

REVISTA

IPT

Tecnologia
e inovação

21

ipt[®]
INSTITUTO DE
PESQUISAS
TECNOLÓGICAS

Dezembro/2022



FONTES DE CARBONO

Desenvolvimento de processos para reciclar CO₂

CUSTOS DE TUBULAÇÃO

Estimativa por meio de equações paramétricas

COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Controle das emissões de VOCs por oxidação

v. 6, n. 21, dez., 2022

REVISTA IPT | Tecnologia e Inovação

v.6, n.21, dezembro, 2022

Quadrimestral

Editores-chefes

Eduardo Luiz Machado

Andreia Longuinho da Silva

José Maria de Camargo Barros

Conselho Editorial

Eduardo Luiz Machado

Silas Derenzo

Assistentes Editoriais

Augusto Max Colin

Bruno D. Francisco da Silva

Ester Garcia Ferreira da Silva

Flavio Sergio Jorge de Freitas

Hamilton Lelis Ito

João Antonio Rodrigues Garcia

Luiz Silvano

Silvia Megumi Mizoguti Padovani

ISSN 2526-5830

Copyright© IPT. Todos os direitos reservados. Todos os textos, imagens, gráficos, e outros materiais são protegidos por direitos autorais e outros direitos de propriedade intelectual pertencentes ao IPT. A reprodução dos textos da Revista IPT somente será permitida para fins didáticos e de pesquisa, desde que com a citação deste material. Proibida a reprodução total ou parcial, com intuito de lucro direto ou indireto, por qualquer meio ou processo.

Créditos técnicos

DIAGRAMAÇÃO E ARTE:

Silvia Megumi Mizoguti Padovani

REVISÃO:

Eduardo Luiz Machado

José Maria de Camargo Barros

Capa

Título da foto - Organum Sibelium

Local da foto: Helsinque - Finlândia - detalhe do Monumento a Sibelius

Autor: Luciano Zanella Data 15-05-2018

Av. Prof. Almeida Prado, 532 - Cidade Universitária - Butantã
05508-901 - São Paulo - SP

ISSN 2526-5830

#21

Revista IPT:
Tecnologia
e inovação

ipt

SUMÁRIO

Artigos técnicos

p.06

CO₂ utilization: a brief review of main routes and the potential to Brazilian scenario industry

Autores: Vittor Rodrigues Santos Alves, Denis Correa Meyer

p.37

Análise de ciclo combinado gás-vapor empregando metano com comburente enriquecido com oxigênio.

Autores: Albério Belarmino de Araujo, Wagner Aldeia

p.75

Modelos paramétricos para estimativa de custos de tubulação no Brasil

Autores: Natalia Beretta Del Corona, Eduardo Luiz Machado

p.98

Determinação experimental de parâmetros cinéticos em reação catalítica de oxidação do etilbenzeno

Autores: Olyverson Lyra Porto, Wagner Aldeia

O MUNDO É UMA BOLA!



Eduardo Luiz Machado
Diretor Técnico em Ensino Tecnológico

Enquanto fechávamos esta que é a vigésima primeira edição da 'Revista IPT, Tecnologia e Inovação', estava em jogo no Catar a copa do mundo de futebol 2022. Muito talento e cada vez mais conhecimento científico e tecnológico entraram em campo para demonstrar, mais uma vez, que o mundo é uma bola.

Prevaleceu a ciência!

Assim, esta edição traz uma seleção de quatro artigos da melhor qualidade técnica. O pontapé inicial é do pesquisador Vittor Rodrigues Santos Alves do Laboratório de Bioenergia e Eficiência Energética na unidade de negócios Energia do IPT, com o artigo (em inglês) intitulado "CO₂ utilization: a brief review of main routes and the potential to Brazilian scenario industry". Nele autor discute captura, estocagem e aproveitamento do dióxido de carbono em diversas aplicações industriais e em diferentes níveis de aptidão tecnológica (TRL).

Toque de bola entre Albério Belarmino de Araújo, do Mestrado Profissional em Processos Industriais, e Wagner Aldeia, docente do Mestrado Profissional em Processos Industriais e pesquisador do Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas na unidade de negócios Bionanomanufatura do IPT. São autores de "Análise de ciclo combinado gás-vapor empregando metano com comburente enriquecido com oxigênio", onde discutem a variação da eficiência térmica que decorre dos efeitos sobre sistemas de geração de potência.

Lançamento em profundidade de "Modelos paramétricos para estimativa de custos de tubulação no Brasil" é feito por Natalia Beretta Del Corona, do Mestrado Profissional em Processos Industriais, e Eduardo Luiz Machado, docente do Mestrado Profissional em Processos Industriais e coordenador de Ensino Tecnológico do IPT. Os autores estimam custos de equipamentos, por meio de equações paramétricas, a partir de dados gerados para aquisição empresarial de aços carbono e inox.

Concluíram para a meta desta edição Olyverson Lyra Porto, do Mestrado Profissional em Processos Industriais, e Wagner Aldeia, docente do Mestrado Profissional em Processos Industriais e pesquisador do Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas na unidade de negócios Bionanomanufatura do IPT. O resultado final foi o artigo "Determinação experimental de parâmetros cinéticos em reação catalítica de oxidação do etilbenzeno". Nele os autores apresentam avaliação de parâmetros cinéticos da reação de oxidação catalítica do elemento químico, visando o controle das emissões de compostos orgânicos voláteis com menores custos e consumo energético.

Boa leitura!

CO₂ utilization: a brief review of main routes and the potential to Brazilian scenario industry

Vittor Rodrigues Santos Alves^{ab*}, Denis Correa Meyer^a

Abstract

Within the chemical and fuel production chains, four raw materials are basically used as a source of carbon: oil, natural gas, coal and biomass, the latter being a renewable source. But, taking into account the objective of reducing the effects caused by greenhouse gases (GHG), it is necessary to develop processes and technological concepts that aim to recycle carbon dioxide (CO₂) emitting mainly by large stationary sources. In addition to carbon capture and storage, the concept of "CO₂ utilization" makes room for recycling CO₂ avoiding its atmospheric emission and, in addition, a new carbon building block for chemicals and fuels. In this context, the Brazilian scenario stands out for industrial cases with high CO₂ purity emissions, such as the sugar-energy sector where new technologies for converting CO₂ into valuable chemicals can be tested. Thus, this review presents an overview of the main routes developed for the conversion of CO₂, ranging from those with low level of technological readiness (TRL) such as photochemistry and plasma catalysis to the most advanced ones such as thermocatalytic and biological conversion, polymerization and mineralization.

^a Laboratory of Bioenergy and Energy Efficiency, Institute for Technological Research of the State of São Paulo S.A - IPT, São Paulo-SP, Brazil.

^b Foundation of Support to the Institute for Technological Research-FIPT, São Paulo-SP, Brazil.

* E-mail: vittoralves@ipt.br

Keywords: CO₂ utilization, chemicals, fuel, renewables, CCU.

