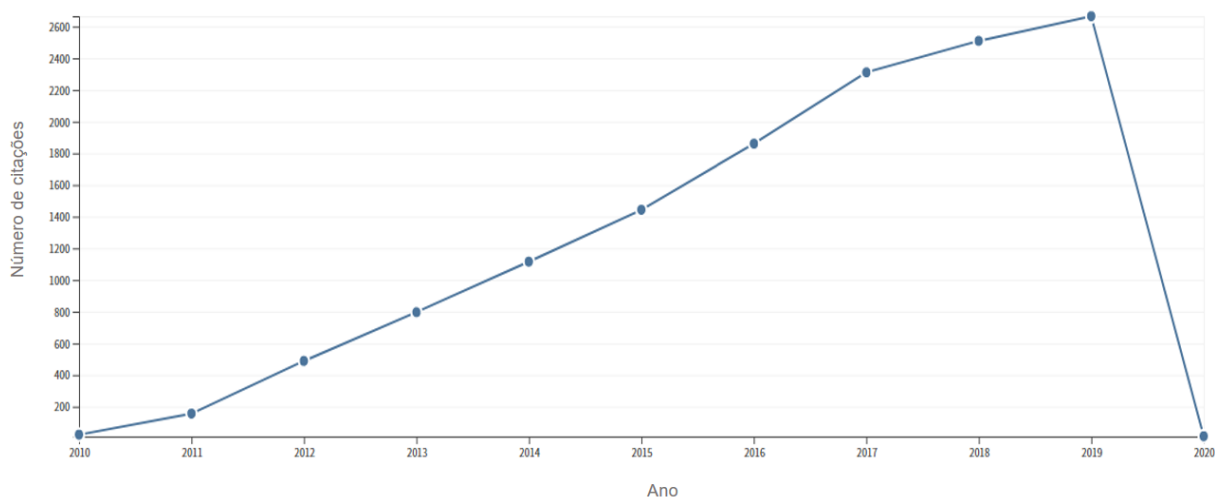
esse último frequentemente relacionado a aspectos termodinâmicos que precisam ser desenvolvidos nessa tecnologia.

5.1 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE ARTIGOS DE REVISÃO

Em um mundo globalizado no qual o tempo se tornou escasso, ter fontes de conteúdo práticas que reúnam todas informações, em um mesmo local, torna-se crucial para a propagação do conhecimento. Assim sendo, a importância de revisões bibliográficas cresce a cada dia.

No universo que engloba a captura, transporte e o armazenamento do CO₂ (ou simplesmente CCS) essa realidade também se aplica. Dentre as publicações que envolvem esse tema, a revisão bibliográfica assume um papel importante dissipando o conhecimento que já está concretizado. Nos últimos 10 anos, como ilustrado na Figura 9, ocorreu um aumento no número de citações desse tema envolvendo as revisões bibliográficas na plataforma *Web of Science*, sendo isso justificado pelo aumento de informações disponíveis sobre esse tema.

Figura 9 - Número de citações do CCS em revisões bibliográficas a partir de 2010.



Fonte: Web of Science (2019).

Dentre as principais revisões bibliográficas pesquisadas, utilizando a metodologia prevista, 15 artigos foram selecionados para levantar uma discussão acerca dos principais tópicos que envolvem essa tecnologia. Estas revisões podem se subdividir em duas classes como observado no Quadro 1.

Quadro 1 - Classificações dos artigos de revisão bibliográfica.

	Classificação	Explicação
1	Revisões bibliográficas completas	Aborda detalhadamente todas as etapas que envolvem a tecnologia do CCS
2	Revisões bibliográficas aplicadas	Aborda, de maneira simples, todas as etapas e apresenta enfoque maior em apenas uma área do CCS

Fonte: Autoria própria (2019).

Entre os artigos selecionados, sete deles encaixam-se na primeira categoria enquanto que nove abordam aspectos focados em alguma das etapas ou, ainda, em aspectos relativos à economia, sociedade e perspectivas futuras de aplicação, enquadrando-se assim na segunda categoria.

5.1.1 Revisões bibliográficas completas

Um trabalho de revisão bibliográfica completa aborda as principais fontes emissoras de CO₂, passando pelas melhores maneiras de capturar, comprimir até o gás atingir o estado supercrítico, incluindo a melhor maneira de transportar e concluir com as opções viáveis para se armazenar. No Quadro 2, encontram-se dados, como autor, ano de publicação e título, relativos aos oito trabalhos selecionados.

Quadro 2 - Trabalhos de revisão bibliográfica completos selecionados para discussão.

	Autores	Ano	Fonte	Título
1	Page et al.	2009	<i>Energy Police</i>	<i>Carbon capture and storage: Fundamental thermodynamics and current technology</i>
2	Li et al.	2011	<i>Applied Energy</i>	<i>PVTxy properties of CO₂ mixtures relevant for CO₂ capture, transport and storage: Review of available experimental data and theoretical models</i>
3	Pire et al.	2011	<i>Chemical Engineering Research and Design</i>	<i>Recent developments on carbon capture and storage: An overview</i>
4	Leung et al.	2014	<i>Renewable and Sustainable Energy Reviews</i>	<i>An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies</i>
5	Tan et al.	2016	<i>Energy Conversion and Management</i>	<i>Property impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) processes: A review</i>
6	Zhang e Huisingh	2017	<i>Journal of Cleaner Production journal</i>	<i>Carbon dioxide storage schemes: Technology, assessment and deployment</i>
7	Gaurina-Medimurec et al.	2018	<i>The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin and the authors</i>	<i>Carbon Capture and Storage (CCS): Technology, Projects and Monitoring Review</i>
8	Raza et al.	2019	<i>Petroleum</i>	<i>Significant aspects of carbon capture and storage – A review</i>

Fonte: Autoria própria (2019).

Cada trabalho realizado possui suas peculiaridades que somam no panorama geral dessa tecnologia que tende a crescer. Pensando nisso, é necessário discutir os aspectos gerados a partir desses trabalhos.

O primeiro aspecto a ser discutido deve ser relacionado a captura, em especial as fontes do CO₂ bem como as impurezas que podem advir juntamente com este gás. De forma geral, é possível afirmar que as impurezas presentes na corrente capturada são derivadas do processo industrial o qual a gera. No Quadro 3, é possível observar as principais fontes geradoras, bem como as impurezas presentes.

De acordo com Pires et al. (2011), a corrente capturada de CO₂ pode conter vapor de água, H₂S, N₂, O₂, hidrocarbonetos e CH₄. Já para Tan et al. (2016), além dessas impurezas é importante ressaltar o SO₂. Para Zhang e Huisingh (2017), as principais impurezas, além das supracitadas, são H₂, Ar, Hg, SO_x, as quais afetam diretamente todo o sistema. Quando se encontra, por exemplo, N₂ na corrente capturada, o ponto de ebulição da mistura pode diminuir, enquanto uma pequena quantidade de H₂ pode resultar em uma mudança na densidade de até 25% (ZHANG; HUISINGH, 2017).

Outro problema extremamente danoso que pode ser observado, de acordo com Leung et al. (2014), é devido a presença de água, ou vapor de água, na corrente. Se a concentração dessa substância ultrapassar o limite de 50 ppm, pode haver a formação de ácido carbônico, o qual vai levar a corrosão dos canos de transporte, por exemplo.

Quadro 3 - Principais fontes de captura do CO₂ e suas impurezas.

Fonte de captura	Impurezas
Tratamento <i>sweetening</i> do gás natural	CH ₄ , aminas, H ₂ O
Processamento do óleo bruto	H ₂ S, N ₂ , O ₂ , CO, H ₂ O, H ₂ , COS, Ar, SO _x , NO _x
Plantas de energia utilizando captura pós-combustão	N ₂ , aminas, H ₂ O, O ₂ , NH ₃ , SO _x , NO _x
Plantas de energia utilizando captura oxy-combustão	N ₂ , O ₂ , SO ₂ , H ₂ S, Ar
Plantas de energia utilizando captura pré-combustão	H ₂ , CO, N ₂ , H ₂ S, CH ₄

Fonte: Adaptado de Li et al. (2011).

O próximo tópico que está diretamente ligado com as impurezas e as fontes de emissão do CO₂ é a sua captura. De acordo com Leung et al. (2014), as variadas

formas de captura já são realidade no mercado, todavia, apresentam grande responsabilidade ao fato da tecnologia do CCS demandar um elevado investimento.

Para Tan et al. (2016), dentre as opções de captura – pós-combustão, pré-combustão e *oxy-fuel* – o método de pós-combustão torna-se o mais viável e aplicável, uma vez que não é necessária uma grande alteração na planta já existente, sendo assim, financeiramente mais plausível. Pires et al. (2011) ressaltam que mesmo sendo a opção mais agradável, considerando a mínima alteração de equipamentos, a concentração de CO₂ de correntes desse processo de captura é relativamente baixa, sendo esse um fator limitante, além de ser necessária a separação via absorção das impurezas, o que acaba elevando o custo geral do processo.

Raza et al. (2019) ressaltam que, mesmo tendo uma concentração relativamente baixa de CO₂, capturando-o através da pós-combustão, após aplicar os devidos métodos de separação de substâncias indesejadas, seu grau de pureza e tamanho que pode até ser aplicado em processos de recuperação de óleo, produção de fertilizantes e na indústria alimentícia. No Quadro 4, é possível observar as características de cada etapa, baseado nos trabalhos selecionados.

Quadro 4 - Opções de captura de CO₂.

Processo de captura	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Pós-combustão	Tecnologia mais madura. Adapta-se às plantas já existentes facilmente.	Baixa concentração de CO ₂ .	Indústria de ferro, cimento, refinarias de óleos, etc.
Pré-combustão	Alta concentração de CO ₂ . Possível adaptação em plantas já existentes.	Problemas associados a transferência de calor. Requer muita energia.	Plantas de energia e produção e amônia.
<i>Oxy-fuel</i> combustão	Elevada pureza do CO ₂ . Não demanda processos de separação.	Processo ainda se encontra em desenvolvimento	Indústria de ferro, cimento e plantas de energia.

Fonte: Adaptada de Raza et al. (2019) e Leung et al. (2014).

O terceiro tópico que precisa de atenção quando o assunto é CCS é o condicionamento que o gás capturado deve passar para seguir, sem problemas, para seu transporte. Essa etapa precisa que as condições do gás se mantenham aproximadamente constantes em determinada faixa de temperatura e pressão, e são de tamanha magnitude que o CO₂ adentra na região supercrítica do diagrama de fases, gerando um equilíbrio líquido-vapor.

De acordo com os trabalhos selecionados, essa faixa varia conforme a impureza presente na corrente capturada, pois características como a densidade da mistura irão se alterar segundo o composto presente. Na Tabela 1, é possível observar os dados de P e T para as principais impurezas.

Tabela 1: Faixa de equilíbrio líquido-vapor para condicionamento do CO₂ e impurezas.

