

Artigo Técnico

Captura de CO₂ de Fontes Estacionárias: Técnicas atuais e tendências.

*CO₂ capture from stationary sources:
Current techniques and trends.*

Giorgio Morangueira Magri^a, Manoel Angelo Caldas^a, Thais Camila Souza do Carmo^a, Wagner de Assis Quintino^a, Silas Derenzo^{bc*}

^a Mestrado Profissional em Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

^b Docente do Mestrado Profissional em Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

^c Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas, Bionanomanufatura, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

*e-mail: derenzo@ipt.br

Palavras-chave: fontes estacionárias, captura de carbono, CO₂, absorção, adsorção, membranas.

Keywords: *Production Flow; Fast Construction; Retail; Takt Production; Location Based Management System.*

Resumo

De acordo com o relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC -2021), é inequívoco que a influência humana aqueceu a atmosfera, o oceano e a terra. Mudanças rápidas e generalizadas na atmosfera, oceano, criosfera e biosfera ocorreram, como resultado das emissões de gases do efeito estufa, levando à necessidade de se estabelecer uma meta de alcançar emissões líquidas zero para dióxido de carbono (CO_2). Este trabalho aborda as técnicas atuais e as em desenvolvimento para mitigar as emissões de CO_2 de fontes estacionárias que, embora não sejam as principais fontes de emissão, contribuem para o efeito estufa. São abordadas as técnicas de combustão (pré, oxi e pós) identificando suas vantagens e considerações, bem como as técnicas de captura mais utilizadas relativas a absorção, adsorção e membranas. Nos processos de adsorção, discutem-se as configurações de operação e os adsorventes; nos processos de absorção, são abordados, além dos processos, os líquidos absorventes, enquanto que as discussões sobre as membranas recaem sobre os materiais mais utilizados e em desenvolvimento. Estimativas levantadas pelo Financial Times mostram que tecnologias como a captura e armazenagem de carbono diretamente na fonte de emissão, consideradas imprescindíveis para descarbonizar indústrias intensivas, hoje custam entre € 90 e € 120 por tonelada. Este valor, associado à taxa de captura / remoção de CO_2 de cada processo, e ao custo para implementação das tecnologias discutidas neste artigo, podem contribuir para a definição de melhor processo a ser implementado.

Abstract

It is clear that human influence has warmed the atmosphere, ocean and land. Rapid and widespread changes in the atmosphere, ocean, cryosphere and biosphere have occurred as a result of greenhouse gas emissions, leading to the need to set a target of achieving net zero emissions for carbon dioxide (CO_2). This work addresses current and developing techniques to mitigate CO_2 emissions from stationary sources which, although not the main sources of emissions, contribute to the greenhouse effect. Combustion techniques (pre, oxy and post) are covered, identifying their advantages and considerations, as well as the most used capture techniques relating to absorption, adsorption and membranes. In adsorption processes, operating configurations and adsorbents are discussed; In the absorption processes, absorbent liquids are covered in addition to the processes, while the discussions on membranes focus on the most

used and developing materials. Estimates raised by the Financial Times show that technologies such as carbon capture and storage directly at the source of emissions, considered essential to decarbonize intensive industries, currently cost between €90 and €120 per ton. This value, associated with the CO₂ capture/removal rate of each process, and the cost of implementing the technologies discussed in this article, can contribute to defining the best process to be implemented.

1 Introdução

O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) divulgou no ano de 2021, um relatório contendo evidências da influência humana nas mudanças climáticas. As emissões de gases de efeito estufa foram relacionadas ao aumento de eventos climáticos graves, conduzindo a uma missão de alcançar emissões líquidas zero para CO₂. O principal objetivo na redução das emissões de gases de efeito estufa é o de auxiliar a preservação do meio ambiente. Os benefícios da redução das emissões a longo prazo devem ser superiores aos danos causados aos recursos hídricos, qualidade do ar, terra e clima. A mitigação da emissão de CO₂ deve ser acompanhada por um calendário de descarbonização nas próximas duas a três décadas para limitar os extremos climáticos (VITILLO *et al.*, 2022).

A indústria é um setor essencial para o cumprimento das metas climáticas globais. Devido ao crescimento na produção industrial, juntamente com a urgência social e a política da descarbonização, prevê-se que as tecnologias de Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS) serão uma parte instrumental para facilitar o desenvolvimento econômico. O mercado de utilização e armazenamento de captura de carbono é estimado em 2,32 bilhões de dólares em 2024, e deverá atingir 3,84 bilhões de dólares até 2029. A produção de hidrogênio e fertilizantes, o processamento de gás natural e a geração de energia estão entre as indústrias onde o dióxido de carbono é capturado e armazenado (MCLAUGHLIN *et al.*, 2023).

2 Objetivo

O objetivo principal deste artigo é apresentar, descrever e discutir as tecnologias existentes e comumente disponíveis para captura de carbono a partir do dióxido de carbono (CO₂) na indústria.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Tecnologias emergentes e atuais para captura de carbono

Tecnologias que envolvem a captura de carbono fundamentam-se na captura do gás CO₂ proveniente da atmosfera ou de uma fonte emissora, para o armazenamento terrestre ou utilização para fins industriais. As principais abordagens para captura do gás dióxido de carbono, gerado a partir de um combustível fóssil primário (carvão, gás natural ou petróleo), biomassa e resíduos, são os processos conhecidos como Oxi-combustão, Pré-combustão e Pós-combustão. (CHAO, *et al.*, 2021; MCLAUGHLIN *et al.*, 2023)

A Oxi-combustão utiliza o gás oxigênio puro, como oxidante para a combustão. Este conceito tem sido empregado na indústria metalúrgica, onde são necessárias temperaturas de forno extremamente altas, mas recebeu atenção na utilização e armazenamento da captura de carbono, pois produz um fluxo de resíduos que consiste apenas em água e dióxido de carbono (MCLAUGHLIN *et al.*, 2023).

A Pré-combustão ou reforma ou gaseificação separa o gás dióxido de carbono antes de se iniciar a combustão. O combustível, normalmente carvão ou biomassa, reage com oxigênio ou ar, para produzir um “gás de síntese”, composto de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrogênio (H₂) (MCLAUGHLIN *et al.*, 2023).

A Pós-combustão refere-se a tecnologias aplicadas a fontes emissoras pontuais para captura de CO₂, em gases de combustão gerados na queima de combustíveis fósseis e também de outros processos industriais. Os métodos de captura de carbono pós-combustão podem ser categorizados como adsorção, absorção e separação por membrana (MCLAUGHLIN *et al.*, 2023).