1 Introduction

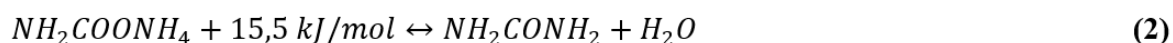
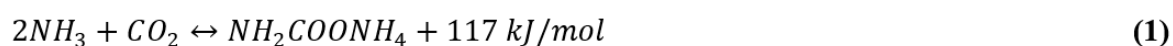
The reduction of greenhouse gases emissions is the main factor that must be taken into account in the design and development of the future processes that will be applied in the next decades. The industrial scenario has been collaborating with the goal of sustaining the increase in average global temperature up to 1.5 °C compared to the pre-industrial period (COP 26, Summary Report). According to SEEG data ("Greenhouse Gas Emissions Estimation System"), in 2020, in spite of Corona Virus pandemic situation, Brazil had increased its greenhouse gases emission in 9.5% against the world situation where had pointed out a reduction. Implementation of CCS (carbon capture and storage) technologies may be a practical and emerging alternative for much of the industrial sectors, but the most promising technologies are too expensive to implement and operate. The conversion of CO₂ into value-added products ("utilization") can significantly change the economic parameters of the CO₂ destination route instead of emitting the gas directly into the atmosphere (Zhu, 2019). This work shows a brief review of the main sectors in Brazil with the potential to capture CO₂ or obtain CO₂ streams with a high level of purity in the industrial sector, what are the most recent advances in the conversion of CO₂ into chemicals or fuels, and their respective level of technological development with potential application in the Brazilian scenario.

2 CO₂ emissions in Brazilian industry

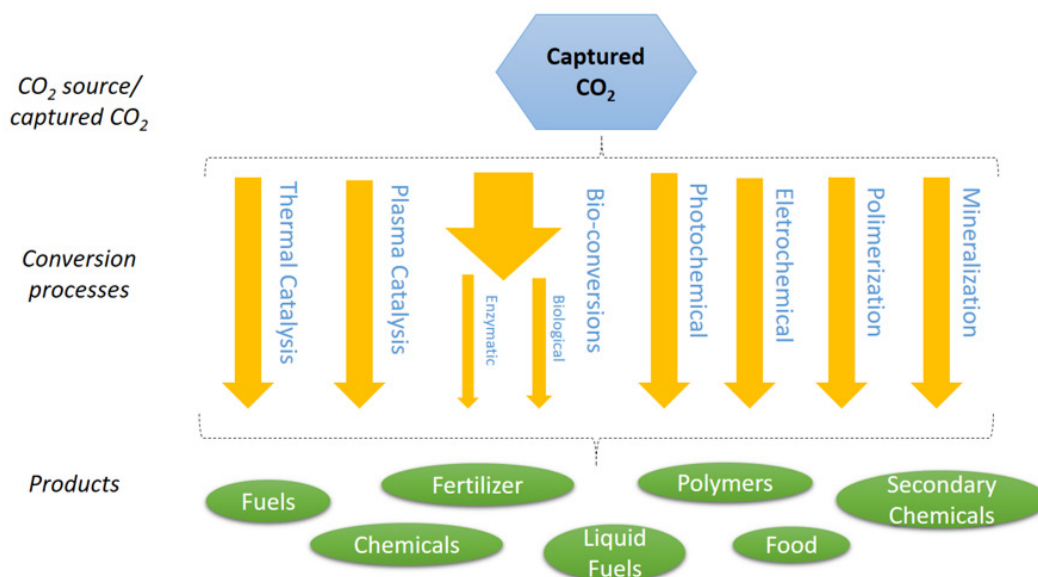
Some industrial sectors can emit streams of CO₂ with high purity. It is important because the separation of CO₂ of some process like power plants and combustion process can increase expressively the cost of capture of CO₂ process and consequently make the final product (chemical or biofuel) more expensive (House et al., 2011). Some of the most relevant industrial processes for emitting high-purity CO₂ streams are ethanol production by fermentation, hydrogen production, ammonia processing, ethylene oxide production, and natural gas processing and treatment (Bains et al., 2017). In 2021, Brazil achieved the highest production of natural gas of the country history, reaching the average annual production of 134 million m³/day (ANP, 2021). CO₂ concentrations in natural gas from pre-salt reservoirs range from 10 to 45% and after the treatment process to remove acid gases and CO₂, the CO₂ content must be removed to a maximum of 3% mol/mol according to the criteria of the ANP (*Agência Nacional do Petróleo*). The separation of CO₂ is usually an effort in oil plants, implying large separation costs (made in most cases by processes with membranes) and, after separation, it is reinjected. (Maleski; Ritter, 2021). Petrobras has already surpassed the mark of 4.5 million tons of separated and reinjected CO₂ (Almeida et al., 2017).

3 Status of CO₂ utilization and conversion routes

Worldwide, about 230 Mt of CO₂ are used, the main source of use being the production of urea, corresponding to about 130 Mt CO₂ per year, followed by the oil sector with a consumption of 70 to 80 MtCO₂ for enhanced oil recovery (EOR). Urea (CO(NH₂)₂) or carbamide is an important nitrogenous compound for the agricultural industry as a fertilizer. In recent years, the production of urea has been around 190 Mt/year, and around of 120 Mt of CO₂ was needed for this. However, in the Brazilian scenario, the production of this chemical is deficient, nearly 80% of the fertilizer used in Brazil is currently imported. (Pérez-Fortes, 2014) The commercial production of urea occurs through the Basaroff reactions, as shown in **Equation 1** and **Equation 2**.



This process takes place at temperatures around 185°C and pressure of 150 bar. According to key performance parameters, net use of CO₂ in urea production is 0.74 tonCO₂/tonurea and electricity is 0.023–0.16 MWh/tonurea (Jarvis; Samsatli, 2018). But one of the reagents for the Urea synthesis is ammonia (NH₃) which is produced from the reaction of N₂ and H₂. Hydrogen production is the bottleneck because it is normally produced from fossil sources (such as natural gas, petroleum derivatives, etc.), resulting in an increase in greenhouse gas emissions. The need to intensify the use and diversify the matrix of products generated from CO₂ recycling has meant that in the last decades a series of conversion routes have been developed for this and reached different levels of technological readiness (TRL). Of these technologies, catalytic synthesis to convert CO₂ into chemicals is the most advanced conversion route. Electrochemical and photochemical processes are less technologically mature, but due to the direct use of renewable sources, they can be more efficient in CO₂ reduction (Kapetaki; Barbosa, 2019). **Figure 1** shows a schematic drawing showing the main CO₂ conversion routes studied and applied at different scales.