Mistura	Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (MPa)
CO ₂ – O ₂	218,15–283,15	1,01–14,70
CO ₂ – N ₂	218,15–403,15	0,60–13,95
CO ₂ – SO ₂	295,15–338,45	2,12–6,43
CO ₂ – H ₂ S	255,15–363,15	2,03–8,11
CO ₂ – Ar	233,15–288,15	4,4–11,6
CO ₂ – CH ₄	193,15–301	0,68–8,5
CO ₂ – H ₂	220–298,15	0–172
CO ₂ – CO	223,15–283,15	2,39–13,08
CO ₂ – NH ₃	413,35–531,15	4,25–81,67
CO ₂ – N ₂ O ₄	262,15–293,15	0,17–0,67
CO ₂ – N ₂ O	293,15–307,15	5,3–7,2
CO ₂ – CH ₄ – N ₂	220–293,45	6–10
CO ₂ – O ₂ – N ₂	218,15–273,15	5,1–13
CO ₂ – CO – H ₂	233,15–283,15	2–20
CO ₂ – CH ₄ – H ₂ S	222,15–238,75	2,07–4,83

Fonte: Adaptado de Li et al. (2011).

Como supracitado, as impurezas variam conforme a corrente de origem na qual o CO₂ é coletado e o seu conhecimento é de tamanha importância para sucesso do processo geral. A forma como as impurezas interagem com o CO₂ é o principal aspecto que dita qual faixa de trabalho será a selecionada, uma vez que essa interação é afetada diretamente por variações da temperatura e pressão. Através das informações na Tabela 1, conclui-se que a faixa média de temperatura e pressão, respectivamente, que abrange a maioria das impurezas é 229,39 – 300,13 K e 2,54 – 25,72 MPa.

Outro tópico de suma importância nesse processo é o transporte do CO₂, sendo que esse depende, de acordo com Raza et al. (2019), diretamente de fatores como a distância e as condições operacionais, as quais podem ser tão específicas que agregam alto valor nos custos totais do projeto. Para Leung et al. (2014), além desses itens, na seleção do meio de transporte apropriado para o CO₂, um dos fatores principais a ser levado em conta é o volume que será transportado.

De acordo com Gaurina-Medimurec et al. (2018), dentre as opções de transporte via caminhão, gasodutos ou navios, a forma mais usual e mais apropriada é através dos gasodutos – cerca de 86% dos projetos que envolvem essa tecnologia optam por esse método. Zhang e Huisinigh (2017) ressaltam que compreender e gerenciar as propriedades termodinâmicas de mistura, que envolvem o CO₂ e suas possíveis impurezas, são os fatores mais importantes na hora de escolher a opção mais adequada de transporte.

A Quadro 5 reúne as três formas possíveis de transporte do CO₂ bem como seus pontos positivos, negativos e uma estimativa de custos associados a cada possibilidade de transporte.

Quadro 5 - Principais métodos de transportar o CO₂ capturado.

Modo	Custo estimado (250 km)	Risco de vazamento	Capacidade de transporte	Localização dos locais de armazenamento
Gasodutos	U\$ 2/ ton	Baixo	Grande	Oceano/Terra
Navios	U\$ 1/ton	Baixo	Grande	Oceano
Caminhões	U\$ 25/ton	Alto	Baixa	Terra

Fonte: Adaptado de Zhang e Huisingsh (2017).

Com o auxílio do Quadro 5 é possível observar que dentre os inúmeros fatores que podem entrar em discussão na escolha do melhor transporte, os principais itens a serem elencados é o custo, o risco de vazamento, a capacidade e a localização de destino, ou seja, o armazenamento. Dentre as opções, conclui-se que os gasodutos bem como os navios são opções mais viáveis, uma vez que, comparado aos caminhões, seu custo é inferior, o risco de vazamento é baixo e a capacidade de transporte é grande. O que leva a escolha do gasoduto ser a mais usual, é a possibilidade de locais de armazenamento que esse método dispõe. Enquanto com navio o destino é apenas o oceano, ao utilizar-se gasodutos é possível armazenar tanto em continentes quanto em oceanos.

Por conseguinte, o último tópico pertinente ao CCS é o armazenamento. Segundo Raza et al. (2019), os espaços geológicos cotados como local de armazenamento são bacias sedimentares com reservatórios de gás ou óleo, aquíferos profundos de areia ou carbonato, leitos de carvão, sendo os mais propícios dentre estes os reservatórios de gás ou óleo e os aquíferos. Na Quadro 6 estão apresentados os principais aspectos, tanto positivos quanto negativos, das diferentes alternativas para armazenamento geológico.

Quadro 6 - Principais aspectos das diferentes opções de armazenamento geológico.

Opção de armazenamento	Vantagens	Desvantagens
Minas de carvão não mineráveis	Grande capacidade de armazenamento. Produção de gás metano.	Alto custo associado. Disponível apenas em algumas regiões.
Domos salinos	Um design único. Locais de armazenamento estáveis.	Alto custo associado. Disponível apenas em algumas regiões.
Aquíferos salinos profundos	Grande capacidade de armazenamento. Encontrados em várias regiões.	Integridade do local de armazenamento ainda não é conhecida.
Reservatórios de gás ou óleo	Um local integro de armazenamento. Possui uma infraestrutura pré-definida. Proporciona a recuperação do hidrocarboneto.	Disponível apenas em algumas regiões. Pode não estar disponível imediatamente. Complicações associadas a misturas multicomponentes derivadas de resíduos de hidrocarbonetos.

Fonte: Adaptado de Raza et al. (2019).

Leung et al. (2014) definem as principais características dos reservatórios geológicos como porosidade, espessura e permeabilidade apropriadas além de ser imprescindível estar em um local geologicamente estável. Zhang e Huisingh (2017) ressaltam que a injeção do CO₂ pode ocorrer com dois propósitos, apenas armazenar em uma formação rochosa ou ainda utilizar para a recuperação de reservatórios de óleo, por exemplo. Outra finalidade que essa injeção de CO₂ pode apresentar, de acordo com Tan et al. (2016), é a recuperação do metano que se encontra preso nas porosidades das rochas subterrâneas.

Quanto ao armazenamento no fundo do oceano, a teoria é promissora, defendendo que a profundidades maiores de 3 km o CO₂ manter-se-ia liquefeito e apresentaria uma densidade maior que a água salina que o cerca, permanecendo no fundo. Entretanto, quando analisado na prática, Leung et al. (2014) explicam que os estudos já realizados demonstram que, associado ao aumento das temperaturas dos oceanos que acontece principalmente em profundidades maiores que 700 metros,

esse CO₂ resultaria em um catastrófico aumento da acidez das águas, resultando em um desastre ao ecossistema ao qual entrar em contato.

Pires et al. (2011) descrevem outra opção, além do armazenamento geológico, o qual engloba a injeção para devidos fins, e em oceanos ou aquíferos salinos, que consiste na mineralização do CO₂. Ou seja, transformá-lo em carbonatos inorgânicos sólidos através de reações químicas, permitindo assim um armazenamento por longos períodos e sem riscos de vazamento. Em contrapartida, essa opção não é a mais escolhida uma vez apresenta um custo elevado, inviabilizando o processo.

5.1.2 Revisões bibliográficas aplicadas

O conjunto de informações disponíveis atualmente é tão vasto que, algumas vezes, abordar todos aspectos de uma área de conhecimento pode resultar em uma pesquisa superficial. A tecnologia de captura, transporte e armazenamento do CO₂ pode ser um exemplo desse cenário. Pensando nisso, muitos autores acabam focando em alguma das etapas, na aplicação dessa tecnologia ou até mesmo nos aspectos sociais envolvidos. Dentre os artigos selecionados, com base na metodologia descrita, sete abordam uma visão diferenciada do CCS.

Esses trabalhos são mostras das possíveis linhas de pesquisa quando esse assunto é o enfoque. Portanto, conforme mostrado no Quadro 7, podem discutir sobre a aplicação em indústrias específicas, as peculiaridades das diferentes etapas do processo, abordando por exemplo a termodinâmica única da mistura envolvida, além da opinião pública, que desempenha um grande papel no desenvolvimento desse ramo.

Quadro 7 - Revisões bibliográficas aplicadas.

	Autores	Ano	Fonte	Título
1	Lindner et al.	2010	<i>Journal of Environmental Planning and Management</i>	<i>An Economic and Environmental Assessment of Carbon Capture and Storage (CCS) Power Plants – A Case Study for the City of Kiel</i>
2	Seigo et al.	2014	<i>International Journal of Greenhouse Gas Control</i>	<i>Predictors of risk and benefit perception of carbon capture and storage (CCS) in regions with different stages of deployment</i>
3	Cuéllar-Franca e Azapagic	2014	<i>Journal of CO₂ Utilization</i>	<i>Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts</i>
4	Leeson et al.	2017	<i>International Journal of Greenhouse Gas Control</i>	<i>A Techno-economic analysis and systematic review of carbon capture and storage (CCS) applied to the iron and steel, cement, oil refining and pulp and paper industries, as well as other high purity sources</i>
5	Berger et al.	2017	<i>Energy Procedia</i>	<i>Thermodynamic analysis of post-combustion inertial CO₂ extraction system</i>
6	Ustadi et al.	2017	<i>Energy Procedia</i>	<i>The effect of the Carbon Capture and Storage (CCS) Technology deployment on the natural gas market in the United Arab Emirates</i>
7	Xenias e Whitmarsh	2018	<i>International Journal of Greenhouse Gas Control</i>	<i>Carbon capture and storage (CCS) experts' attitudes to and experience with public engagement</i>

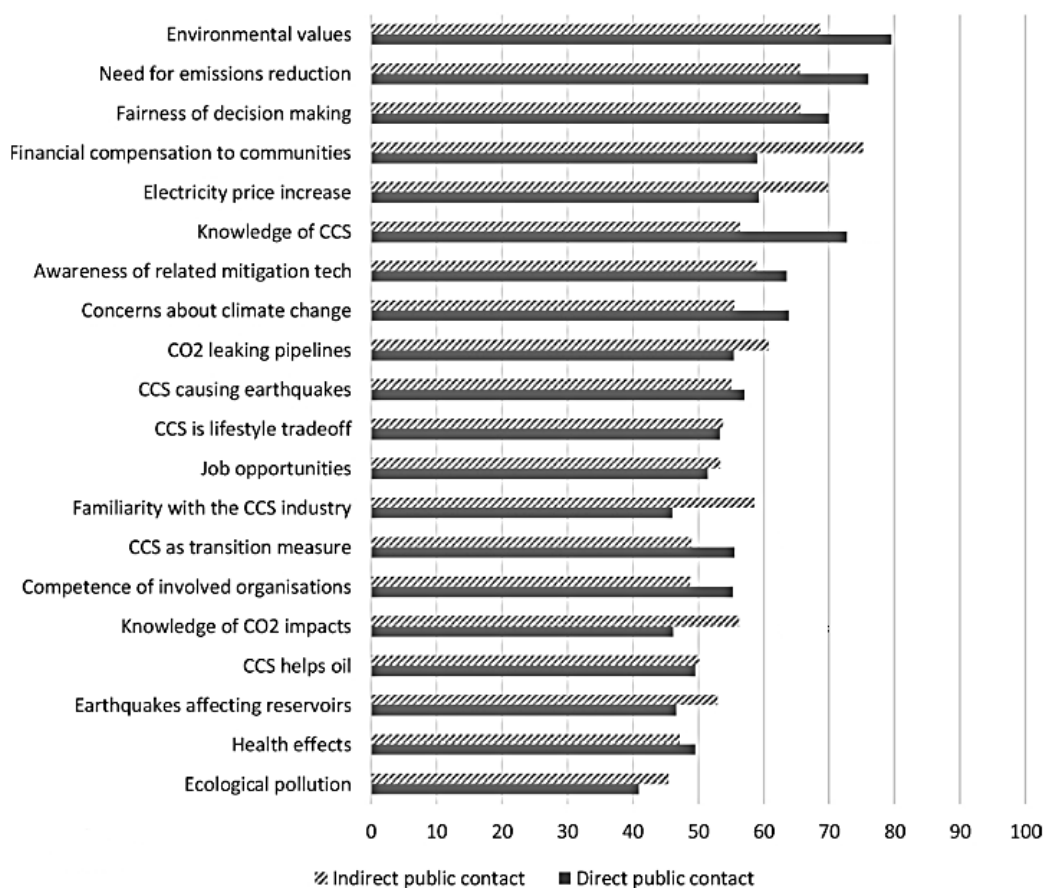
Fonte: Autoria própria (2019).