A **TABELA 1** apresenta as vantagens e considerações para as principais tecnologias para captura de carbono.

Tabela 1 - Tecnologias para captura de carbono através do CO₂

Tecnologia de captura	Método	Vantagens	Considerações
Oxi-combustão	Separação do dióxido de carbono através da queima de combustível com oxigênio puro	- Concentração de CO ₂ acima de 80%; - Fluxo de CO ₂ purificado para eliminar gases não condensáveis	- Necessita de grande quantidade de oxigênio, resultando em um processo caro; - Tecnologia menos desenvolvida
Pré-combustão	Separação do dióxido de carbono do gás de combustão utilizando ar, vapor ou oxigênio	- Concentração de CO ₂ na faixa de 15-60%; - Uso do gás hidrogênio (H ₂) como combustível	Requer um custo de investimento adicional em equipamento de captura
Pós-combustão	Separação do dióxido de carbono do gás de combustão utilizando ar	- Altamente desenvolvido - Pode ser facilmente adaptado a unidades existentes na planta industrial	- Nível de CO ₂ bastante baixo - menos de 15%; - Alto consumo de energia

Fonte: os autores, adaptado de (MCLAUGHLIN *et al.*, 2023).

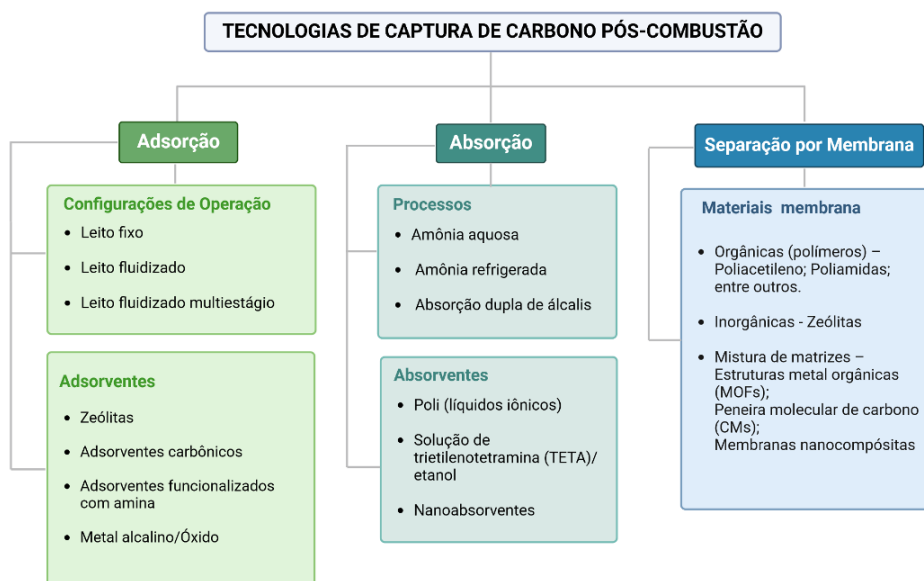
O processo de captura de carbono por Pós-combustão, principalmente por fontes emisoras industriais, quando comparada à Oxi-combustão e a pré-combustão, representa uma abordagem mais prática, devido às necessidades de infraestrutura, os riscos de corrosão e as altas despesas de manutenção associadas à combustão nos processos de captura de carbono nos dois processos citados (MCLAUGHLIN *et al.*, 2023).

3.2 Captura de carbono Pós-combustão

O processo de captura de carbono Pós-combustão, remove o CO₂ e outros gases da queima de combustíveis fósseis, com base em mecanismos físicos ou químicos. As técnicas de Pós-combustão são classificadas como adsorção, absorção e separação por membrana. (CHAO, *et al.*, 2021).

A FIGURA 1 aborda as principais tecnologias de captura de carbono no processo de Pós-combustão.

Figura 1 - Tecnologias de captura de carbono Pós-combustão



Fonte: adaptado de (CHAO, *et al.*, 2021); Created with BioRender.com

3.2.1 Adsorção

No processo de adsorção, os gases (adsorbato) são adsorvidos em uma superfície sólida (adsorvente) (RAGANATI, MICCIO, AMMENDOLA, 2021). Um sistema de contato adequado é o fator chave, pois afeta a eficiência do processo, a área ocupada e os custos gerais de captura. Outros fatores que afetam no diferencial da tecnologia, são o potencial de operação flexível e a facilidade de adaptação às centrais já existentes na indústria. Para tanto, são aplicados diferentes tipos de reatores de captura de CO₂ baseados em adsorção, incluindo leitos fixos, fluidizados e de multiestágios (DHOKE, *et al.*, 2021).

Existem diferentes configurações de operação dos processos de adsorção. A configuração de reator mais simples é a do Leito fixo, onde um gás de combustão passa através de um leito fixo de pellets adsorventes (tamanho milimétrico) ou através de embalagens estruturadas especialmente projetadas. Os revestimentos estruturais são usados para otimizar as áreas superficiais e os espaços vazios para atingir uma alta taxa de adsorção e baixa queda de pressão (HU, *et al.*, 2024).

O Leito fluidizado relaciona o tempo de ruptura (tempo de operação necessário para atingir o mínimo de concentração detectável ou máxima permitida do contaminante

para ser removido) e a perda de capacidade de adsorção durante os ciclos subsequentes. No entanto, com a elevada queda de pressão, podem ocorrer efeitos de canalização e comportamentos de fluxo não ideais (HU, *et al.*, 2024).

Já no leito fluidizado de multiestágios, o sólido flui em contracorrente ao gás, aumentando a capacidade de adsorção. Ao contrário do reator de leito fluidizado de estágio único, o de multiestágios reduz a retro mistura interna geral para introduzir um certo grau de comportamento de fluxo tampão (HU, *et al.*, 2024).

A TABELA 2 apresenta as principais vantagens e considerações para as configurações de operação de leitos para adsorção.