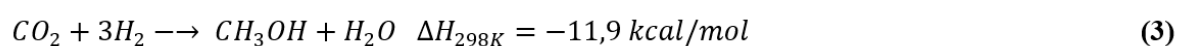
Figure 1 – General mapping of uses and products derived from CO₂

Source: Prepared by the authors

3.1 Thermal Catalyst

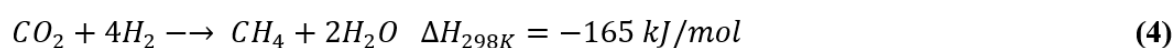
One of the ways to get around the cost and technology problems associated with the recovery of CO₂ is its conversion into fuels using ways such as catalytic routes. Process to convert "CO₂ into fuels" using thermal catalytic technologies has been explored as a potential solution. For example, conversion of CO₂ into methanol, methane and hydrocarbons fuels is already technically explored.

The catalytic conversion route of CO₂ to methanol is one of the most promising routes of recovery and use of CO₂ mainly because methanol (CH₃OH - MeOH) is an important molecule due to its wide applicability in the production of fuels and chemicals. In China, for example, the development of methanol platforms will play a crucial role in the development of clean coal technologies. (Xinbao et al., 2021). Methanol production occurs between a slightly exothermic reaction between CO₂ and H₂ as shown in Reaction 3.



One of the successful parameters of CO₂ hydrogenation is mainly in the characteristics of the catalyst used, its potential for selectivity, resistance to deactivation, promotion of activity and stability of active sites (Galadima, 2019). The catalyst most successful in direct conversion of CO₂ in to MeOH are Cu-based. Liu et al. (2016) analyzing the importance of MgO in the mixed support of Cu based using only TiO₂ as based suport (Cu/TiO₂), achieved MeOH yield's under 30% wt, but when putting a content of 5% wt of MgO in the support (CuO/MgO-TiO₂) the MeOH yield achieved 56% and selectivity above 85%. In fact, much of the research has shown that Cu-based catalysts exhibit high selectivity activity in the synthesis of CO₂ to MeOH. In addition, different promoters (ZrO₂, ZnO, and LaOx, etc.) have been evaluated to improve the activity of Cu-based catalysts. Despite the different promoters, a significant part of the studies points to ZnO as the best alternative for the dispersion and stabilization of Copper. Under the process conditions, the CO₂ to MeOH reaction is exothermic and therefore thermodynamically unfavorable at high temperatures, being carried out around 220-270 °C with some processes operating up to 600 °C as in the case of the CAMARE process of direct hydrogenation that uses Ga₂O₃ as a promoter of copper (Xinbao et al., 2021, Samiee, 2019). In terms of technological maturity, the production of methanol via CO₂ is indicated in TRL 6-7, the process having already reached, in some cases, commercial status. The economic values of the CO₂ to methanol route depend on the catalyst technology used (yields, stability and selectivity), the cost of obtaining H₂, methanol separation and electrical energy. In 2008, the Japanese company Mitsui Chemicals Inc installed a pilot plant to produce 1000 tons of methanol per year from CO₂ hydrogenation (Jarvis; Samsatli, 2018).

In 2012, The Carbon Recycling Internation (CRI) commissioned the first industrial-sized unit for the production of methanol from CO₂ hydrogenation, with a production capacity of 5 million liters per year (4000 ton/year). The process was based on conversion using a Cu and Zn based catalyst with the reactor operating at 250 °C and pressures up to 100 bar. This process was called ETL "Emissions to liquid" and the CO₂ feedstock was obtained from the capture of the flue gas nearby geothermal power plant (Harp, 2015; Zhu, 2019). Regarding the economic parameters, the production of methanol through direct hydrogenation of CO₂ has competitive values compared to the conventional route, which is obtained via syngas (~666 €/t compared to ~ 401 €/t for a conventional process) (Jarvis; Samsatli, 2018). In a context where CO₂ can already be obtained with high purity, another relevant synthesis is methanization (production of CH₄) from CO₂, which is extremely relevant, especially in the European scenario, which already has pipeline lines installed for operation with natural gas and about 50% of the natural gas consumed in Europe today is imported from Russia. The global reaction of hydrogenation of CO₂ to methane (**Equation 4**) is called the Sabatier synthesis.



The Sabatier synthesis presents stoichiometric conditions of $\text{CO}_2:\text{H}_2$ and temperature and pressure different from those of the synthesis of methanol from CO_2 , in addition to the desired catalytic properties. This process usually occurs using catalysts based on noble metals such as Ni, Rh or Ru and different supported oxides such as Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 and ZrO_2 in temperature ranges of 200 - 450°C (Müller et al., 2013; Galadima, 2019; Brooks, 2007). Ahn et al (2021) evaluated and simulated a PtG (power to gas) pilot process of CO_2 methanization in a sewage disposal plant in Korea. This pilot plant has the capacity to produce around 250 Nm^3/day of CH_4 produced from the hydrogenation of CO_2 . It was obtained from anaerobic digestion and H_2 from an electrolytic process respectively. The methanization reaction took place after preheating the CO_2+H_2 mixture (up to 250°C) and entering a fixed bed reactor with Ni-0.2Ce-0.1Zr catalyst cylindrical pellets with external diameter of 1.5 cm. The results indicated a stable methane production at this scale. The largest Power to gas plant in the world is located in Wertle, Germany. The Audi e-gas plant has the capacity to produce around 100 t/year of methane gas associated with the recycling of around 2800 t/ CO_2 . In this process, H_2 used is obtained through three alkaline electrolyzers, totaling about 6 MWe and with the CO_2 coming from a biodigestion and biogas production plant (Götz et al. 2016). KPI's indicate that Sabatier's synthesis has TRL in the range of 8-9 already with commercialization potential. The investment cost (CAPEX) in a methanization unit from CO_2 with hydrogen produced from renewable sources can be in the range 35.8–38.8 €M with a production rate of 311 m^3/h . Furthermore, the cost of producing hydrogen tends to be the major operating cost (Götz et al., 2016; Jarvis; Samsatli, 2018).

3.2 Plasma technologies

Plasma is defined as the fourth state of matter, whose temperature scale imposes the solid state on the lowest, followed by liquid, gases and then plasma. Plasma is technically a gas in an ionized state where electrons are turned off from the electronic layer, having as a parameter of plasma formation or its degree of ionization, that is, fully ionized or partially ionized, transforming the gas into an ion with positive charges (Snoeckx; Bogaerts, 2017). The first step in CO_2 conversion is the breaking of the strong carbon-oxygen C-O bond (783 kJ/mol) that makes the CO_2 molecule a highly stable molecule. In this sense, the plasma can accelerate the atomic separation mechanism of the C-O atoms bonds, providing the conditions for the dissociation process by exciting the electrons and increasing the vibration energy of the CO_2 until it reaches the breakage level, that is, overcoming the dissociation enthalpy (Çoskun; Prakash, 2015). Commonly, three types of plasma have been used aiming at the development of technologies for the conversion of CO_2 , as shown in **Table 1**.