Todos os trabalhos exibidos no quadro acima apresentam seus objetivos e singularidades, tendo em comum o elo da captura, transporte e armazenamento de carbono. Para Lindner et al. (2010) era importante comparar, tanto a eficiência quanto a economia, de diferentes opções de geração de energia unindo as técnicas do CCS em três cenários diferentes, na cidade de Kiel, Alemanha. Dentre as opções, que deveriam substituir uma grande e datada planta de geração de energia a base de carvão, uma planta IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*) associada a tecnologia CCS mostrou-se a mais promissora. Todavia, sua implantação ainda é desencorajada uma vez que muitas incertezas rodeiam essa tecnologia.

Uma demonstração de como o CCS precisa ainda expandir o público de interesse para além do científico, é o artigo desenvolvido por Seigo et al. (2014). Com o intuito de avaliar a aceitação pública bem como o conhecimento referente a esse assunto, o estudo avaliou o entendimento geral sobre esse tema de três províncias do Canadá, sendo uma com projetos de CCS ativos. Concluiu-se que, dentre os fatores que a população mais listava como positivamente justificável, a preocupação com a sustentabilidade não se enquadrava, mas sim a segurança do processo em si.

Outros fatores que demonstram a importância do engajamento público na tecnologia do CCS são apresentados por Xenias et al. (2018). Eles defendem que o poder público, quanto a aplicação ou não do CCS, deve envolver as pessoas que podem ser afetadas com essa decisão. Através disso, evita-se a polarização além de desenvolver políticas públicas que auxiliam as tomadas de decisões. Na Figura 10, é possível observar as principais impressões da população quando questionada sobre a importância dos fatores listados perante o engajamento público e constatar que os três fatores mais importantes são: os valores ambientais, a necessidades de redução de emissões e o conhecimento dessa tecnologia.

Figura 10 - Fatores que influenciam o engajamento público do CCS



Fonte: Adaptado de Xenias e Whitmarsh (2018).

Pensando no fator de importância referente ao conhecimento da tecnologia, muitos estudos relativos às aplicações em indústrias, tanto com o intuito de otimizar o processo ou mesmo analisar sua viabilidade, são desenvolvidos, como o escrito por Leeson et al. (2017). Nesse artigo é apresentada uma revisão relacionada a tecnologia e a economia de quatro categorias de indústria: aço e ferro, cimento, refinarias de óleo e papel e celulose. Com base em dados da literatura e assumindo algumas idealizações, como, por exemplo, as plantas industriais em questão são relativamente similares em tamanho e emissão, gerou-se os resultados apresentados na Tabela 2. O artigo partiu da recomendação do IPCC em reduzir em até 80% das emissões de CO₂ até o ano de 2050.

Tabela 2: Projeção de resultados das indústrias de aço e ferro, cimento e refinarias de óleo para 2050.

Atividade	Aço e ferro	Cimento	Refinarias
Emissões mitigadas (Gt)	4,0	6,9	3,9
Emissões totais (Gt)	18,9	27,8	28,9
Custo total (\$bn)	221,6	191,3	229,5
Custo anual (\$bn)	17,3	14,8	17,8
Custo por tonelada de CO ₂ mitigada (\$)	55,1	27,6	59,3

Fonte: Adaptado de Leeson et al. (2017).

Considerando que as principais indústrias emissoras de CO₂ são as de aço e ferro - cerca de 31% das emissões industriais - seguida, muito próxima, pela de cimento – uma estimativa de 27% - a quantidade de emissão de CO₂ mitigada é significativa. Todavia, o valor por tonelada também é significativo, tornando menos atraente o processo. Esse valor pode ser justificado na indústria de aço e ferro, por exemplo, pelo fato de que, durante o processo produtivo, várias são as fontes emissoras de CO₂, dificultando assim o desenvolvimento de equipamentos adequados de captura.

Outra linha que atrai atenção de vários pesquisadores, referente ao conhecimento científico dessa tecnologia, é a exploração das etapas de forma singular. No caso do artigo de Berger et al. (2017), o enfoque é dado na etapa de captura, por meio da explanação do processo de captura através da pós-combustão utilizando o ICES (*Inertial CO₂ Extraction System*), que consiste no congelamento do gás pós-combustão, separando, em teoria, até 90% do CO₂ da corrente emitida para a atmosfera. Essa proposta resultou em uma simulação que auxilia na compreensão termodinâmica, bem como as limitações e os benefícios do processo, sendo um deles a pressão que, para condizer com os dados da literatura, seria tamanha que o processo torna-se desfavorável.

Uma maneira que ilustra a aplicação do CCS, levando em consideração todos os fatores supracitados, é encontrada no artigo de Ustadi et al. (2017). O artigo demonstra o efeito dos esforços para a aplicação do CCS nos Emirados Árabes Unidos, país que busca encontrar maneiras de mitigar o CO₂, além de maneiras

alternativas de fornecer energia perante a um aumento de população iminente. A proposta deste projeto consiste em capturar, da indústria de aço e alumínio, cerca de 0,8 toneladas de CO₂, o qual seguirá para a recuperação de poços de petróleo, gerando uma economia de até 40% do gás que seria utilizado para esse fim.

5.2 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE ARTIGOS DE PESQUISA

É possível encontrar na literatura inúmeros artigos que englobam ao menos uma das etapas do processo de captura, transporte e armazenamento de carbono. Isso é um reflexo direto da crescente importância desse assunto. Dentre estes artigos é possível encontrar aqueles que propõe modificações, ou ainda, aperfeiçoam as técnicas já definidas.

Um aspecto ressaltado em grande parte dos artigos é a complexidade dessa tecnologia. Projetar o processo, levando em consideração as especificações de cada etapa, envolve, além de muitas variáveis, um vasto conhecimento termodinâmico. Pensando nisso, os 16 artigos selecionados, com base na metodologia adotada, caracterizados como pesquisa (Quadro 8) para análise e discussão nessa etapa apresentam uma ênfase maior na termodinâmica do processo.

Quadro 8 - Artigos de pesquisa com ênfase na termodinâmica.

	Autor	Ano	Fonte	Citações	Título
1	Raynal et al.	2011	<i>Chemical Engineering Journal</i>	148	<i>From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture</i>
2	Wilhelmsen et al.	2012	<i>Energy Procedia</i>	31	<i>Evaluation of SPUNG# and other Equations of State for use in Carbon Capture and Storage modelling</i>

	Autor	Ano	Fonte	Citações	Título
3	Diamantonis e Economou	2012	<i>Molecular Physics</i>	27	<i>Modeling the phase equilibria of a H₂O–CO₂ mixture with PC-SAFT and tPC-PSAFT equations of state</i>
4	Chapoy et al.	2013	<i>International Journal of Greenhouse Gas Control</i>	45	<i>Effect of impurities on thermophysical properties and phase behaviour of a CO₂-rich system in CCS</i>
5	Ibrahim et al.	2014	<i>Chemical Engineering Science</i>	8	<i>Modeling CO₂-water mixture thermodynamics using various equations of state (EoSs) with emphasis on the potential of the SPUNG EoS</i>
6	Ibrahim et al.	2015	<i>Chemical Engineering Science</i>	2	<i>An extended corresponding state equation of state (EoS) for CCS industry</i>
7	Demetriades e Graham	2015	<i>Journal of Chemical Thermodynamics</i>	11	<i>A New Equation of State for CCS Pipeline Transport: Calibration of Mixing Rules for Binary Mixtures of CO₂ with N₂, O₂ and H₂</i> Thomas
8	Gernert e Span	2015	<i>Journal of Chemical Thermodynamics</i>	72	<i>EOS-CG: A Helmholtz energy mixture model for humid gases and CCS mixtures</i>
9	Xu et al.	2016	<i>The Journal of Supercritical Fluids</i>	13	<i>Phase equilibrium of CCS mixtures: Equation of state modeling and Monte Carlo simulation</i>
10	Xu et al.	2016	<i>International Journal of Greenhouse Gas Control</i>	18	<i>E-PPR78: A proper cubic EoS for modelling fluids involved in the design and operation of carbon dioxide capture and storage (CCS) processes</i>
11	Ke et al.	2017	<i>International Journal of Greenhouse Gas Control</i>	7	<i>The phase equilibrium and density studies of the ternary mixtures of CO₂ + Ar + N₂ and CO₂ + Ar + H₂, systems relevance to CCS technology</i> Jie

	Autor	Ano	Fonte	Citações	Título
12	Lasala et al.	2017	<i>Industrial and Engineering Chemistry Research</i>	9	<i>Modeling the Thermodynamics of Fluids Treated by CO₂ Capture Processes with Peng–Robinson + Residual Helmholtz Energy-Based Mixing Rules</i>
13	Perez et al.	2017	<i>Fluid Phase Equilibria</i>	10	<i>Comparative study of vapour-liquid equilibrium and density modelling of mixtures related to carbon capture and storage with the SRK, PR, PC-SAFT and SAFT-VR Mie equations of state for industrial uses</i>
14	Wen et al.	2019	<i>Applied Energy</i>	12	<i>An efficient approach to separate CO₂ using supersonic flows for carbon capture and storage</i>
15	Gimeno et al.	2019	<i>Fuel</i>	0	<i>Thermodynamic properties of CO₂ +SO₂+CH₄ mixtures over wide ranges of temperature and pressure. Evaluation of CO₂/SO₂ co-capture in presence of CH₄ for CCS</i>
16	Bernhardsen et al.	2019	<i>Journal of Chemical Thermodynamics</i>	1	<i>Vapour-liquid equilibrium study of tertiary amines, single and in blend with 3-(methylamino)propylamine, for post-combustion CO₂ capture</i>

Fonte: Autoria própria (2019).