Tabela 2 - Configurações de operação de leitos para adsorção de dióxido de carbono (CO₂)

Reator	Vantagens	Considerações
Leito fixo	Configuração simples	A grande queda de pressão resulta em uma grande perda energética
Leito fluidizado	Baixa emissão de gases do efeito estufa, devido às altas velocidades dos gases de combustão	A alta taxa de mistura resulta em um rápido tempo de ruptura resulta em uma baixa capacidade de adsorção, exigindo grande taxa de recirculação do adsorvente
Leito fluidizado de multiestágios	O vazamento de gás entre reatores é efetivamente minimizado, alta recuperação e pureza de CO ₂ podem ser alcançadas	Limitação na faixa de taxas de alimentação dos gases de combustão

Fonte: os autores, adaptado de (HU, *et al.*, 2024; RAGANATI, MICCIO, AMMENDOLA, 2021)

3.2.1.1 Tipos de adsorventes

As diferentes interações entre o adsorvente e o adsorbato classificam a adsorção em dois mecanismos, adsorção física e adsorção química. Na adsorção física ocorrem interações fracas via forças de Van der Waals, forças dipolo-dipolo e força de London. O mecanismo de adsorção química ocorre devido à forte interação química, como ligações covalentes, quelantes, formação de complexos e outras ligações químicas entre o contaminante e o adsorvente (ALLANGAWI, *et al.*, 2023).

No caso do CO₂, as moléculas gasosas estão ligadas à superfície do adsorvente. Vários adsorventes de base orgânica/inorgânica surgiram como candidatos promissores para a remoção de CO₂. Por exemplo, adsorventes à base de aminas, óxidos metálicos e materiais à base de metais alcalinos têm sido empregados para captura de carbono baseada em quimissorção. Isso é atribuído ao fato desses materiais possuírem funcionalizações diferenciadas em suas superfícies, o que facilita as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato. Além disso, muitos estudos foram relatados para o sequestro de fisissorção de CO₂ por diferentes materiais porosos e mesoporosos, como zeólitas e materiais carbonáceos (ALLANGAWI, *et al.*, 2023).

A seleção de adsorventes adequados (físicos ou químicos), é um dos principais pontos a serem abordados, pois os materiais adsorventes devem satisfazer vários critérios, como: estabilidade mecânica/térmica; custos e procedimento de síntese; estabilidade multi cíclica; capacidade de adsorção do CO₂; seletividade ao CO₂; tolerância à umidade/impurezas; facilidade de regeneração e cinética de adsorção/dessorção do CO₂. Estes aspectos são discutidos na literatura (RAGANATI, MICCIO, AMMENDOLA, 2021).

Os adsorventes mais comumente utilizados na indústria incluem as zeólitas, os adsorventes carbônicos e os funcionalizados com aminas.

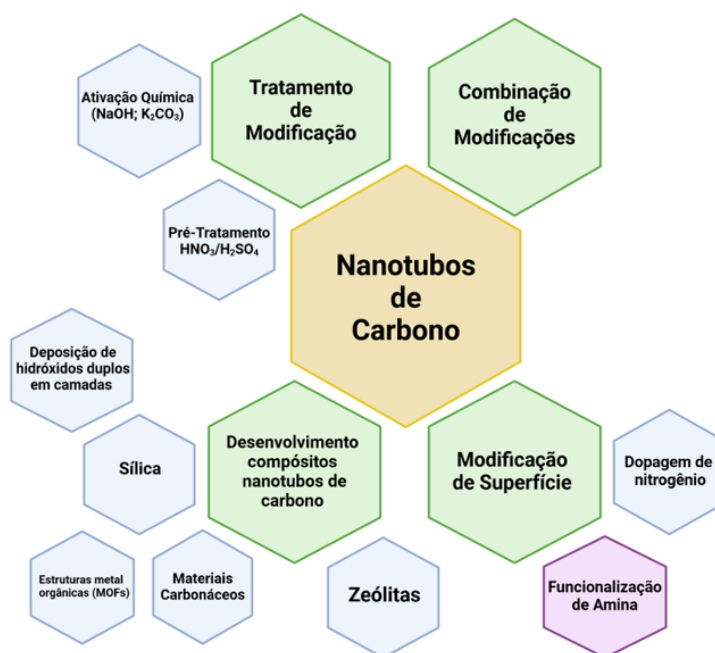
As zeólitas são materiais cristalinos microporosos altamente ordenados produzidos a partir de silício, alumínio e oxigênio. Esses materiais são muito promissores para a captura de CO₂. Pós-combustão, pois suas isotermas de adsorção do CO₂ não mostram mudanças perceptíveis, mesmo após extensos ciclos de adsorção/dessorção. Além disso, a estrutura da zeólita permite a substituição dos cátions originalmente presentes, por cátions alcalinos (sódio (Na), rubídio (Rb), lítio (Li), célio (Cs) e potássio (K)), aumentando gradativamente a capacidade de adsorção do dióxido de carbono (CO₂) (RAGANATI, MICCIO, AMMENDOLA, 2021).

Os adsorventes carbônicos são materiais carbonáceos e estão amplamente disponíveis em diferentes classes, como carvões ativados e nanomateriais de carbono (nanotubos de carbono, fulerenos, grafenos, nanofilmes de carbono e fibras). Materiais à base de carbono são normalmente acessíveis e caracterizados por uma alta área superficial específica e volume de poros:

i) Carvões ativados: adsorventes mais utilizados na indústria, são mais baratos em comparação com outros adsorventes e podem ser produzidos usando diferentes matérias-primas, como carvão, piche de coque, madeira ou fontes de biomassa (borra de café, caroço de azeitona, casca de coco, serragem, entre outros). Porém, são tipicamente caracterizados por uma menor capacidade de adsorção em relação às zeólitas (RAGANATI, MICCIO, AMMENDOLA, 2021).

ii) Nanomateriais de carbono: têm por características possuir uma boa capacidade de adsorção de CO_2 , cinética de adsorção rápida, tolerância à umidade e baixa necessidade de energia de regeneração. Além disso, nanomateriais de carbono dispõem de uma distribuição de tamanho de poro bem definida (macroporos e microporos), uma alta área superficial específica e boa estabilidade químico-física (RAGANATI, MICCIO, AMMENDOLA, 2021). Os nanotubos de carbono oferecem a possibilidade de modificar sua superfície adicionando grupos químicos. Na atualidade, muitos estudos estão abordando estratégias de modificação dos nanotubos de carbono, para o aumento da capacidade de adsorção do CO_2 . Os estudos focam principalmente em tecnologias de dopagem de nitrogênio via aminas na superfície, métodos de tratamento por agentes químicos, sílica, deposição de hidróxidos duplos em camadas ou a combinação das abordagens listadas acima. As estratégias genéricas de modificação de nanotubos de carbono e os caminhos de pesquisa são apresentadas na **FIGURA 2** (DZIEJARSKI, *et al.*, 2023).

Figura 2 - Estratégias de modificação de nanotubos de carbono



Fonte: os autores, adaptado de (DZIEJARSKI, *et al.*, 2023).