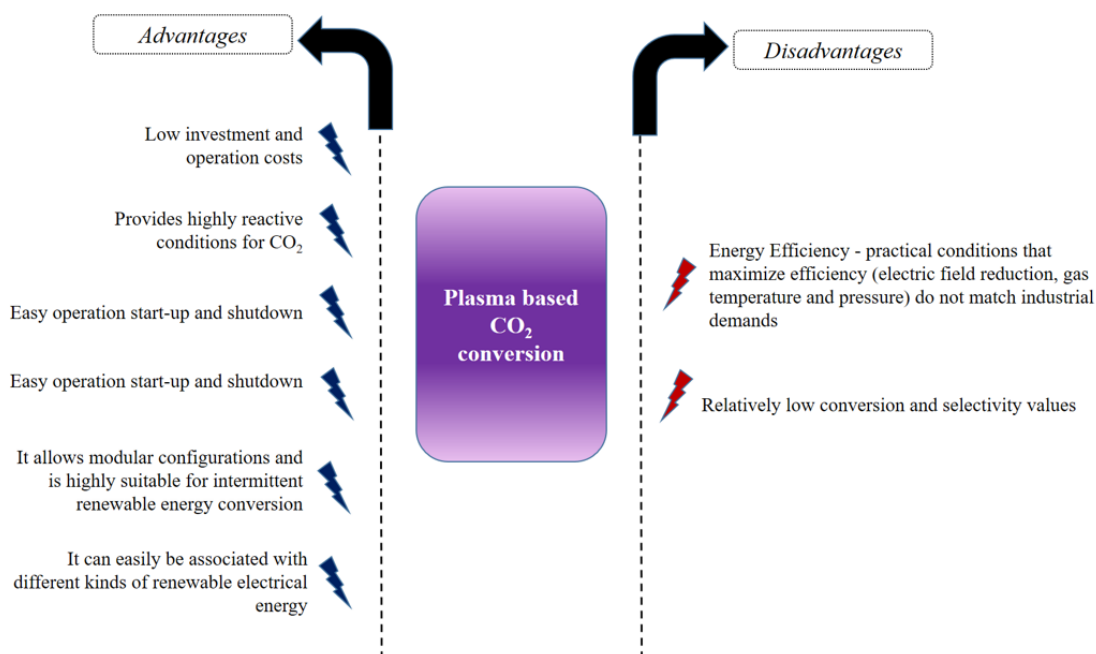
Table 1 – Plasma types commonly used for CO₂ conversion

| Kind of Plasma | Electron densities, cm ⁻³ | Electron temperature, eV ^a | Gas temperature (neutral), K | Pressure, Pa | Type of discharge ^b |
|----------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Cold Plasma | ≤10 ¹¹ | ~ 2 | ~ 300 - 400 | ≤100-105 | GD or DBD |
| Warm Plasma | 10 ¹¹ -10 ¹² | 1-2 | ~ 1500 - 3000 | ~10 ³ - 10 ⁵ | GA, MW or RF |
| Thermal Plasma | ≥ 10 ¹³ | 1-2 | ≥ 4000 | ≤10 ⁵ | ARC, MW or RF |

^a: 1eV = 11.605 K. ^b: GD: glow discharge; DBD: dielectric barrier discharge; GA: gliding arc; MW: microwave discharge; RF: radio frequency discharge; ARC: alternating-current or direct-current arc discharge

Source: adapted from Yin et al., 2021

In the operation with thermal plasma, the analogies with the macroscopic thermochemical processes are acceptable because the temperature of the electrons is very close to the vibrational and gas temperatures, and it can be assumed that the thermodynamic equilibrium has been reached. Cold plasma (or non-thermal plasma) has a significant gradient between the electron temperature and the gas temperature, the latter of which can almost be assumed to be room temperature. Whereas warm plasmas are a form transitional phase between non thermal and thermal plasma system showing characteristic of a non-equilibrium system where the vibration temperature remains above the gas temperatures (Gutsol et al. 2011; Çoskun, 2015). Non-thermal plasma has been regarded as the most promising plasma technology for CO₂ conversion. In non-thermal plasma, reactions are driven mainly by the action of energetic excitation of electrons and of the reactive species generated and not specifically by the action of heat, that causes reactions that are unfavorable from the point of view of thermodynamic equilibrium to occur under ambient conditions (Li et al., 2021; Ashford; Tu, 2017). **Figure 2** shows some advantages and disadvantages of using plasma in the dissociation of CO₂ in order to generate other products.

Figure 2 – Advantages and disadvantages of CO₂ plasma conversion

Source: prepared by the authors

In addition to the reported disadvantages, such as low energy efficiency and little selectivity in the products generated, the technologies that emerged to evaluate the direct conversion of CO₂ with plasma are complex and difficult to master. A parallel route that emerged in order to sustain the advantages of plasma reactors was the use of solid nanostructured catalysts to overcome these challenges (Bogaerts; Centi, 2020). In plasma catalysis for the conversion of CO₂ there are a number of synergistic effects that must be taken into account considering the interaction of plasma on the solid catalyst and catalyst on the generated plasma as shown in **Table 2** (Snoeckx; Bogaerts, 2017).

Table 2 – Relation between catalyst and plasma in plasma-assisted catalytic processes

| Plasma effects on the catalyst | Catalyst effects on plasma |
|---|--|
| Reduction of the activation barrier | Formation of microdischarges within the pores of the catalyst leading to different characteristics in relation to the bulk |
| Change in physicochemical properties (change in catalyst oxidation state, reduction in coke formation, improvement in adsorption performance, etc.) | Improving the properties of the electric field |
| Changing reaction surface properties | Change in the type of discharge due to the presence of surfaces with insulating properties |
| Formation of points with overheating attributed to the formation of the various microdischarges | Species concentration in the plasma due to the residence time of the species adsorbed on the catalyst |
| Activation by photon irradiation | |

Source: prepared by the authors

A series of parameters associated with the type of discharge used, temperature, pressure and reactor configuration can affect the performance of plasma-catalytic systems. Li et al. (2021) evaluated the capture and conversion of CO₂ and a DBD (dielectric barrier discharge) plasma reactor packed with hydrotalcite as an adsorbent to obtain CO for the generation of syngas and its respective conversion into liquid fuels. The conversion of the reaction had a peak at the beginning of the process and showed a decrease over time, presenting an average value of 41.14%. The data also indicated that this can be a sustainable solution for the "Power to gas/liquid" cases, integrating thermoelectric plants, for example, the generation of plasma and electrolytic processes for the production of CO and H₂ respectively. Also aiming to observe the use of plasma-assisted catalysts in the hydrogenation of CO₂ into MeOH, Chen et al (2018) tested the Pt/ γ -Al₂O₃ and Cu/ γ -Al₂O₃ performance in a DBD plasma reactor at 30 °C and 1 atm. The Cu-based catalyst showed the best results with a yield of 11.3% in MeOH and a selectivity of 53.7%. Although the reaction parameters are relatively low, the authors point out that this can be an alternative for converting CO₂ into MeOH with low processing, avoiding high demands on temperature and pressure, as in thermal catalysis routes. Yao et al. (2020) evaluated the conversion of mixtures of CO₂ and steam to CO + hydrogen. It was found that the presence of H₂O inhibits the conversion of CO₂ to CO. In the presence of spherical NiO catalysts and with non-thermal plasma it reached CO₂ conversion values of 30.2% and CO yield of 28.9% in addition to 1022 mg/L of H₂ in the output composition. Plasma catalysis technology appears as an innovative and differentiated field of technologies aimed at the conversion, recovery and recycling of CO₂. However, the process efficiency values are still the bottlenecks for its commercialization. Thus, in order to make plasma technology more competitive with other routes developed for the reuse of CO₂, its advantages such as the flexibility to adapt to different and intermittent electrical sources and reactivity in ambient conditions should be further explored, such as the development of new catalytic structures that improve the parameters of selectivity and yields into CO and MeOH (Liu et al., 2019).