A modelagem de substâncias, tanto puras quanto em misturas, requer análises minuciosas de diversas áreas. Dentre todas possibilidades, a modelagem de propriedades termodinâmicas torna-se uma tarefa difícil uma vez que, como demonstrado por Diamantonis e Economou (2012), as considerações da idealidade acabam afastando-se da realidade.

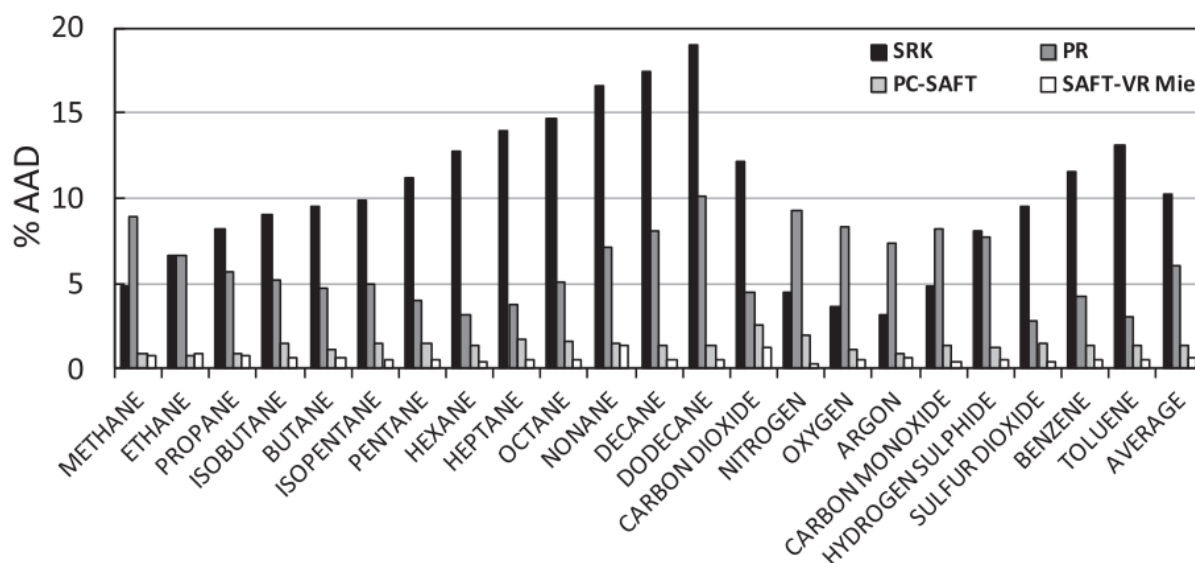
Adentrando a área da termodinâmica responsável pelas variadas equações de estado, Lasala et al. (2017) apresenta um fator de extrema importância para o sucesso de uma modelagem ser alcançado. A utilização dos parâmetros mais adequados dentro destas equações é o que aproxima a idealidade calculada da realidade. É também ressaltada, neste artigo, a necessidade de dados experimentais para aperfeiçoar estes parâmetros, mas, em contrapartida, a inexistência de dados que abordem todas, ou ainda grande parte das misturas que podem ser encontradas com CO₂ dificulta todo o processo.

Para concretizar o processo do CCS a dificuldade encontrada é grande, visto que na maioria das vezes o CO₂ encontra-se em uma mistura. Buscando driblar esse cenário, os autores utilizam duas equações de estado PC-SAFT (*Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory*), com parâmetros independentes da temperatura, aprimorando assim a acurácia, para modelar o equilíbrio de fases entre uma mistura de CO₂-H₂O bem como prever sua densidade.

Pensando no motivo de dificuldade encontrada pela falta de parâmetros que se adequem as mais variadas misturas, Gimeno et al. (2019) atentaram ao fato de que a presença de mais de uma mistura pode afetar diretamente todas interações moleculares que irão acontecer. Eles demonstram, por exemplo, que em uma mistura contendo CO₂-CH₄-SO₂, o efeito de diminuição da densidade que o CH₄ possui, pode vir a ser neutralizado perante a presença de SO₂.

Para classificar uma equação de estado como adequada para o processo que se busca utilizar, além de adequar os parâmetros necessários responsáveis pela acurácia mais aprimorada, também se compara a modelagem da substância pura e da mesma em mistura. Essa foi a abordagem de Perez et al. (2017), ao modelar 108 sistemas binários, baseado em 29 componentes usualmente encontrados em correntes gasosas de saída, utilizando quatro equações de estado. Após desprezar algumas interações que poderiam trazer incerteza ao resultado, Perez et al. (2017) gerou o gráfico, que pode ser observado na Figura 11, contendo o desvio médio da densidade, das principais impurezas usualmente encontradas, do líquido saturado. Por meio dele é possível observar que, o menor desvio para essas condições é resultado pelas equações de estado PC-SAFT e SAFT-VR Mie.

Figura 11 - Porcentagem de desvio médio do cálculo da densidade de líquidos saturados comparando quatro equações de estado.



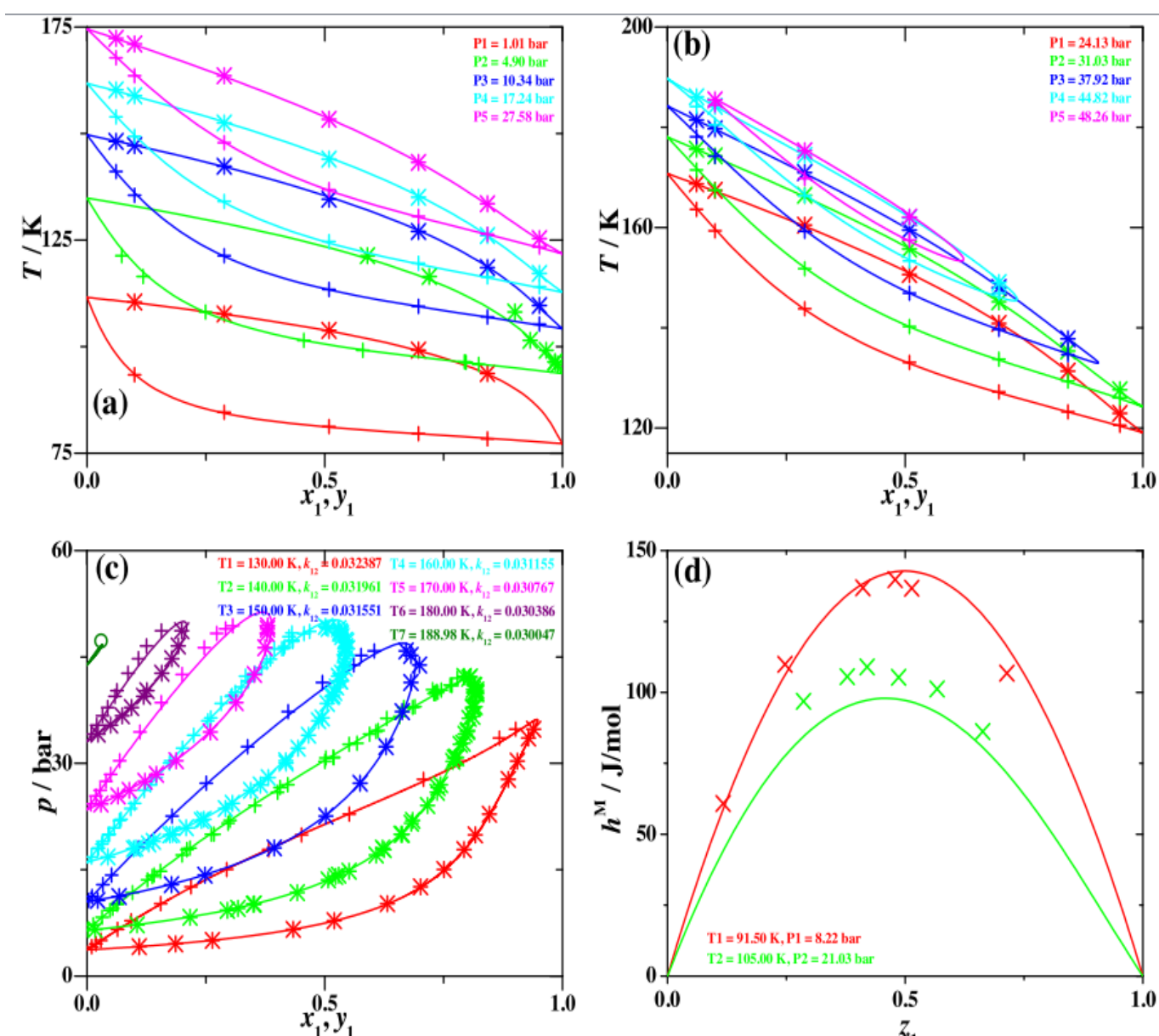
Fonte: Perez et al. (2017).

Uma classe de equações de estados que usualmente é escolhida para lidar com os problemas de modelagem de processos CCS são as equações cúbicas. Tanto Wilhelmsen et al. (2012) quanto Ibrahim et al. (2014) defendem a EDE SPUNG (*State R&D Program for Utilization of Natural Gas*) como sendo uma opção viável dentre as EDEs cúbicas, uma vez que associa uma boa acurácia, especialmente tratando-se da modelagem de hidrocarbonetos ou misturas CO₂-substância não polares/impurezas ternárias, com uma versatilidade e agilidade computacional.

Na tentativa de expandir os benefícios das EDEs cúbicas, aumentando as substâncias nas quais a modelagem pode ser classificada como regular, sem perder os benefícios computacionais supracitados, bem como analisar a sua performance em prever as propriedades termodinâmicas, Xu et al. (2017) introduziram para esta revisão a E-PPR78 (*Enhanced Predictive Peng-Robinson, 1978*). Utilizando dados experimentais retirados da literatura, Xu et al. (2017) geraram diagramas de fase (Figura 12) de impurezas usualmente encontradas nos gases de captura bem como do comportamento da entalpia de mistura, ambos em diferentes condições de T e P.

É possível observar que a E-PPR78, que faz uso de parâmetros ($k_{1,2}$) para ministrar adequadamente as interações moleculares, conseguiu prever os comportamentos dessa mistura de N_2+CH_4 de forma satisfatória, baseado nos dados experimentais que podem ser observados na própria figura.

Figura 12- Diagrama de fases de N_2 (1) + CH_4 (2) e variação da entalpia da mistura, sendo: linha sólida-modelagem da E-PPR78, + - pontos de bolha experimentais, * – pontos de orvalho experimentais, * – variação experimental da entalpia de mistura.



Fonte: Adaptado de Xu et al. (2017).

O assunto que envolve as interações entre o CO₂ capturado com as impurezas possui tamanha importância que o debate perante qual a melhor forma de modelá-lo é discutido por Chapoy et al. (2013), Gernet e Span (2015) e Xu et al. (2016). As equações de estados, juntamente com dados experimentais utilizados para a modelagem, demonstram que diferentes abordagens – Chapoy et al. (2013) utilizou SRK-EDE, Gernet e Span (2015) optaram por uma abordagem matemática associada a GERG-2008, a qual apresenta bom comportamento para altas temperaturas e pressões, e Xu et al. (2016) comparou a eficiência da E-PPR78 e da PC-SAFT.