Os adsorventes funcionalizados com aminas permitem uma forte ligação entre as aminas e o CO₂, resultando na eficácia do adsorvente, tanto em condições secas como úmidas. Porém, devido a essa interação covalente, é necessária uma elevada taxa de energia para a regeneração. Adsorventes funcionalizados com aminas oferecem propriedades vantajosas, incluindo não volatilidade, estabilidade oxidativa aprimorada, superfícies altamente acessíveis e força de ligação ajustável (NGUYEN, *et al.*, 2023).

Os metais alcalinos e seus óxidos são adsorventes que podem ser preparados adicionando carbonatos de metal alcalino (sódio (Na), potássio (K), alumínio (Al) ou lítio (Li)) em suportes inorgânicos, como materiais de carbono, zircônia, cerâmica, sílica e alumina. Adsorventes baseados em metal alcalino/óxido, ganharam destaque na captura de CO₂, devido às suas características únicas, incluindo baixa energia de regeneração, baixo custo e baixas temperaturas de operação. No entanto, as características da reação de carbonatação desses adsorventes à base de metais alcalinos dependem fortemente dos materiais de suporte, da área superficial do adsorvente, das qualidades físicas dos adsorventes e da distribuição dos ingredientes ativos (ALLANGAWI, *et al.*, 2023).

A TABELA 3 apresenta as principais vantagens e considerações para os principais materiais adsorventes utilizados para a captura de CO₂ na indústria.

Tabela 3 - Diferentes tipos de adsorventes para captura de dióxido de carbono (CO₂)

Tipo	Adsorvente	Vantagens	Considerações
Físico	Zeólitas	<ul style="list-style-type: none"> alta capacidade de adsorção materiais porosos grande área de superfície alta estabilidade grande acessibilidade baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> baixa seletividade de dióxido de carbono grande diminuição na adsorção, com pequeno aumento na temperatura baixa pureza, composição química variável desempenhos de separação limitados
	Carbono ativado	<ul style="list-style-type: none"> ampla disponibilidade de precursores baixo custo grande área de superfície específica alta estabilidade térmica excelente tolerância à umidade regeneração fácil 	<ul style="list-style-type: none"> valores limitados de capacidade de adsorção de dióxido de carbono friabilidade baixa seletividade
	Adsorventes Carbônicos		
	Nano-materiais de carbono	<ul style="list-style-type: none"> distribuição bem definida do tamanho dos poros grande superfície específica alta capacidade de adsorção boa estabilidade químico-física rápida cinética de adsorção tolerância à umidade 	<ul style="list-style-type: none"> síntese complexa/alto custo seletividade limitada
Químico	Adsorvente funcionalizado com amina	<ul style="list-style-type: none"> baixa energia de regeneração materiais estáveis adsorção rápida de dióxido de carbono adsorventes multiuso 	<ul style="list-style-type: none"> material de alto custo
	Metal alcalino/óxido	<ul style="list-style-type: none"> baixa energia de regeneração custo-benefício capacidade de operar em baixas temperaturas (abaixo de 200°C) 	<ul style="list-style-type: none"> adsorventes de operação lenta, durável adsorventes irreversíveis na presença de dióxido de enxofre (SO₂) e ácido clorídrico (HCl).

Fonte: os autores, adaptado de (ALLANGAWI, *et al.*, 2023)

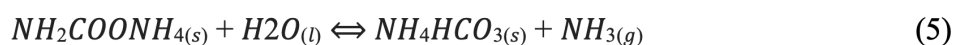
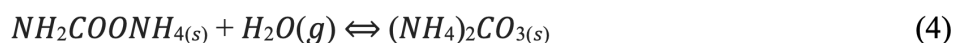
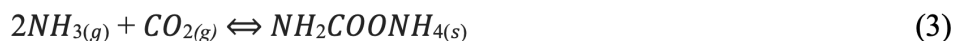
3.2.2 Absorção

O processo de absorção pode ser classificado em absorção química e absorção física. A absorção química é a abordagem mais estabelecida. Os processos de absorção química mais frequentemente utilizados na indústria incluem aminas, amônia aquosa e a absorção dupla de álcalis.

Os mais utilizados são os processos baseados, em geral, nos diversos tipos de aminas, que são compostos químicos derivados da amônia (NH₃) onde pelo menos uma molécula de hidrogênio é substituída por um composto orgânico. Assim, são normalmente absorventes alcalinos, solventes inorgânicos e orgânicos com bases amínicas, que são os compostos mais utilizados na indústria (PEU, *et al.*, 2023). Diferentes solventes de amina, como monoetanolamina e dietanolamina, têm apresentado um potencial para captura de CO₂.

A amônia aquosa é capaz de capturar o CO₂ e outros elementos coexistentes em gases de combustão como óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x). O processo de absorção com amônia aquosa pode minimizar o custo de uma planta industrial, eliminando o sistema de limpeza de gases ácidos e também gerando recursos, pois os óxidos de enxofre e de nitrogênio podem ser convertidos em fertilizantes (PEU, *et al.*, 2023).

A absorção de dióxido de carbono pela amônia é realizada seguindo as Equações (1)–(3), onde na primeira etapa a amônia (NH₃) reage com o CO₂ e produz o carbamato de amônio em condições secas (Reação (3)). Na presença de umidade, o carbonato de amônio é formado a partir do carbamato de amônio (Reação (4)) e então é convertido em bicarbonato de amônio (Reação (5)).



Uma variante do processo utiliza amônia resfriada, onde o processo de absorção do CO_2 ocorre em temperaturas muito baixas, minimizando a perda de amônia (NH_3) (menos de 6%) no solvente, em comparação com o processo convencional de amônia aquosa. Existem algumas limitações no processo de amônia resfriada, incluindo baixas taxas de absorção e a necessidade de múltiplos recipientes absorvedores (PEU, *et al.*, 2023).

Nos processos de absorção dupla de álcalis, os solventes de carbonato de metais alcalinos são uma alternativa potencial aos solventes convencionais aplicados em tecnologias de captura de CO_2 . Esses solventes à base de álcalis podem ser empregados através de processos de absorção dupla de álcalis. Existem algumas vantagens atraentes na aplicação deste processo na captura do CO_2 , incluindo menor degradação, queda nas emissões e nos custos. As limitações derivam de uma baixa taxa de transferência de massa de CO_2 e também de uma reação lenta (PEU, *et al.*, 2023).

Os diferentes tipos de materiais absorventes que podem ser utilizados na indústria incluem os poli líquidos iônicos (PILs), as soluções de trietilenotetramina (TETRA) e os Nanoabsorventes.