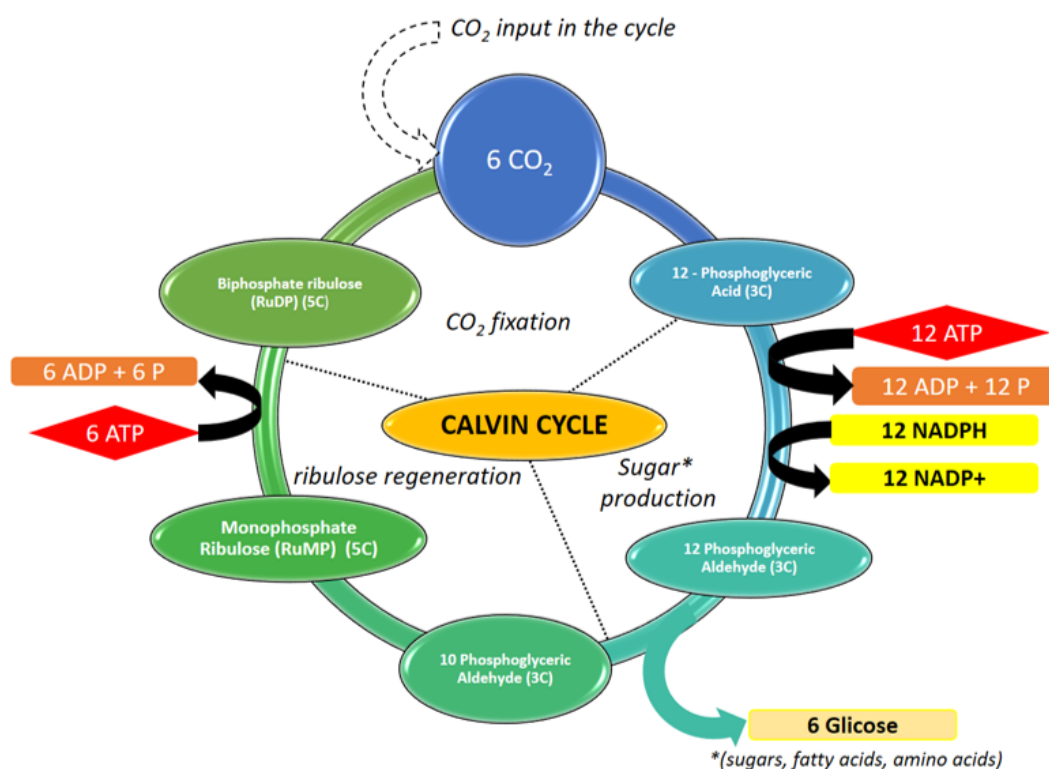
3.3 Bioprocess

Another possible route of CO₂ recovery is using bioprocess technologies where the conversion is done through a biological agent, either a microorganism or an enzyme (non-photosynthetic conversion). Furthermore, the potential of using algae (photosynthetic conversion) as a source of biofixation also stands out as it provides a form of direct sequestration and production of algal biomass as an intermediary for the production of other forms of biofuel. Biometabolic fixation of CO₂ can be done by six routes, which include (Shi et al., 2015):

- calvin cycle;
- citric acid reductive cycle;
- acetyl-CoA reductive pathway;
- 3-hydroxypropionate cycle;
- 3-hydroxypropionate/4-hydroxybutyrate cycle; and
- dicarboxylate/4-hydroxybutyrate cycle.

Of these, the Calvin cycle (**Figure 3**) is the most important on Earth because it is used by organisms (such as algae, plants, cyanobacteria and other anaerobic and facultative anaerobes) to fix and convert CO₂ in the carbon cycle of cells.

Figure 3 – Calvin cycle – steps and carbon balance



Source: prepared by the authors

Regarding the conversion of CO₂ using enzymatic catalysis, some research has analyzed the potential of using single enzymes or multi-enzymatic reactions in the sequestration and use of CO₂. Shi et. al. (2015) observed a set of reactions by two main sets of enzymes: the oxidoreductases and the lyases. In the set of oxidoreductases enzymes, he observed the enzymatic aspects of the conversion of CO₂ into formate and methane by the action of dehydrogenase and into methane by the nitrogenase. In relation to the lyases the two highlighted syntheses were the conversion of CO₂ into biodegradable chemicals by the action of decarboxylases and bicarbonate (or minerals) by carbonic anhydrase (CA). The combined use of the CA enzyme in the CO₂ sequestration process associated with the formation of salts gained prominence in other studies where it presents a detailed description of the use of CA from thermophilic microorganisms as a biocatalyst in the process of CO₂ absorption from combustion sources (CO₂ Solution - Quebec, Canada) (Savile, 2011). However, the enzymatic conversion still needs optimization and improvements in the routes, use of appropriate techniques for immobilization and recycling of enzymes, the use of alternative cofactors to the most frequent ionic cofactors of enzymatic reactions (NADH and NADPH) for the use to be effectively extended in the industrial scales such that most technological advances in enzymatic conversion of CO₂ are still located in TRL's 3 (Chauvy; De Weireld, 2020, Shi et al., 2015).

Another possibility associated with the conversion of CO₂ through bioprocesses is the use of microalgae. The use of microalgae enables the concept of sequestering and converting CO₂ in a single stage through biofixation of CO₂ in algae that are considered the raw material for the production of third-generation biofuels (Silva, 2019). Despite the large-scale cultivation of microalgae being relatively complex and relatively expensive, this can be one of the viable options for the anthropogenic conversion of CO₂ and enable the generation of algal biomass that is the raw material for a series of chemical products with high added value (fuels, protein-rich food, medicines, animal feed etc) making this route highly attractive (Anguselvi, 2019). Some species of microalgae such as Chlorella have shown promising results in the biofixation of CO₂ from flue gases. The data has been promising to the point of indicating that not only the removal of CO₂ is possible, but cultures of this algae have also been beneficial for the removal of NO_x (nitrogen oxides) and SO₂ (sulphur dioxide) in the flue gases, in addition to that the presence of CO, in the order of mg/L, does not harm the growth of this algae. Research has indicated that with Chlorella yield data, 4.4 kg of CO₂ are needed to produce about 1.0 kg of dry biomass, in other words, photobioreactors with the appropriate algal cultures can be an attractive route for the decarbonization and partial cleaning of combustion gases, reducing costs for the implementation of this route. However, data indicate that the installation of algal photobioreactors in series with high capacity power plants would require extremely high implementation areas (Iglina, 2022; Doucha, 2005).