Uma segunda linha na qual se aplicam as informações discutidas sobre equações de estado e características únicas que cada impureza agrega no sistema e, conseqüentemente no projeto do CCS, pode ser a escolha de vários pesquisadores. Os artigos de Raynal et al. (2011), Demetriades e Graham (2015) e Wen et al. (2019) basearam-se nestas informações para abordar as etapas específicas do processo, respectivamente, a captura, o transporte e a separação de impurezas logo após a captura do CO₂.

5.2.1 As principais equações de estados utilizadas

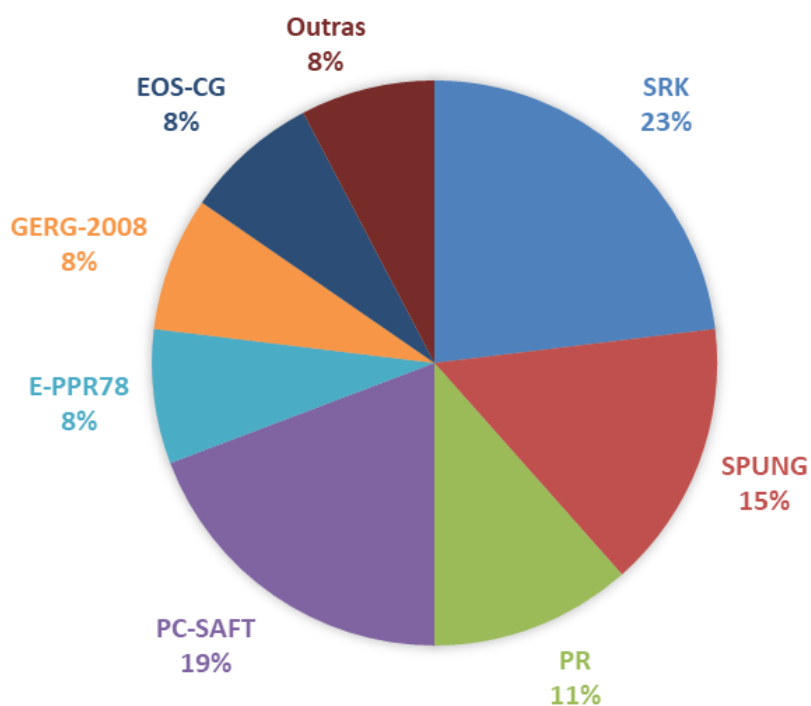
Dentre os campos da termodinâmica que exigem uma atenção para a concretização desses projetos, as de equações de estado (EDEs) são formas utilizadas para prever o comportamento de misturas que podem existir em diferentes etapas, bem como das mais variadas fontes de captura. Através destas relações matemáticas é possível descrever propriedades como densidade da mistura em questão, solubilidade e o equilíbrio líquido-vapor (ELV), enfatizando a faixa de temperatura e pressão que mais se adequam.

Existe uma variedade de equações de estado (EDEs) disponíveis, as quais podem apresentar diversos níveis de sofisticação, complexidade, acurácia e forma matemática. Como Demetriades e Graham (2015) ressaltam, por conta das aplicações diferentes, estas equações apresentam peculiaridades específicas, não existindo assim uma única EDEs ideal para todas aplicações. Eles explicam que, com o objetivo de aumentar a acurácia do processo, é possível adicionar parâmetros de ajuste.

Por conta da facilidade de parametrização, agilidade e rapidez computacional em conjunto com uma acurácia que se aproxima da realidade, para Xu et al. (2016), as EDEs cúbicas são boas opções para aplicação em problemas de engenharia, uma vez que sua capacidade de prever o comportamento do equilíbrio líquido-vapor é satisfatória. Todavia, de acordo com Wilhelmsen et al. (2012), essa classe de equações de estado apresenta resultados não tão eficientes para as previsões de densidade na fase líquida e das capacidades de transferência de calor nas vizinhanças do ponto crítico.

A importância das equações de estado para o desenvolvimento da tecnologia necessária para implementação do CCS que, dentre os 16 artigos de pesquisa selecionados, apenas dois apresentam maneiras que não utilizam as equações de estado. A Figura 13 ilustra as principais equações de estado utilizadas nos trabalhos selecionados.

Figura 13 - Principais EDEs utilizadas nos artigos de pesquisa selecionados.



Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 13 ilustra o fato supracitado da importância das equações de estado para problemas de engenharia de forma geral, com ênfase no CCS. Dentre as EDEs utilizadas para estes processos, as equações cúbicas são responsáveis por 42% das modelagens – sendo elas SRK (Soave-Redlich-Kong), PR (Peng-Robinson) e E-PPR78 (*Enhanced Predictive Peng-Robinson, 1978*). Os principais fatores que atraem a utilização desta classe de EDEs são sua versatilidade computacional, evitando o uso de máquinas ultra potentes, e sua simplicidade matemática, que, quando comparada com outras classes de EDEs, sobressai-se.

A estrutura matemática base das três EDEs cúbicas de destaque entre os artigos pode ser observada a seguir, através das Equação 3 (SRK), Equação 4 (PR) e Equação 5 (E-PPR78). Observa-se que temperatura (T), pressão (P) e o volume molar (v), dependem de dois parâmetros, a e b, da constante universal de gases ideais (R) e de uma função (α) que correlaciona a temperatura, o fator acêntrico e a temperatura e pressão crítica de cada substância.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a \alpha(T)}{v(v-b)} \quad (3)$$

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a \alpha(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (4)$$

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v+b_i)+b_i(v-b_i)} \quad (5)$$

A escolha de qual equação cúbica é mais ideal ao processo é diretamente relacionada a composição do gás de captura, uma vez que as substâncias misturadas ao CO₂ afetam as propriedades termodinâmicas. Para modelar processos que possuem hidrocarbonetos, gases permanentes, compostos de enxofre, ácidos graxos e, até mesmo, alguns ésteres, de acordo com Xu et al. (2017), a equação E-PPR78 apresenta uma boa acurácia e confiabilidade. Enquanto, por consequência de sua simplicidade com uma acurácia razoável, as equações SRK e PR difundiram-se na indústria de hidrocarbonetos.

Através da Figura 13, é possível observar que a PC-SAFT (*Perturbed Chain-SAFT*) representa 19% dos artigos selecionados. Ela é uma variação da classe de

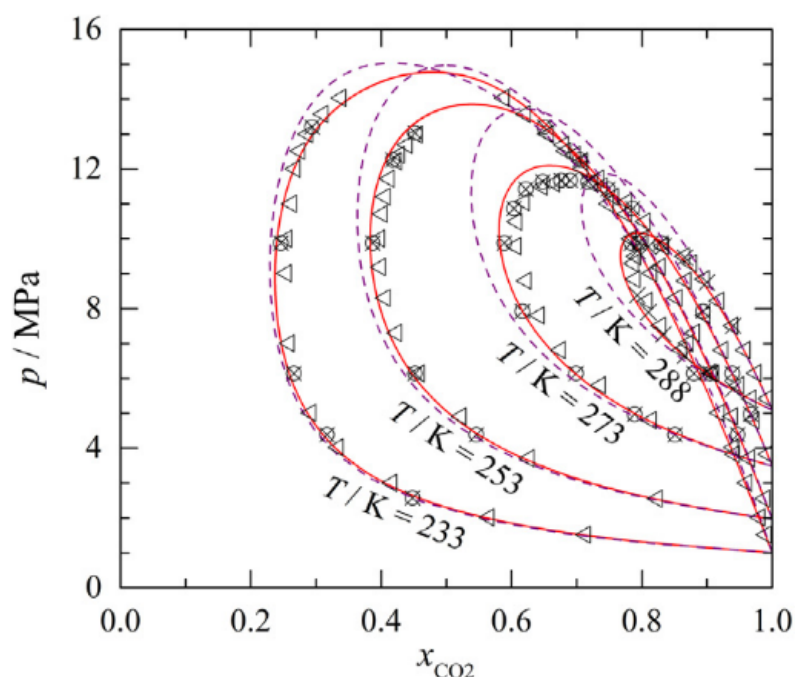
equações de estado SAFT (*The Statistical Associating Fluid Theory*) que, de acordo com Diamantonis e Economou (2012), pode requerer até 5 parâmetros, usualmente ajustados com base em dados experimentais como pressão de vapor e densidade do líquido saturado, abrangendo desde baixas temperaturas até as próximas do ponto crítico.

Outra classe de equações de estado destaca-se perante a Figura 13 é a das EDEs do tipo SPUNG, sendo citada em 15% dos artigos selecionados. Esse tipo de equação vem demonstrando um desempenho satisfatório, tanto por parte da acurácia quanto perante ao tempo de resposta computacional, na modelagem de hidrocarbonetos. Essa classe, como explica Ibrahim et al. (2014), utiliza o princípio dos estados correspondente como base, assumindo que as substâncias apresentam o mesmo comportamento quando se encontram nesse estado.

Outras duas porcentagens apresentadas na Figura 13, GERG-2008 (8%) e EOS-CG (8%), pertencentes a outra classe de equações de estado denominada em homenagem ao grupo de pesquisadores franceses *Groupe Européen de Recherches Gazières* ou GERG, apresentam elevada acurácia, sendo originalmente desenvolvidas para misturas de substâncias presentes no gás natural. Essa categoria, segundo Gernert e Span (2015), baseia-se nas equações de energia de Helmholtz residual para descrever o comportamento das substâncias puras e assim aproximá-las das misturas. Pensando em aprimorar a capacidade de modelagem para gases húmidos em contato com CO₂, desenvolveu-se EOS-CG (*Equation of State for Combustion Gases and Combustion Gas-like Mixtures*), a qual utiliza os métodos matemáticos da GERG com mínimos ajustes.

O comportamento de ambas equações é contrastado na Figura 14, a qual permite concluir que as modificações realizadas para o desenvolvimento da EOS-CG elevaram o nível de acurácia, uma vez que sua curva se aproxima muito dos dados experimentais. A melhor aproximação da EOS-CG dos dados experimentais dá-se ao fato dessas modificações apresentarem um atalho, especificando as impurezas que podem ser encontradas nos gases de combustão que serão capturados, enquanto no grupo GERG-2008, as predições são mais generalizadas, podendo incluir até 21 componentes (Gernert e Span, 2015).

Figura 14 - Diagrama de fases de CO₂+Ar, sendo: x, Δ, ⊙ - dados experimentais; linha vermelha sólida - EOS-CG; linha lilás pontilhada - GERG-2008.



Fonte: Adaptado de Gernert e Span (2015).