Os Poli (líquidos iônicos) - (PILs) formam uma classe de líquidos iônicos (ILs) que são eficazes como absorventes de CO_2 . Esses líquidos são caracterizados pela presença de múltiplos grupos iônicos na molécula, o que permite um alto nível de ligação ao CO_2 ; além disso, podem manter essa ligação em altas temperaturas. Os Poli (líquidos iônicos) são altamente seletivos para o CO_2 , o que significa que têm baixa afinidade por outros gases, como nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2), o que é importante em aplicações de captura de carbono, pois permite uma maior concentração do CO_2 a ser capturado (PEU, *et al.*, 2023).

A trietilenotetramina (TETA) é um tipo de amina terciária estudada como um potencial absorvente de CO_2 . A solução TETA/etanol pode remover seletivamente o CO_2 de uma corrente de gás contendo outros gases, como nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2). Além disso, a solução TETA/etanol pode ser facilmente regenerada por aquecimento, o que permite que o dióxido de carbono (CO_2) capturado seja liberado e reutilizado (PEU, *et al.*, 2023).

O processo de captura de CO_2 usando solução TETA/etanol normalmente envolve a passagem do gás de combustão através dessa solução. Um dos principais desafios na utilização da solução TETA/etanol para captura de CO_2 é o seu custo relativamente elevado. No entanto, a alta seletividade e capacidade de absorção da solução TETA/

etanol pode levar à redução de custos associados à degradação de aminas e a redução das emissões de subprodutos (PEU, *et al.*, 2023).

Os Nanoabsorventes pertencem à tecnologia inovadora e amplamente utilizada em vários sistemas de energia, sendo compostas por nanofluidos e nanoemulsões. A absorção de CO₂, através de nanofluidos, vem se destacando, devido a sua maior capacidade de absorção de CO₂. O conceito de nanofluidos foi definido como materiais de tamanho nanométrico dispersos em material de base solúvel. Diversos nanomateriais (nanobastões, nanofios, nanopartículas e nanofibras) podem ser aplicados para preparar os nanofluidos e óxidos solúveis ou não solúveis em água como óxido de alumínio (Al₂O₃), dióxido de titânio (TiO₂) e dióxido de estanho (SnO₂), podem ser empregados como materiais de base (PEU, *et al.*, 2023).

Já as nanoemulsões caracterizam uma nova classe de materiais, composta por pequenas gotículas de um líquido, suspensas em outro líquido. As pequenas gotículas na nanoemulsão têm uma grande relação entre área superficial e volume, o que lhes permite capturar o CO₂ com uma maior eficiência. Esses materiais são termodinamicamente estáveis e podem permanecer estáveis em uma ampla faixa de temperaturas e pressões. A nanoemulsão mais utilizada como absorvente de CO₂ é a nanoemulsão óleo em água (gotículas de óleo suspensas em água). As gotículas de óleo podem ser formuladas para terem alta capacidade de absorção de CO₂, e a água pode atuar como solvente para o CO₂ (PEU, *et al.*, 2023).

3.2.3 Membrana de separação

A aplicação de membranas na captura de CO₂ é uma abordagem relativamente nova. As membranas formam barreiras semipermeáveis para separar compostos através de vários efeitos de difusão, adsorção, ação de peneira molecular e transporte iônico. Algumas moléculas de gás permeiam a membrana seletiva mais facilmente do que outras (CHAO, *et al.*, 2021).

Com base nos materiais aplicados, a membrana pode ser de natureza diferente e inclui membranas orgânicas (poliméricas), inorgânicas (carbono, zeólitas, cerâmicas) e de matriz mista (CHAO, *et al.*, 2021).

As Membranas orgânicas são feitas a partir de materiais poliméricos, tais como poliacetileno, polianilina, poliamidas, policarbonatos, entre outros. Em comparação com outros materiais, os materiais poliméricos podem ser considerados materiais ideais devido a

características de estabilidade térmica, resistência mecânica e química. Ao controlar o processo de preparação do polímero e a composição química, a permeabilidade e seletividade destas membranas podem ser facilmente ajustadas. Além disso, as membranas poliméricas são uma das melhores opções devido ao seu desenvolvimento tecnológico nas indústrias de biogás e petroquímica (IMTIAZ, *et al.*, 2023).

A maioria das membranas inorgânicas: utilizadas em estudos de investigação centra-se na utilização de materiais microporosos, como carbono e zeólitas, para beneficiar fenômenos de difusão superficial. Assim, as membranas inorgânicas microporosas proporcionam maior seletividade e permeabilidade devido à existência de microporos que melhoram o transporte transmembranar, bem como devido à rigidez da parede dos poros, que melhora a seletividade (PEU, *et al.*, 2023).

As limitações das membranas feitas de materiais poliméricos ou inorgânicos puros impedem sua utilização generalizada em processos de separação de gases. Embora as membranas poliméricas puras apresentem propriedades mecânicas excepcionais, que permitem seu fácil processamento, elas são limitadas pelo efeito de compensação que impede alcançar alta seletividade e permeabilidade. Já as membranas inorgânicas puras apresentam alta seletividade e permeabilidade, mas são espessas e frágeis e, portanto, de difícil utilização em escala real. Assim, tem sido proposta a fabricação de membranas compostas, as membranas mistas, contendo materiais orgânicos e inorgânicos com alta permeabilidade, seletividade e propriedades mecânicas aprimoradas (IMTIAZ, *et al.*, 2023).

São três as principais membranas de matrizes mistas, que podem ser utilizadas na indústria: as de estrutura metal-orgânica (MOFs), as membranas de peneira molecular de carbono (CMS) e as membranas nanocompósitas.

As estruturas metal-orgânicas (MOFs) constituem um novo tipo de materiais porosos, que são construídos a partir de ligantes orgânicos multi ramificados e de íons metálicos. As membranas baseadas em estruturas metal-orgânicas, que, geralmente, possuem espessura de micrômetros, apresentam alta estabilidade mecânica. Entretanto, apresentam baixo desempenho de separação devido às altas resistências à transferência de massa e resultam em baixas permeabilidades. Para lidar com esta desvantagem, foram propostas membranas baseadas em estruturas metal-orgânicas bidimensionais e ultrafinas, com espessura de nanômetros.

A membrana de peneira molecular de carbono (CMS) é um tipo de membrana orgânica usada para separação de gases com base no tamanho e formato das moléculas do gás.