Non-photosynthetic biological CO₂ conversion such as aerobic or anaerobic fixation pathways has been used for the conversion of CO₂ into products such as formic acid, ethanol and methanol (Roger et al., 2018; Erşan; Park, 2020). Acetogenic fermentation, cultures with E. coli, mixotrophic fermentation and microbial electrosynthesis, for example, are pointed out as promising routes for the production of value-added alcohols and acids, but both metabolic engineering and process engineering challenges still need to be overcome in this route (Gonzales et al., 2019, Erşan; Park, 2020; Modestra

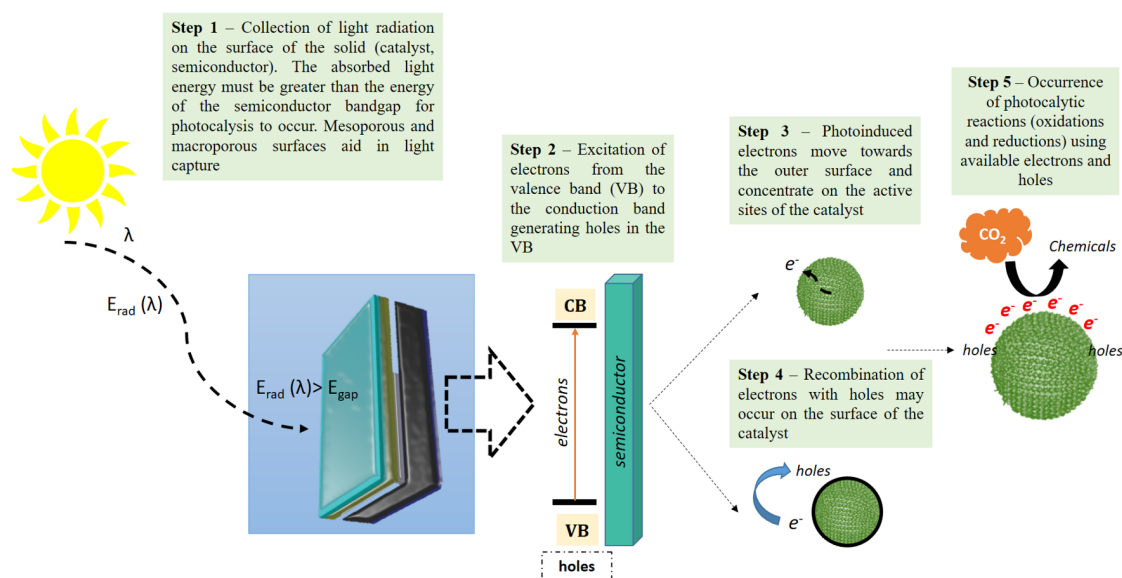
et al., 2020). However, the most prominent biochemical process is the gaseous fermentation of the $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ mixture for the production of ethanol. LanzaTech has developed a demonstration scale fermentation process using a specific acetogenic bacterium for the production of alcohols (ethanol and 2,3-butanediol) with high yields with the potential to produce other chemicals such as acetone and isopropyl alcohol with selectivity values of up to 90% of these molecules. It is noteworthy that the sources of raw materials for this route can be diversified and mixed as flue gases, biomass gasification gas and urban solid waste. In addition, studies on the life cycle analysis of this process indicate negative values for the carbon footprints along this route. (Dubois, 2021, Zhu, 2019, Liew, 2022).

As a notable example of the larger-scale technology of CO_2 bioconversion was the first off-gas to bioethanol conversion plant resulting from the partnership between Indian Oil Corporation and LanzaTech for the production of 4000 m^3 per year of ethanol from off-gas from a refinery. In this process, the carbon balance indicates that about 50% of the carbon present in ethanol comes from CO_2 . In addition, the use of CO_2 in the production of alcohols can be directly associated with the production of other fuels such as SAF (sustainable aviation fuel) using technologies of the same nature, such as the LanzaJet project (Zhu, 2019; Teixeira et al., 2018; LanzaTech, 2022). Finally, biological processes have a wide range of sub-routes for CO_2 reuse. Although some processes have shown to be highly promising with application even in the pre-commercial stage involving gas fermentation, most of the technologies under development for this route are found in TRL close to 4 (Roh et al., 2020).

3.4 Photochemical

In the recovery and recycling of CO_2 into higher value products or intermediates, there is a class of reactions that convert carbon dioxide through its reduction, which can generate a chain of products such as CO , MeOH , CH_4 , among others. These reduction reactions, however, consume considerable amounts of energy that can be supplied by a thermal, electrical source or via irradiation/photons (Alper; Orhan, 2017). When the latter is the main energy matrix of the CO_2 conversion process, the process is said to be photochemical in nature. Fundamentally, a photocatalytic conversion process takes place in a vessel called a photoreactor where, in addition to the conversion with photochemical kinetics, heat and mass transfers and momentum in the design must also be taken into account radiation transfer via photons. **Figure 4** shows a summary of the steps involved in a heterogeneous photochemical conversion (Khan; Tahir, 2019).