5.2.2 Densidade e Solubilidade

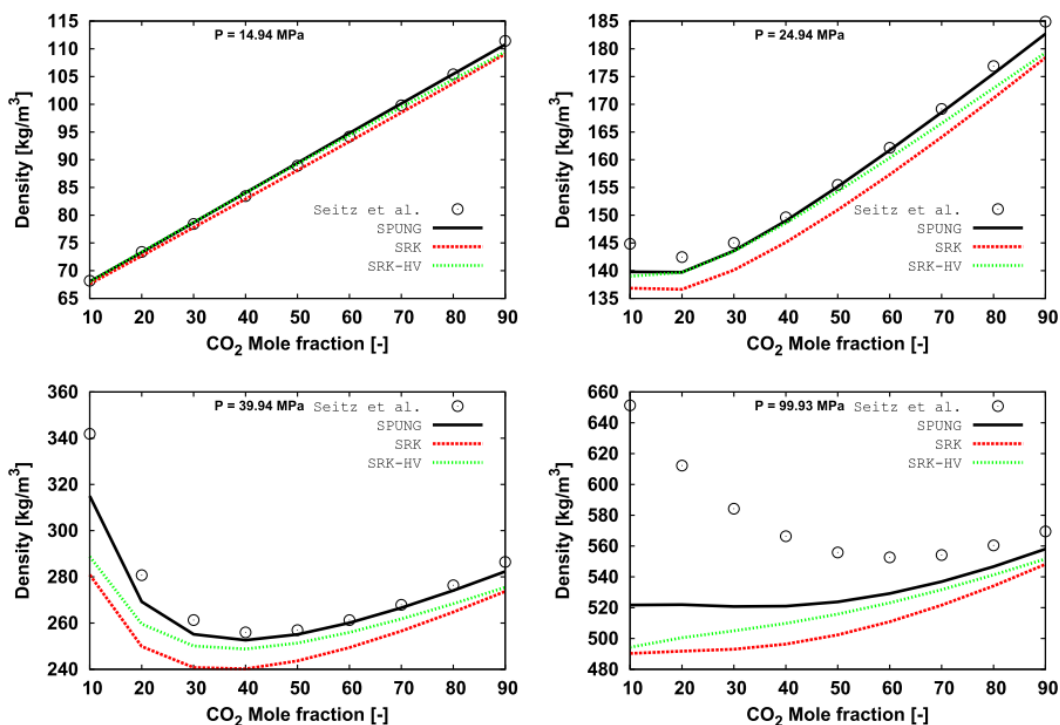
Dentre as propriedades termodinâmicas que necessitam atenção para a modelagem do processo de captura, transporte e armazenamento do CO₂, o conhecimento de dados sobre a densidade e a solubilidade são de extrema importância. Esses dados variam para uma substância pura ou uma mistura, baseado nas interações moleculares da substância. Outro fator que influencia drasticamente, tanto a densidade quanto a solubilidade, é a faixa de operação do processo, ou seja, a temperatura e pressão ao qual as substâncias estarão expostas.

Pensando nisso, é necessário conhecer as características físicas do processo no qual se busca aplicar a tecnologia do CCS para então avançar para a etapa de projeto e modelagem. Nesse momento, escolher a equação de estado que mais irá se adequar aos componentes que acompanham o CO₂ bem como a faixa de operação, requer uma atenção redobrada.

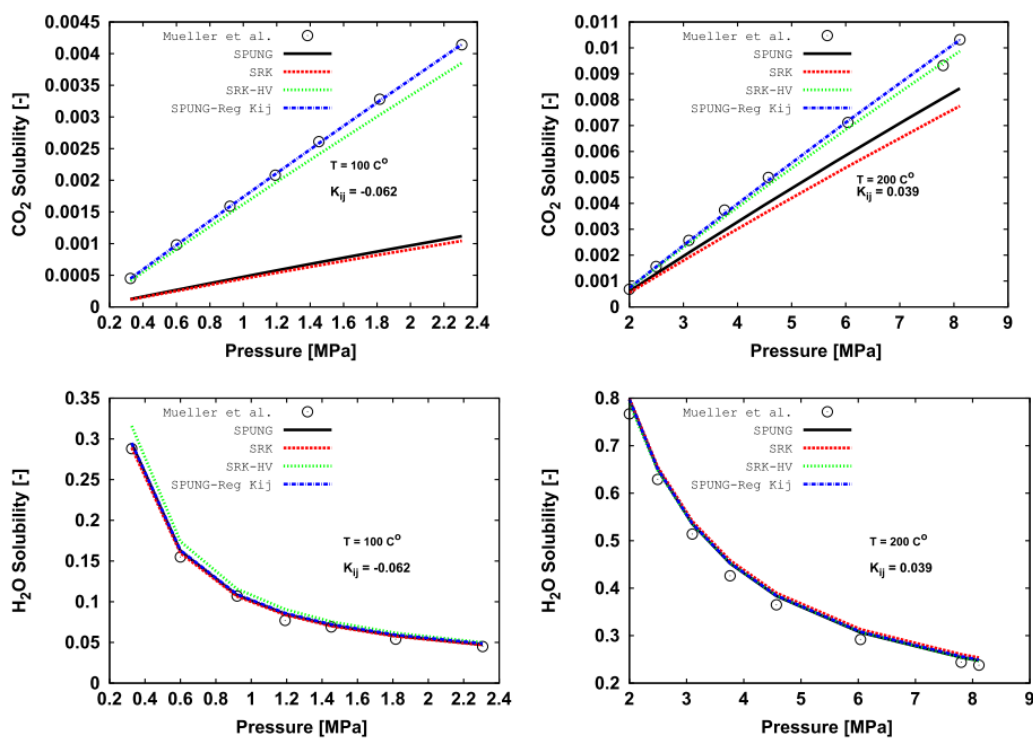
Para Perez et al. (2017), quando se trabalha com processo a altas temperaturas e pressões, as EDEs SAFT são a melhor escolha, por descreverem mais adequadamente o processo, uma vez que seu comportamento próximo às condições críticas são melhor representados.

Ibrahim et al. (2014) comparou três classes de equações de estado, SPUNG, SRK e SRK-HV, com dados experimentais para concluir qual modela melhor tanto a densidade (Figura 15) quanto a solubilidade (Figura 16). Com a Figura 15, é possível observar o comportamento das EDEs em diferentes pressões, sendo que, como discutido, no valor mais ameno todas as equações desempenharam um papel adequado de modelagem, em comparação com os dados experimentais. Todavia, conforme a pressão foi sendo aumentada, apenas a EDE SPUNG apresentou um desempenho próximo aos dados experimentais. Isso pode ser justificado pela característica da própria classe de equações que propõe o mesmo comportamento das soluções quando em estado reduzido. Agora, conforme esperado, a proximidade maior da região crítica dificulta a previsão de comportamento e, para a maior pressão, nenhuma das EDEs conseguiu prever os dados experimentais.

Na Figura 16 observa-se o comportamento da solubilidade tanto do CO₂ quanto da água em diferentes temperaturas, 100 e 200 °C. Ibrahim et al. (2014) faz uma modificação na EDE SPUNG, adicionando um parâmetro a mais, com a finalidade de aproximar mais da realidade a modelagem. Conclui-se que, para o CO₂, apenas as equações de SPUNG-Reg K_{ij} e a SRK-HV, que tem modificações voltadas para aplicação em misturas, conseguiram prever de forma adequada com os dados experimentais. Confirmando assim o esperado para estas equações, uma vez que as modificações realizadas visam adequar as condições ideais as mais próximas possível das reais. Agora, quando a substância analisada é H₂O, o conhecimento acerca as interações moleculares são difundidos, afirmação essa que pode ser sustentada perante a habilidade de todas as equações de estado testadas obterem comportamento semelhante aos dados experimentais disponíveis.

Figura 15 - Comportamento da densidade de uma mistura de CO₂-H₂O na temperatura de 400°C

Fonte: Ibrahim et al. (2014).

Figura 16 - Comportamento da solubilidade do CO₂ e de H₂O em diferentes temperaturas

Fonte: Ibrahim et al. (2014).

5.3 A sustentabilidade do CCS

As emissões de carbono para a atmosfera estão mais elevadas que nunca. Segundo a OMM (Organização Meteorológica Mundial), a concentração de CO₂ bateu um novo recorde de concentração, 407,8 ppm em 2018. Seguindo a tendência de aumento populacional juntamente com a demanda de recursos, essas emissões inevitavelmente aumentarão ainda mais (BORETTI, 2013). Conforme o relatório do IPCC (2007), a menos que mudanças drásticas visando reduzir e mitigar as emissões sejam feitas até 2050, não será possível impedir o aumento de 1,5°C da temperatura da superfície do planeta.

Dentre as mudanças necessárias, a conscientização da população é a maneira mais eficaz de contornar o cenário que vem sendo traçado. Todavia, também se trata da maneira mais complexa, por se necessitar de uma mudança de hábitos da população do planeta. Enquanto a produção de bens de consumo e alimentos aumenta exageradamente, o plantio de árvores, artifícios naturais de mitigação do CO₂, infelizmente, não acontece no mesmo ritmo. Esse desequilíbrio é nítido quando se analisa a pecuária, por exemplo. Assumindo o valor de 610 kg de CO₂ emitidos por gado em um ano, faz-se necessário o plantio de três árvores, afirmando que cada uma captura aproximadamente 200 kg nesse mesmo intervalo de tempo (RODACOSKI e ANDRADE, 2014). Assim, é importante ressaltar a necessidade da união de políticas de educação ambiental com maneiras de mitigar o CO₂ que já está em excesso na atmosfera.

Outra grande fonte de emissão são as indústrias siderúrgicas, cimenteiras, refinarias e, em especial, a de geração de energia. Pensando que a fonte majoritária de geração de energia é proveniente de combustíveis fósseis, cerca de 41%, a separação do CO₂ dos gases efluentes antes de sua entrada na atmosfera torna-se uma alternativa atraente para contornar o cenário atual até o desenvolvimento, bem como a popularização, das energias renováveis como principais fontes energéticas (GERNERT e SPAN, 2015).

Com o intuito de aprimorar essa separação, enquanto simultaneamente garante um tempo extra para o desenvolvimento de soluções definitivas, o

desenvolvimento da tecnologia CCS vem aumentando. Isso possibilita um enfoque maior em como modificações mínimas, do ponto de vista técnico, de plantas industriais podem ser realizadas para dar possibilidade de captura de CO₂ em diferentes pontos no processo produtivo (PRAETORIUS e SCHUMACHER, 2009).

Todavia, a viabilidade da aplicação do CCS depende diretamente da planta industrial na qual será empregada, uma vez que isso ditará os processos que o gás capturado deverá ser submetido. Alguns fatores que geram desconfiança a respeito dessa tecnologia são a energia necessária para seu funcionamento, podendo essa aumentar a demanda energética da planta em até 30% (SEKAR, WILLIAMS e CHESTER, 2014) e o potencial de vazamentos do CO₂ nas etapas de armazenamento e de transporte (PRAETORIUS e SCHUMACHER, 2009).