Essas membranas são feitas de material de carbono poroso com uma estrutura de poros bem controlada que permite a separação seletiva de gases. As membranas são feitas de carbono poroso com uma estrutura de poros bem controlada que permite a separação seletiva de gases. As membranas, derivadas de peneira molecular de carbono, têm atraído a atenção para pesquisas, pois apresentam maior estabilidade química, térmica e melhor desempenho de separação de gases em comparação com membranas poliméricas. O poli (álcool furfurílico) é considerado um forte possível precursor para a fabricação de membranas de peneira molecular de carbono de alto desempenho (GKOTSIS, PELEKA, ZOUBOULIS, 2023; IMTIAZ, *et al.*, 2023).

As membranas nanocompósitas são membranas de matriz mista em que o tamanho do material inorgânico incorporado (carga) está em nanoescala. Nanocargas (geralmente entre 1 e 100 nanômetros) apresentam capacidade de peneiramento molecular, boa propriedade mecânica e estabilidade térmica. Nanocargas em membranas de matriz mista são usadas para diminuir a resistência ao transporte de gás e aumentar o espaçamento da cadeia no polímero. Além disso, aumentam a solubilidade do CO₂ em membranas de matriz mista, enquanto a capacidade de peneiração da sua estrutura porosa melhora significativamente a seletividade e a permeabilidade do gás. Exemplos de última geração de novas opções de membrana incluem membranas Polaris™ ultrafinas altamente permeáveis para captura de carbono e membranas de fibra oca (ALLANGAWI, *et al.*, 2023).

A **TABELA 4** apresenta as principais vantagens e considerações para as membranas utilizadas para captura de CO₂.

Tabela 4 - Diferentes tipos de membrana para captura de dióxido de carbono

Membrana	Material	Vantagens	Considerações
Orgânica/polimérica	Emborrachado ou vítreo, em função da temperatura de operação (polissulfona, poliimida, acetato de celulose, etc.)	<ul style="list-style-type: none"> • Processos de fabricação e métodos de purificação convenientes • Baixo custo em comparação com membranas inorgânicas • Seletividade apreciável 	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de vida curto • Baixa tolerância à degradação química e térmica, em condições severas • Suscetível a incrustações
Inorgânica	Materiais inorgânicos como vidro, sílica, ligas de paládio, etc.	<ul style="list-style-type: none"> • Tolerante a condições ambientais agressivas • Flexível a alta pressão • Estrutura de poros distinta e estável • Tempo de vida longa 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer custo de investimento adicional em equipamento de captura
Matriz mista	Inorgânico/ orgânica (polimérica)	<ul style="list-style-type: none"> • Altamente desenvolvido • Pode ser facilmente adaptado a unidades existentes 	Nível de CO ² bastante baixo (menos de 15%) Alto consumo de energia

Fonte: adaptado de (IMTIAZ, *et al.*, 2023; VALAPPIL, GHASEM, AL-MARZOUQI, 2021)

4 Custos

O potencial de utilização dessas tecnologias está atrelado aos custos envolvidos nos diferentes processos. Com base nas informações disponíveis na literatura (LOUGHAN, *et al.*, 2023) apresenta-se na TABELA 5 uma análise de custos de produção de MOFs e outros materiais.

Tabela 5 – Análise de custos de MOFs e outros materiais

Adsorvente	Fórmula química	Solvente(s)	Reagente(s)	Custo do reagente (US\$/100g)	Límite de rendimento (%)	Custo do material (US\$/100g)	Condições de regeneração
MIL 120	Al ₄ (OH) ₈ (BTeC)	Base, água	nitrato de alumínio (III) nonahidratado	55,70	22	291,65	regenerável com calor e vácuo pelo menos três vezes
			Ácido benzeno-1,2,4,5-tetracarboxílico (BTeC)	42,60			
MEA 30% em água	MEA	Água	Monoethanolamina (MEA)	11,20	-	11,20	Regenerável a 120°C e >1 bar mas degrada com o tempo
Al-PMOF	Al ₂ (OH) ₂ (H2TCPP)	DMF, acetona, água	cloreto de alumínio (III) hexahidratado	43,70	40	37.609,37	Regenerável ≥10 vezes com 110°C oscilação de temperatura
			tetracarboxifenil porfirina (TCPP)	16.600			
Al-PyrMOF	Al ₂ (OH) ₂ (TBAPy)	Dioxano, ácido, acetona, água	nitrato de alumínio (III) nonahidratado ácido tetrabenzóico pireno (TBAPy)	55,70 13.800	28	43.939,72	Regenerável ≥10 vezes com 90°C oscilação de temperatura
CALF-20	Zn ₂ (TA) ₂ (ox)	Metanol, água	oxalato de zinco hidratado	1.296	70	1.823,38	Regenerável ≥30 vezes com 150°C oscilação de temperatura
			1,2,4-triazol (TA)	86,70			
Co-MOF-74	Co ²⁺ (DOT)	Dimetilformamida (DMF), etanol, água	nitrato cobalto (II) hexahidratado ácido 2,5-dióxido-tereftálico (DOT)	72,60 3.188	76	2.735,34	Regenerabilidade limitada devido ao "envenenamento da água"
SGU-29	Na ₂ [CuSi ₅ O ₁₂]	Água, base, ácido	silicato de sódio (27% v/v)	13,74	não relatado (assumindo 100 para cálculos)	26,33	Regenerável com 250°C oscilação de temperatura por mais de 12h
			sulfato de cobre pentahidratado	43,30			
MIL-91	Ti(OH) (H2PMP) 3H ₂ O	Água, base, ácido	oxiacetilacetato de titânio	526	55	35.338,12	Não relatado
			N,N'-piperazinabis (metileno-fosfonato) (PMP)	29.700			
MIL-160	Al(OH) (fdc)	Água, base	acetato de alumínio	19,20	93	4.828,67	Regeneração a 100°C
			ácido 2,5-furanodicarboxílico (fdc)	5.500			
mmen-Mg ₂ (dobpdc)	mmen-Mg ₂ (dobpdc)	Dimetil-formamida (DMF), etanol, hexano	brometo de magnésio hexaidrato	31,12	77	5.831,06	Regenerável ≥6 vezes com 160°C oscilação de temperatura para gases de combustão secos
			N,N'-dimetiletleno-diamina (mmem)	467			
			4,4'-dióxido(1,1'-bifenil)-3,3'-dicarboxilato (dobpdc)	6.545			

Fonte: adaptado de (LOUGHRAN, *et al.*, 2023)

5 Captura de carbono na Indústria

5.1 Pesquisas e implementação

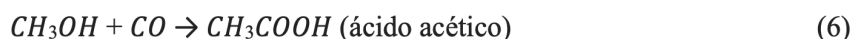
Os sistemas de bioenergia combinados com captura e armazenamento de carbono (BECCS), através do carbono biogênico, podem alcançar um resultado negativo para emissões de gases de efeito estufa. O carbono biogênico é retirado da atmosfera, a partir do crescimento da biomassa, capturado e após sua combustão, armazenado permanentemente em uma formação geológica. A necessidade de promover os sistemas de bioenergia combinados com captura de carbono e armazenamento, tem destaque para o setor sucroenergético no Brasil, no qual é possível produzir etanol combustível a um preço de custo relativamente baixo e com redução significativa nas emissões de gases de efeito estufa em relação à gasolina fóssil (RESTREPO-VALENCIA, WALTER, 2023).