Figure 4 – Step by step of a heterogeneous photocatalytic reaction



Source: prepared by the authors

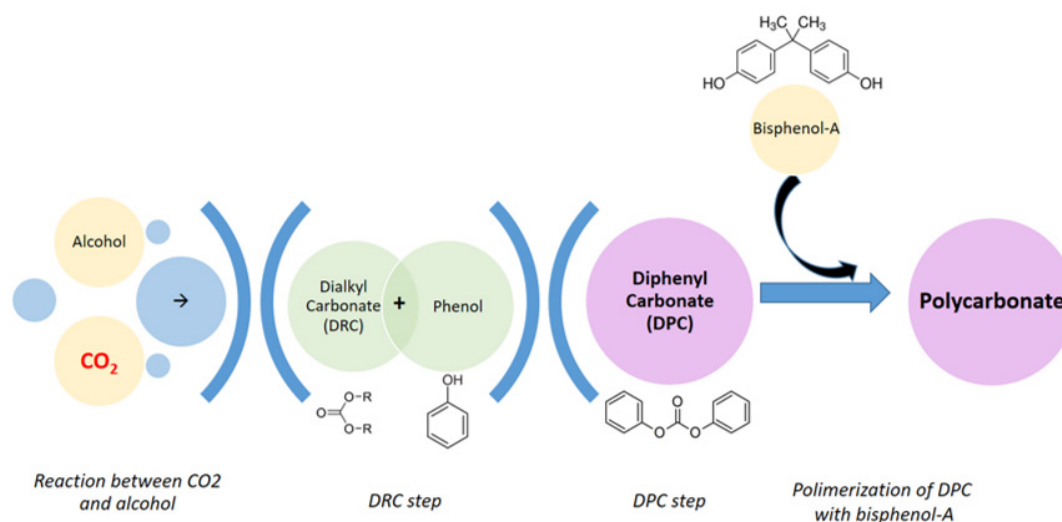
Recently, studies on the photocatalytic reduction of CO_2 on semiconductors have been widely studied in the hope of improving the energy efficiency values that prevent the scaling up of this route. TiO_2 is the most studied photoactive material and technological efforts have focused on narrowing the band gap (~ 3 eV). Other semiconductor oxides such as Cu_2O and CuO have received more attention in this regard because they have a lower bandgap (~ 2.0 eV) that allows the use of these materials. The design of a hybrid system using photovoltaic cells associated with photoelectrochemical cells has shown promising results as it allows separating the light absorption system and the reduction/oxidation reaction into two subsystems and allowing their optimization separately. In addition, it allows breaking some restrictions in the choice of cell materials while maintaining high values of energy conversion efficiency of solar energy into fuel without the use of precious metals (Kim; Kwon, 2019). Despite presenting a relative ease of adapting renewable energy sources in its process, the photochemical routes of CO_2 reduction to higher value chemicals are still situated in various scales of technological maturity, presenting TRL's of 3-4. (Kapetaki; Miranda Barbosa, 2019; Jarvis; Samsatli, 2018).

3.5 Polimerization

Carbon dioxide can be seen as an extensive carbon source for the synthesis of polymers or intermediates used in the synthesis of polymers. The use of CO_2 as a raw material for the synthesis of polymers such as polycarbonates, which can have a series of applications such as composites, biomedical materials, adhesives, among others, has already been industrially demonstrated in such a way that the synthesis of polymers using CO_2 as raw material has a radical environmental advantage over the usual synthesis of polymers from fossil sources (Ballamine et al., 2022). There are two approaches to using CO_2 as a raw material for polymer synthesis. The first is called the direct approach, in which carbon dioxide is used directly as a carbon source for the formation of polymers. The second is the so-called indirect approach, in which carbon dioxide is used to form monomers from which polymeric synthesis can be carried out (Langanke, 2015). The Japanese company Asahi Kasei Corporation has developed an industrial process for the synthesis of polycarbonate from CO_2 without the traditional use of the toxic agent phosgene (COCl_2), which is obtained from the chlorination of carbon monoxide, resulting from the partial oxidation of fossil coke. In this developed process, the raw materials involved are ethylene oxide (EO), CO_2 , which is a by-product obtained directly from the EO production process, and bisphenol, which react in four reaction steps using high selectivity catalysts and separation processes, such as reactive distillation. As a result, two important products are produced, monoethylene glycol and polycarbonate (Fukuoka, 2007, Zhu, 2019).

More recently, Asahi published the test results in a demonstration unit, with a capacity of up to 100 ton/year of polycarbonate, with continuous operation of the DCR process (dialkyl carbonate process). This process, as indicated in **Figure 5**, takes place in two stages where, in the first stage, a specific catalyst is used to react the CO_2 with an alcohol and obtain the DRC. In the next stage, the DRC reacts with the phenol to obtain the diphenyl carbonate (DPC). Finally, in the final step, DPC reacts with bisphenol-A to obtain polycarbonate. In addition to the operational stability of the process observed from the demonstration test, the data indicated effective use of CO_2 reduced emissions and energy consumption compared to the traditional polycarbonate process with the use of bispheno.

Figure 5 – DRC process to synthesis of Diphenyl Carbonate by Asahi Kasei



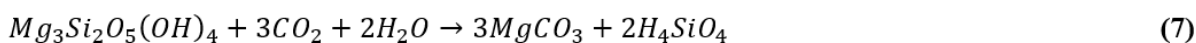
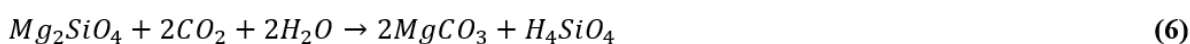
Source: prepared by the authors

The DRC process is a clear example of the indirect approach of using CO₂ for downstream polymer synthesis. As an example of direct synthesis, there is a pilot plant for the production of polyether carbonate polyols built in Bayer in Leverkusen, which is one of the raw materials for the production of polyurethanes, which is a plastic with high elasticity and wide application in the market. The reaction between CO₂ and epoxide is highly complex, mainly due to its high exothermicity, where the catalytic reactor design must provide adequate heat removal from the system to ensure selectivity and adequate conversion on double metal cyanide catalysts (Langanke, 2015, Langanke et al., 2014)

Thus, despite the need for specific advances in relation to the synthesis processes, the copolymerization route for the use of CO₂, both by the direct and indirect approach, despite the indirect route presenting greater flexibility of use, there are indications, in relation to the assessment of the carbon cycle, where there may be a limitation on how much carbon present in the final product comes from the CO₂ fed in the route. Finally, the use via copolymerization of CO₂ is one of the most advanced routes to use CO₂ on a large scale, in parallel with other processes using hydrogenation and electrochemical reduction (Langanke, 2015; Costa et al., 2021).

3.5 Mineralization

The use of CO₂ in mineralization processes consists of chemically storing CO₂ in solid form through its interaction with minerals, such as silicates and aggregates used in the cement sector. The development of CO₂ recycling technologies for this sector is highly strategic, as they are responsible for about 7% of CO₂ emissions of an anthropogenic nature (Strunge et al., 2022). Chemically, the mineralization process is based on exothermic reactions where CO₂ reacts with silicates bound to alkali metals or alkaline earth metals, producing carbonates and silica, as shown in **Equations 5 to 7** (Sanna et al., 2014).



With favorable thermodynamics, the carbonates derived from these mineralization reactions are stable and can be considered important products with "stored" CO₂ in their structure. China has been a reference country in CO₂ mineralization demonstration projects, but instead of using natural sources of alkaline ores such as olivine, basalt, wollastonite and serpentine, the projects have aimed to use industrial solid waste as raw material for mining reactions and use of CO₂, such as, coal fly ash, steel slag, phosphogypsum, blast furnace slag, carbide slag, chromic slag, etc. Assessed at TRL 6, China conducts a series of pilot-scale projects considering the mineralization reaction, mainly through the use of fly ash coal and phosphogypsum generating products such as CaCO₃, concrete brick and (NH₄)₂SO₄ (Meng et al., 2021). Some mixed finance projects have been done using mining reactions around the world. In **Table 3** some of the most relevant are listed.