É válido ressaltar que para a aplicação da tecnologia do CCS em plantas já existem precisa levar em consideração fatores como a demanda maior de energia para o processo, o que exige uma expansão da corrente elétrica no espaço físico da indústria, entre outros que podem desencorajar a instalação. Assim sendo, por mais que seja plausível o estudo da instalação dessa tecnologia em plantas industriais já existentes, o mais recomendado é direcionar essa aplicação para plantas em desenvolvimento que se adequarão perfeitamente a todas etapas (PRAETORIUS e SCHUMACHER, 2009).

Quanto ao potencial de vazamento, assunto esse que mais gera questionamentos e incertezas da população geral, diversos cenários, desde a difusão do CO₂ por diversos caminhos até problemas estruturais como vazamentos por furos nos gasodutos, devem ser levados em consideração no momento de planejamento da aplicação desta tecnologia. Através de modelagem e previsões numéricas é possível concluir que, para armazenamento geológico, a probabilidade de vazamento se mantém abaixo de 1% durante mil anos. Essa quantidade permite que o desenvolvimento dessa tecnologia, unido a outras formas de mitigar os efeitos do CO₂ liberado pela sociedade, ainda seja factível de pesquisa e aplicações.

6 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de novas tecnologia apresenta grandes desafios em todos os estágios de seu avanço. Como visto no decorrer deste trabalho, a captura, o transporte e o armazenamento do CO₂ segue essa tendência. Essa área ganhou destaque, inclusive na área acadêmica nos últimos anos, como reflexo da necessidade de alternativas que mitiguem a quantidade de CO₂. Essa necessidade está atrelada, principalmente, as quantidades de CO₂ emitidas, as quais atingiram um patamar onde as formas naturais de captura, como florestas, não são suficientes para manter o equilíbrio. Entretanto, mesmo com o crescente interesse sobre esse tema, a tecnologia do CCS enfrenta obstáculos para seu desenvolvimento e aplicação em larga escala.

Por apresentar um caráter multidisciplinar, muitos são os profissionais necessários para a concepção de projetos desta magnitude, bem como muitas são as áreas que necessitam de enfoque para evitar catástrofes. A primeira área que demanda atenção, podendo ser considerada uma das principais razões do desenvolvimento dessa área, é a questão ambiental. Surgindo como um método de contingência de CO₂ na atmosfera, o CCS apresenta uma solução demasiadamente rápida para controlar o panorama atual, sendo importante ressaltar que, sua aplicação não descarta a necessidade de dar sequência na busca por fontes mais limpas de energia, de promover o reflorestamento de área degradadas para a captura do CO₂ e melhoria na qualidade do ar, bem como, da mudança nos padrões de consumos atuais que são responsáveis por grande parte do CO₂ emitido.

A segunda área de enfoque diz respeito a opinião pública, responsável pela aceitação e, por consequência, popularização desta alternativa de mitigação do CO₂. A aceitação pública está diretamente relacionada com questões financeiras e burocráticas, uma vez que a popularização dessa tecnologia unida da percepção de que sua aplicação aumenta o tempo disponível para desenvolvimento de soluções permanentes, pode ser responsável pelo incentivo que faz com que empresas busquem aplicar no CCS e, assim, recebam maior apoio governamental.

Uma maneira de transpor a barreira científica, permitindo assim que a população de forma geral tenha acesso a informações pertinentes a esse assunto, é pela utilização de revisões bibliográficas que abordam o tema em seu aspecto geral, ressaltando os pontos positivos e negativos. Nesse trabalho foram apresentados 15 artigos que abordam essa temática, os quais possibilitaram uma visão mais detalhada de todas as etapas.

Por meio dos artigos de revisão, é possível compreender as principais fontes emissoras do CO₂ (setor energético, indústria siderúrgica, indústria de cimento e refinarias de óleo), bem como as impurezas usualmente encontradas dos gases efluentes dos processos (CH₄, S₂, N₂, H₂O, etc). A partir destas informações definiu-se a forma de captura mais viável dentre as disponíveis, a feita através da pós-combustão. A principal justificativa encontra-se na facilidade de adaptação dos projetos de plantas já existentes, o que economicamente compensa a concentração de CO₂ mediana.

Ainda através desses mesmos artigos, o assunto relacionado ao transporte também pode ser melhor discutido, concluindo-se que, dentre os três transportes o menos recomendado é por meio de caminhões enquanto que, o mais eficiente e com menos risco, é por meio de gasodutos. Quanto ao armazenamento desse gás transportado, os artigos demonstram que o armazenamento geológico, além de ser a forma mais segura, prevalece sobre a opção de armazenamento no oceano, sendo essa última desencorajada por apresentar inúmeros riscos. A outra opção, utilização desse gás para outros fins, é encorajada além de atrativa, uma vez que o retorno econômico apresentaria um papel motivador.

A última área que necessita de uma atenção elevada é a questão técnica do processo, ou seja, o que irá realmente permitir que o CCS seja aplicado. O primeiro ponto a ser ressaltado é a importância do entendimento da termodinâmica para modelagem de todas as etapas do processo, bem como a correta caracterização do equilíbrio de fases que estes sistemas possam apresentar. Compreender que, cada aplicação irá apresentar sua singularidade por conta das interações moleculares do CO₂ com as impurezas e, uma vez definida quais são estas substâncias que podem ser encontradas na corrente de captura, faz-se necessário o estudo de quais equações de estado melhor representarão esse comportamento.

Por meio deste trabalho, definiu-se que as equações de estado (EDE) são relações matemáticas capazes de relacionar pressão, temperatura, volume e composição de uma mistura. Com isso, foi possível observar as especificidades de cada equação, assim como quais representam com maior acurácia a realidade dos dados experimentais disponíveis na literatura, que são responsáveis por conectar a teoria com a prática.

Dentre os 16 artigos de pesquisa selecionados, vários grupos de equações de estado foram discutidos e testados, com base em suas características como número de parâmetros, o que permite que a idealidade se aproxime da realidade, aumentando assim a acurácia, e também quanto a melhor predição para determinadas substâncias. As EDE cúbicas, por exemplo, apresentam maior facilidade matemática quando comparada com outras classes e apresentam uma acurácia satisfatória para a modelagem de hidrocarbonetos (equações de PR e SRK), misturas entre CO₂ – compostos não polares, compostos contendo enxofre e até mesmo alguns ésteres (equação E-PPR78).

Seguindo na mesma linha das EDEs cúbicas, as EDEs SPUNG também apresentam um comportamento satisfatório no quesito acurácia para prever o comportamento de hidrocarbonetos. Elas diferenciam-se das EDEs cúbicas, pois baseiam-se no princípio do estado correspondente além de que apresentam maior agilidade e versatilidade, requerendo menor esforço computacional. Entretanto, quando as temperaturas e pressões alteram-se significativamente, ambas as classes apresentam desvantagens.

Pensando nisso, para as etapas do processo do CCS que envolvem temperaturas e pressões extremas a melhor opção é a utilização das EDEs GERG, em especial GERG-2008, as quais baseiam-se nas equações de energia de Helmholtz residual para descrever o comportamento das substâncias puras, aproximando-as da realidade. Todavia, quando a impureza em questão é H₂O, a classe de EDEs SAFT, mais especificamente a EDE PC-SAFT, que tem como princípio a termodinâmica estatística, leva em consideração todos os parâmetros essenciais para a aproximação da realidade, apresentam melhores acurácias e predições.

Juntamente com a escolha da EDE mais adequada ao processo, é necessário voltar a atenção as faixas de operação do sistema. Novamente, as impurezas irão

moldar as características singulares das faixas de operação para cada projeto, mas, além disso, elas também influenciarão na melhor adaptabilidade da EDE ao sistema. Dentre os 31 artigos selecionados, as faixas de temperatura e pressão variam significativamente para cada substância misturada com CO₂, mas de modo geral, a faixa que mais engloba as etapas do CCS é uma temperatura entre 229,39 K – 300,13 K e uma pressão entre 2,54 MPa – 25,7 MPa.

Um entendimento desses dados se faz extremamente necessário para que todas as etapas do processo de CCS sejam projetadas de forma adequada, desde o dimensionamento dos equipamentos de captura, passando pelo condicionamento do CO₂ ao estado supercrítico para o transporte e finalizando nas características obrigatórias que o local de armazenamento deverá apresentar para comportar essa substância, minimizando, de todas formas possíveis, os riscos de vazamento.

Portanto, ressaltados todos estes pontos, é importante ainda enfatizar que há muito a ser desenvolvido nessa área antes de uma aplicação generalizada. Buscar adquirir mais dados experimentais, tanto do comportamento das misturas de CO₂ e impurezas, quanto de faixas de pressão e temperatura para cada etapa do processo, para assim aproximar ao máximo o comportamento modelado pelas equações de estado ao que será observado na prática, é uma das principais alternativas para minimizar os possíveis problemas e ser possível a aplicação do CCS em grande escala.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando as ramificações que essa tecnologia possibilita explorar, duas sugestões para trabalhos futuros destacam-se entre as várias oportunidades. A primeira trata-se da investigação que relaciona todas as etapas do CCS, levando em consideração também a de purificação, elencando e discutindo todos os aspectos que esse passo possui. Já a segunda linha de importância, por consequência a segunda sugestão de aprofundamento, diz respeito as equações de estado. A exploração de aspectos mais profundos, no que diz respeito a estes modelos que são pré-requisitos para o desenvolvimento dessa tecnologia, possui muito espaço ainda para seu desenvolvimento.

8 REFERÊNCIAS

- AFONSO, M. H. F. et al. Como construir conhecimento sobre o tema de pesquisa? Aplicação do processo proknow-c na busca de literatura sobre avaliação do desenvolvimento sustentável. **Revista de Gestão Social e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 47, 2012.
- ALVES, D. Sequestro e Armazenamento de CO₂ – Aplicação da tecnologia em Portugal. **Tese de Mestrado em engenharia do ambiente Universidade de Aveiro**. Aveiro, 2008.
- ARCE-CASTILLO, P. F. Modelagem do equilíbrio multifásico e de fenômenos críticos em sistemas ternários contendo dióxido de carbono + polímero + co-solvente usando equações de estado. **Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas**. Campinas, SP, 2005.
- ASHOUR, I. et al. Applications of Equations of State in the Oil and Gas Industry. **Intech**, n. tourism, p. 13, 2011.
- BERGER, A. H. et al. Thermodynamic Analysis of Post-combustion Inertial CO₂ Extraction System. **Energy Procedia**, v. 114, n. November 2016, p. 7–16, 2017.
- BERNHARDSEN, I. M. et al. Vapour-liquid equilibrium study of tertiary amines, single and in blend with 3-(methylamino)propylamine, for post-combustion CO₂ capture. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 138, p. 211–228, 2019.
- BORETTI, A. Is there any real chance for carbon capture to be beneficial to the environment? **Energy policy**. Austrália, 2013.
- CARINGTON, T. P. Carbon Capture and Storage Including Coal-Fired Power Plants. **Nova Science Publishers, Inc.** New York: Nova Science Publishers, Inc. 2010.
- CHAPOY, A. et al. Effect of impurities on thermophysical properties and phase behaviour of a CO₂-rich system in CCS. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 19, p. 92–100, 2013.
- CUÉLLAR-FRANCA, R. M.; AZAPAGIC, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental

impacts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 9, p. 82–102, 2014.