Um estudo recente avaliou a adoção da captura de carbono em sistemas de bioenergia integrados às usinas canavieiras brasileiras. No estudo, foi realizada a captura do carbono, através de uma unidade de captura à base de aminas, capturando o CO₂ logo após a gaseificação, em caso de pré-combustão, ou dos gases de exaustão da turbina a gás, no caso de pós-combustão. Nas condições analisadas, e comparativamente, a captura de CO₂ na rota de pré-combustão tem menor impacto na venda de eletricidade excedente, e o sistema tem maior eficiência térmica, mas a captura de CO₂ é menor. Os custos estimados de captura estão na faixa de 52-63 €/tCO₂ no caso de pós-combustão, e na faixa de 60-71 €/tCO₂ na pré-combustão. Os investimentos e custos associados à captura, são superiores aos da geração de eletricidade, o que exigem a redefinição de prioridades por parte dos empresários (RESTREPO-VALENCIA, WALTER, 2023).

5.2 Utilidades do dióxido de carbono (CO₂)

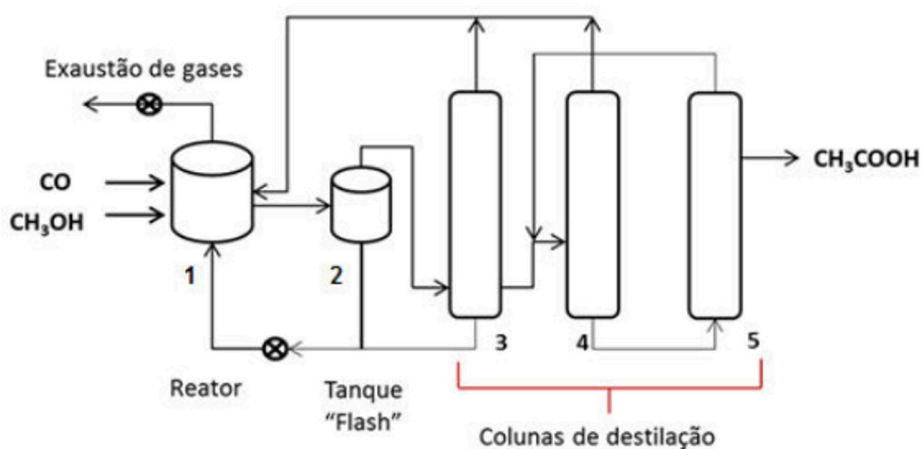
Após sequestro e compressão, o CO₂ capturado possui diversas finalidades dentro de indústrias, como por exemplo a de alimentos, na produção de refrigerantes, e como insumo para produção de ácido acético, posteriormente utilizado na obtenção de solventes ou monômeros de polímeros. O ácido acético, inicialmente destilado do vinagre no século VII, e, a partir de 1914, obtido em escala industrial a partir do acetileno, tem consumo anual de 1,7 milhões de toneladas. A partir dos anos 1970, o Grupo Monsanto® se tornou o maior responsável pela produção da maior parte do ácido acético

mundialmente consumido, através de um ciclo catalítico com o metal ródio e iodeto de metila. O iodeto de metila ataca a carbonila vizinha e induz a oxidação do metal ródio, que é o componente central da reação. Logo, a carbonila toma o lugar do metal central, e ocorre a carbonilação do metanol, cuja reação pode ser resumida a seguir, na Reação 6 (DA SILVA, DUPIM, CHAZIN, 2024).



A sequência de reações descrita acima é complexa e não só resulta em ácido acético, mas também em outros subprodutos. No reator principal (Reator 1 da **FIGURA 3**), ocorre a carbonilação do metanol e a formação do ácido propiônico, em menor escala em pressões entre 35 e 40 bar. O reator 2 é chamado de flash tank, onde a pressão cai, e são volatilizados os produtos mais leves, inclusive o ácido acético. O catalisador de ródio, pesado, retorna ao tanque 1, e demais seguem para destilação na coluna 3 do processo. Na coluna 4 é removida a água e na coluna 5 é removido o ácido propiônico (DA SILVA, DUPIM, CHAZIN, 2024).

Figura 3 - Diagrama de fluxo do processo da carbonilação do metanol



Fonte: os autores, adaptado de (DA SILVA, DUPIM, CHAZIN, 2024).

6 Conclusões

Muitas abordagens foram desenvolvidas para a captura de CO₂. Estratégias variam desde a utilização de gás oxigênio puro como oxidante para a combustão até a conversão química do CO₂ em produtos de valor agregado, como no exemplo exposto, ou a captura física e posterior armazenamento ou utilização. Embora cada estratégia tenha seu mérito, a implementação viável será, em última medida, regida por uma análise de custo-benefício. Para este fim, as soluções viáveis devem ser baratas, eficientes em relação ao CO₂ regenerado, com perda mínima de processo e quimicamente estáveis (LOUGHRAN, *et al.*, 2023).

Na busca por atingir as metas globais de redução de emissão de carbono, a adsorção de estado sólido por meio de redes organometálicas (MOF na sigla em inglês) tem apresentado resultados promissores com relação aos parâmetros de custo por grama de CO₂ recuperado. Assim, o custo de alguns dos adsorventes de estado sólido (MOFs) de melhor desempenho para seus parâmetros sintéticos de desempenho de absorção do CO₂ foram comparados com as de solução aquosa de monoetanolamina (MEA) a 30%, que é atualmente usada para depuração de CO₂e, portanto, foi adotada como referência.

É importante ressaltar que a validade de cada material como adsorvente de CO₂ não é dirigida apenas pelos custos de produção, mas também pelas condições necessárias para regenerar o material. O Departamento de Energia dos EUA anunciou em 2022 que até o ano 2030, os adsorventes de CO₂ deverão ser capazes de capturar 1.000 kg de CO₂ por apenas US\$ 30,48 (LOUGHRAN, *et al.*, 2023).