DEMETRIADES, T. A.; GRAHAM, R. S. A new equation of state for CCS pipeline transport: Calibration of mixing rules for binary mixtures of CO₂ with N₂, O₂ and H₂.

Journal of Chemical Thermodynamics, v. 93, p. 294–304, 2015.

DIAMANTONIS, N. I.; ECONOMOU, I. G. Modeling the phase equilibria of a H₂O-CO₂ mixture with PC-SAFT and tPC-PSAFT equations of state. **Molecular Physics**, v. 110, n. 11–12, p. 1205–1212, 2012.

Environmental Protection Agency (EPA), 2007. **Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990–2013**. (Washington DC, USA).

GASPAR, H. A. C. Captura E Armazenamento De Co₂. **Dissertação para o grau de mestre em energia e bioenergia**. Universidade de Nova Lisboa, 2014.

GAURINA-MEĐIMUREC, N.; NOVAK-MAVAR, K.; MAJIĆ, M. Carbon capture and storage (CCS): Technology, projects and monitoring review. **Rudarsko Geolosko Naftni Zbornik**, v. 33, n. 2, p. 1–14, 2018.

GERNERT, J., SPAN, G. EOS–CG: A Helmholtz energy mixture model for humid gases and CCS mixtures. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**. Alemanha. V 93, pg 274-293, 2015.

GIMENO, B. et al. Thermodynamic properties of CO₂ + SO₂ + CH₄ mixtures over wide ranges of temperature and pressure. Evaluation of CO₂/SO₂ co-capture in presence of CH₄ for CCS. **Fuel**, v. 255, n. July, p. 115800, 2019.

IBRAHIM, M. et al. Modeling CO₂-water mixture thermodynamics using various equations of state (EoSs) with emphasis on the potential of the SPUNG EoS. **Chemical Engineering Science**, v. 113, p. 22–34, 2014.

IBRAHIM, M.; SKAUGEN, G.; ERTESVÅG, I. S. An extended corresponding states equation of state (EoS) for CCS industry. **Chemical Engineering Science**, v. 137, p. 572–582, 2015.

IPCC. 2005. Carbon Dioxide Capture and Storage. **Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapore, São Paulo. Cambridge University Press, 2005.

IPCC. 2007. Intergovernmental Panel on Climate Change 2007: Mitigation. **Contribution of Working Group 111 to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Cambridge**. Cambridge University Press, 2007.

LACKNER, K.S., BRENNAN, S., Envisioning carbon capture and storage: expanded possibilities due to air capture, leakage insurance, and C-14 monitoring. **Clim. Change** v. 96, pg. 357–378, 2009.

KE, J. et al. The phase equilibrium and density studies of the ternary mixtures of CO₂ + Ar + N₂ and CO₂ + Ar + H₂, systems relevance to CCS technology. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 56, p. 55–66, 2017.

L'ORANGE SEIGO, S. et al. Predictors of risk and benefit perception of carbon capture and storage (CCS) in regions with different stages of deployment. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 25, p. 23–32, 2014.

LASALA, S. et al. Modeling the Thermodynamics of Fluids Treated by CO₂ Capture Processes with Peng-Robinson + Residual Helmholtz Energy-Based Mixing Rules. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 8, p. 2259–2276, 2017.

LEESON, D. et al. A Techno-economic analysis and systematic review of carbon capture and storage (CCS) applied to the iron and steel, cement, oil refining and pulp and paper industries, as well as other high purity sources. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 61, p. 71–84, 2017.

LEUNG, D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426–443, 2014.

LI, H. et al. PVT_{xy} properties of CO₂ mixtures relevant for CO₂ capture, transport and storage: Review of available experimental data and theoretical models. **Applied Energy**, v. 88, n. 11, p. 3567–3579, 2011.

LINDNER, S.; PETERSON, S.; WINDHORST, W. An economic and environmental

assessment of carbon capture and storage (CCS) power plants: A case study for the City of Kiel. **Journal of Environmental Planning and Management**, v. 53, n. 8, p. 1069–1088, 2010.

PAGE, S. C.; WILLIAMSON, A. G.; MASON, I. G. Carbon capture and storage: Fundamental thermodynamics and current technology. **Energy Policy**, v. 37, n. 9, p. 3314–3324, 2009.

PEREZ, A.G. Etudes expérimentales et modélisation du comportement de phase et des propriétés de transport des mélanges liés à la capture et au stockage du carbone. **Milieus fluides et réactifs**. PSL Research University, Heriot-Wattuniversity (Edimbourg,GB), 2016.

PEREZ, A. G. et al. Comparative study of vapour-liquid equilibrium and density modelling of mixtures related to carbon capture and storage with the SRK, PR, PC-SAFT and SAFT-VR Mie equations of state for industrial uses. **Fluid Phase Equilibria**, v. 440, p. 19–35, 2017.

PIRES, J. C. M. et al. Recent developments on carbon capture and storage: An overview. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 9, p. 1446–1460, 2011.

PRAETORIUS, B.; SCHUMACHER, K. Greenhouse gas mitigation in a carbon constrained world: The role of carbon capture and storage. **Energy Policy**, v. 37, n. 12, p. 5081–5093, 2009

RAISMAN, S., MURPHY, D. T. **Ocean Acidification : Elements and Considerations**. New York: Nova Science Publishers Inc, 2013.

RAZA, A. et al. Significant aspects of carbon capture and storage – A review. **Petroleum**, n. August 2018, p. 0–1, 2019.

RAYNAL, L. et al. From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 742–752, 2011.

RODACOSKI, J. L.; ANDRADE, C. F. S. DE. Calculation and analysis for the planting of trees in the compensation of the emission of greenhouse gases emitted by cattle. **Ambiência**, v. 10, n. 2, p. 633–645, 2014.

- SEKAR, A. WILLIAMS, E. CHESTER, M. Siting Is a Constraint to Realize Environmental Benefits from Carbon Capture and Storage. **Environmental Science & Technology**. V. 48, pg 11705–11712, 2014.
- SCHIMEL, D. S., WIGLEY, T. M. L. **The Carbon Cycle**. Cambridge University Press, 2000.
- STEENEVELDT, R., BERGER, B., TORP, T. A. **CO₂ CAPTURE AND STORAGE Closing the Knowing–Doing Gap**. *Chemical Engineering Research and Design*, V. 84, pg 739–763, 2006.
- TAN, Y. et al. Property impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) processes: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 118, p. 204–222, 2016.
- TRUSLER, J. P. M. Thermophysical Properties and Phase Behavior of Fluids for Application in Carbon Capture and Storage Processes. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 8, n. 1, p. 381–402, 2017.
- TUCKETT, R. P. The role of atmospheric gases in global warming. In: LETCHER, Trevor M., **Climate Change: Observed Impacts on Planet Earth**. Oxford, UK, cap. 1, pg 14-15, 2009.
- USTADI, I.; MEZHER, T.; ABU-ZAHRA, M. R. M. The Effect of the Carbon Capture and Storage (CCS) Technology Deployment on the Natural Gas Market in the United Arab Emirates. **Energy Procedia**, v. 114, n. November 2016, p. 6366–6376, 2017.
- VOLL, D. WAUSCHKUHNA, A. HARTELB, R. GENOESEB, M. FICHTNERB, W. Cost Estimation of Fossil Power Plants with Carbon Dioxide Capture and Storage. **Energy Procedia** V. 23, pg 333 – 342, 2012.
- VOLK, T. **CO₂ Rising : The World’s Greatest Environmental Challenge**. Cambridge, Mass: **The MIT Press**. 2008.
- WEN, C. et al. An efficient approach to separate CO₂ using supersonic flows for carbon capture and storage. **Applied Energy**, v. 238, n. July 2018, p. 311–319, 2019.
- WILHELMSSEN, Ø. et al. Evaluation of SPUNG# and other equations of state for use in carbon capture and storage modelling. **Energy Procedia**, v. 23, p. 236–245, 2012.

WMO Statement on the state of the global climate in 2018. Geneva, Switzerland: **Publications Board World Meteorological Organization (WMO)**, 2018, pg. 9-12.

XENIAS, D.; WHITMARSH, L. Carbon capture and storage (CCS) experts' attitudes to and experience with public engagement. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 78, n. September 2017, p. 103–116, 2018.

XU, X. et al. Phase equilibrium of CCS mixtures: Equation of state modeling and Monte Carlo simulation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 119, p. 169–202, 2016a.

XU, X. et al. E-PPR78: A proper cubic EoS for modelling fluids involved in the design and operation of carbon dioxide capture and storage (CCS) processes. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 56, p. 126–154, 2016b.

ZHANG, Z.; HUISINGH, D. Carbon dioxide storage schemes: Technology, assessment and deployment. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1055–1064, 2017.

ANEXO A – Síntese das principais equações de estado (EDEs) citadas.

Classe de EDE	Conceito básico	Principais utilizadas e seus parâmetros
Cúbicas	Modelos empíricos, matematicamente menos complexos, acurácia razoável de compostos com moléculas de tamanhos parecidos. Utiliza as regras de mistura de Van de Waals.	PR (Equação 2) e SRK (Equação 1) $a = \sum \sum x_i x_j (1 - k_{ij}) (a_{ii} - a_{ij})^{0,5}$ $b = \sum x_i b_i$ sendo: k_{ij} – parâmetro de interação binária; x_i e x_j – fração molar dos componentes; a_{ii} e a_{ij} – parâmetros dos componentes puros.
SPUNG	Parte do princípio de estado correspondente, assumindo comportamento semelhante das substâncias quando em estado reduzido	Princípio do estado reduzido: $\frac{A_m^{res}[V, T, x]}{n R T} = \frac{A_{ref}^{res}[V_{ref}, T_{ref}]}{n R T_{ref}}$ onde: $T_{ref} = \frac{n T}{f_n} \quad V_{ref} = \frac{V}{h_n}$ Sendo: A – energia livre de Helmholtz; f_n e h_n – fatores de escala
SAFT	Baseia-se na termodinâmica estatística, representa, muito próximo da realidade, as interações moleculares. Nessa classe as moléculas assemelham-se a cadeias compostas de segmentos esféricos. Isso agrega características essenciais de moléculas reais como as interações repulsivas e atrativas e a forma não esférica assemelhando-se a cadeias.	PC-SAFT <p>Composta de um termo de referência para a cadeia de esfera dura e outro para a contribuição da perturbação:</p> $\tilde{a} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{pert}$ onde $\tilde{a} = \frac{A}{NkT}$ $Z = Z^{hc} + Z^{pert}$ sendo: Z – fator de compressibilidade; A – energia livre de Helmholtz; N - número total de moléculas; k - constante de Boltzmann; hc – termo de referência de cadeia dura; pert – termo de referência de contribuição de perturbação.
GERG	Modelo empírico, multi-parâmetros, explícito na energia livre de Helmholtz e baseado na aproximação de multi-fluidos	GERG-2008 e EOS-CG

Fonte: Autoria própria (2019).