O preço do carbono no mercado europeu superou pela primeira vez os € 100 por tonelada – rompendo uma barreira que deve incentivar de fato a adoção de tecnologias verdes emergentes.

Nos últimos três anos, o preço no mercado regulado da União Europeia quintuplicou, em meio ao aperto das regras da região para atingir a meta de se tornar net zero até 2050.

Estimativas levantadas pelo Financial Times mostram que tecnologias como a captura e armazenagem de carbono diretamente na fonte de emissão, consideradas imprescindíveis para descarbonizar indústrias intensivas, hoje custam entre € 90 e € 120 por tonelada.

Este valor, associado à taxa de captura / remoção de CO₂ de cada processo, e ao custo para implementação das tecnologias discutidas neste artigo, podem contribuir para o direcionamento das decisões de investimento e definição de melhor processo a ser implementado.

7 Referências

ALLANGAWI, A. ; ALZAIMOOR, E. F. H. ; SHANAHAH, H. H. ; MOHAMMED, H. A. ; SAQER, H. ; EL-FATTAH, A. A. ; KAMEL, A. H. **Carbon Capture Materials in Post-Combustion: Adsorption and Absorption-Based Processes**. C – Journal of Carbon Research, Volume 9, Issue 1. 2023. <https://doi.org/10.3390/c9010017>.

CHAO, C.; DENG, Y.; DEWIL, R.; BAEYENS, J.; FAN, X. **Post-combustion carbon capture**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 138. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110490>.

DA SILVA, P. A. S.; DUPIM, M. S.; CHAZIN, E. L.; **Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos: Ácido Acético (CAS 64-19-7)**. Revista Virtual de Química, Volume 7, <<http://www.uff.br/rvq>>, Acesso em: 14 maio 2024.

DHOKE, C.; ZAABOUT, A.; CLOETE, S.; AMINI, S. **Review on Reactor Configurations for Adsorption-Based CO₂ Capture**. Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 60, Issue 10. 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04547>.

DZIEJARSKI, B.; SERAFIN, J.; ANDERSSON, K.; KRZYZYNSKA R. **CO₂ capture materials: a review of current trends and future challenges**. Materials Today Sustainability, Volume 24. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100483>.

GKOTSIS, P.; PELEKA, E.; ZOUBOULIS, A. **Membrane-Based Technologies for Post-Combustion CO₂ Capture from Flue Gases: Recent Progress in Commonly Employed Membrane Materials**. Membranes, Volume 13. 2023. <https://doi.org/10.3390/membranes13120898>.

HU, Q.; YANG, X.; HUANG, L.; LI, Y.; HAO, L.; PEI, Q.; PEI, X. **A critical review of breakthrough models with analytical solutions in a fixed-bed column.** Journal of Water Process Engineering, Volume 59. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105065>.

IMTIAZ A.; OTHMAN, M. H. D.; JILANI, A.; KHAN, I. U.; KAMALUDIN, R.; AYUB, M.; DUSTGEER, M. R.; SAMUEL, O.; IFTIKHAR, M.; **Carbon Capture With Inorganic Membranes.** Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. 2023. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-93940-9.00157-2>.

LOUGHRAN, R. P.; HURLEY, T.; GŁADYSIAK, A.; CHIDAMBARAM, A.; KHIVANTSEV, K.; WALTER, E. D.; GRAHAM, T. R.; REARDON, P. ; SZANYI, J.; FAST, D. B.; MILLER, Q. R. S.; PARK, A. A.; STYLIANOU, K. C. **CO₂ capture from wet flue gas using a water-stable and cost-effective metal-organic framework.** Cell Reports Physical Science 4, 101470 July 19, 2023.

MCLAUGHLIN, H.; LITTLEFIELD A. A. ; MENEFE, M. ; KINZER, A. ; HULL , T. ; SOVACOOOL , B. K. ; BAZILIAN, M. D. ; KIM, J. ; GRIFFITHS, S. **Carbon capture utilization and storage in review: Sociotechnical implications for a carbon reliant world.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 183. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113215>.

MORDOR INTELLIGENCE. **Carbon Capture and Storage Market Size & Share Analysis - Growth Trends & Forecasts (2024 - 2029).** Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/carbon-capture-and-storage-market>>. Acesso em: 26 abr. 2024.

MORDOR INTELLIGENCE. **Tamanho do mercado de ácido acético glacial e análise de ações – Tendências e previsões de crescimento (2024 – 2029).** Disponível em <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/glacial-acetic-acid-market>. Acesso em: 26 abr. 2024.

NGUYEN, T. S.; DOGAN, N. A.; LIM, H.; YAVUZ, C. T. **Amine Chemistry of Porous CO₂ Adsorbents.** Accounts of Chemical Research, Volume 56, Issue 19. 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00367>.

PEU, S. D.; DAS, A.; HOSSAIN, M. S.; AKANDA, M. A. M.; AKANDA, M. M. H.; RAHMAN, M.; MIAH, M. N.; DAS, B. K. ; ISLAM, A. R. M. T.; SALAH, M. M. **A Comprehensive Review on Recent Advancements in Absorption-Based Post Combustion**

Carbon Capture Technologies to Obtain a Sustainable Energy Sector with Clean Environment. Sustainability, Volume 15. 2023. <https://doi.org/10.3390/su15075827>.

RAGANATI, F.; MICCIO, F.; AMMENDOLA, P.; Adsorption of Carbon Dioxide for Post-combustion Capture: **A Review.** Energy Fuels, Volume 35, Issue 16. 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01618>.

RESET. **Carbono supera barreira de €100/t no mercado europeu, aberto nas regras puxa cotação e incentiva adoção de tecnologias verdes.** Disponível em <https://capitalreset.uol.com.br/carbono/creditos-de-carbono/carbono-supera-barreira-e100-t-no-mercado-europeu/>; Acesso em: 14 maio 2024.

RESTREPO-VALENCIA, S.; WALTER, A. **BECCS opportunities in Brazil: Comparison of pre and post-combustion capture in a typical sugarcane mill.** International Journal of Greenhouse Gas Control, Volume 124. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2023.103859>.

VALAPPIL, R. S. K.; GHASEM, N.; AL-MARZOUQI, M.; **Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 98. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.030>.

VITILLO, J. G.; ELISAMAN, M. D.; ARADÓTTIR, E. S. P.; PASSARINI, F.; WANG, T.; SHEEHAN S. W. **The role of carbon capture, utilization, and storage for economic pathways that limit global warming to below 1.5°C.** iScience, Volume 25, Issue 5. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104237>.

10.29327/2152495.8.27-1