Table 3 – Example of CO₂ based mineralization process

| Cooperative Units/ Companies | CO ₂ features | Raw Material | Products | References |
|---|--------------------------|---|---|-------------------------------|
| Carbon8 Systems (UK) | CO ₂ liquid | Cement dusts, steel slags, oil-shale ash, incinerator ash or paper ash and contaminated soils | rounded aggregates | (Gunning, 2014) |
| Carbon Upcycling process (UCLA - University of California, Los Angeles,) | Flue gas of power Plants | Calcium hydroxide (Ca(OH) ₂) | "CO ₂ NCRETE" | (Akmal, 2018) |
| Carbstone Innovation NV | CO ₂ liquid | Steel slag | concrete, bricks | Carbstone Innovation NV, 2022 |
| Sinochem Fuling Chongqing Chemical Industry Co., Ltd. and Chinese Academy of Sciences | Ammonia synthesis plant | Phosphogypsum | CaCO ₃ , (NH ₄) ₂ SO ₄ | Meng, 2021 |

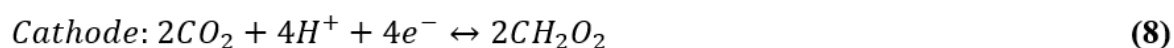
Source: prepared by the authors

Research points to two major potential benefits of the mineralization route, the first that it can be viewed as a chemical storage of CO₂ and, secondly, capable of generating products with potential use of increment and/or replacement of cement and aggregate. Current data show that photoprint carbon reduction can reach from 0.4 Gt CO₂ to 1.5 Gt CO₂ per year, globally, through the capture, mineralization and use of the products generated in this route (Ostovari et al., 2020). Mineralization is one of the most promising emerging technologies for large-scale use of CO₂. CO₂ mineralization curing (CMC) was tested on a large scale in Jiaozuo city in China with consumption of 10,000 ton/year. This process was carried out to replace the autoclaved curing process aimed at recycling CO₂ in the production of concrete. During this process, CO₂ diffuses through the microporous structure of the concrete, where it reacts, carbonating the calcium and silicon structure, forming microcrystals of CaCO₃, significantly improving the properties of the cured concrete, such as increasing its density. This process is mainly controlled by the diffusion of CO₂ and its partial pressure in the system and, as these reactions are exothermic, the slight increase in temperature that occurs in the cameras improves the kinetics of these reactions in addition to causing a heat exhaustion in the system. In this plant, CO₂ conversion values of the order of 98% were recorded. In addition, the data from the life cycle analysis show that in relation to the traditional autoclaved curing process, the CMC promotes a reduction in emissions of 182 kg CO₂EQ/m³ product, equivalent to a 65% reduction in CO₂ emissions effectively sequestered in concrete (Wang et al., 2022). However, positive investments in CO₂ mineralization are possible under two essential conditions. Firstly, the binding of CO₂ in minerals must be suitable for obtaining emission credit certificates and, in addition, the products generated must be suitable for use in combination with cement in the construction industry, such as use in

buildings, houses, bridges beyond the marketing of products generated through the mineralization of CO₂ etc. (Strunge et al., 2022). The link between the industrial routes of CO₂ use associated with the civil production sector is of intense commercial attractiveness, as this sector is responsible for about 1/3 of the greenhouse gas emissions emitted by humanity (Fortunato, 2019). Finally, in industrial terms, technologies involving the use of CO₂ for mineral carbonation and construction materials have already reached a high level of technological readiness, with some cases, such as concrete curing, already identified as TRL 8, that is, final level of engineering.

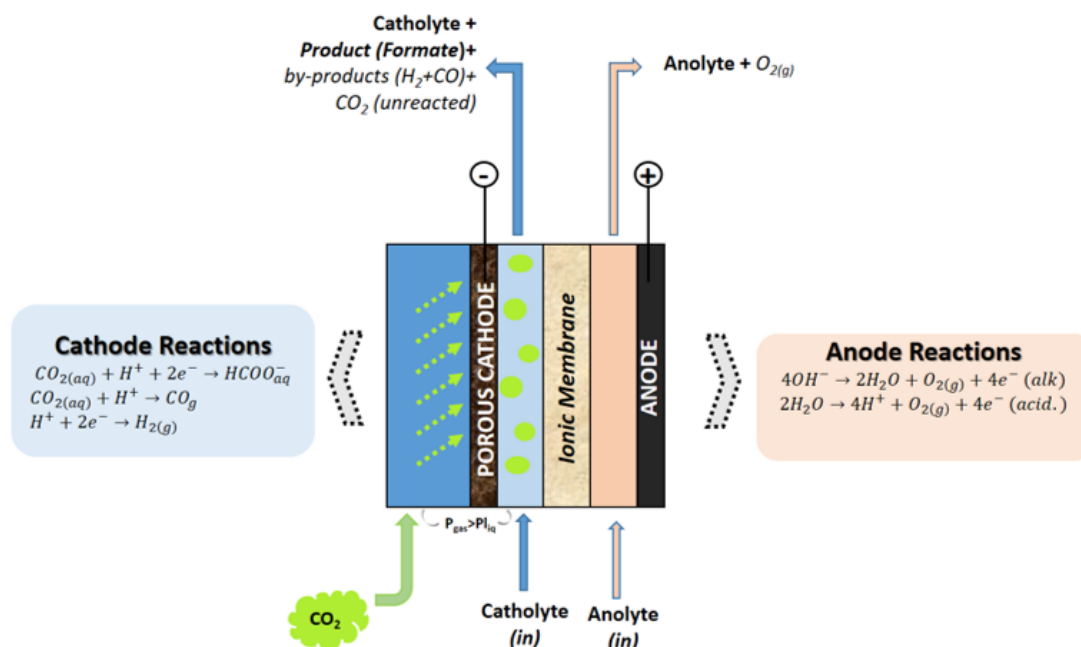
3.6 Electrochemical

The electrochemical processes for using CO₂ are based on the fundamental method of this process, where the electrons discharged on the surface of the electrodes lead to oxidation-reduction reactions on their surface, leading to the electrochemical reduction of CO₂ in a diverse range of products within which: methanol, synthesis gas, ethylene, formic acid, etc. (Adamu et al. 2020). Production of formic acid through electro-reduction of CO₂ is possible. Formic acid (CH₂O₂) has a number of applications, ranging from a chemical raw material, application in industry and even as a fuel. CO₂ reduction (**Equation 8**) occurs at the cathode while water oxidation (**Equation 9**) occurs at the anode, with electron exchange, H⁺ migration and O₂ evolution in the system (Jarvis and Samsatli, 2018).



From a thermodynamic point of view, the water oxidation reaction occurs at a potential of 1.23 V, while CO₂ reduction occurs at a potential close to zero, which significantly hinders the reduction half-reaction, which makes the development of the elements involved in electrochemical reaction engineering indispensable, such as electrode technologies, membranes, improvements in mass transfers in the system and electrolytes (Lu; Jiao, 2016; Jarvis; Samsatli, 2018). The ECFORM Process, created by Norwegian company DNV GL, was developed for the production of formic acid and formate salts. The principle of this technology was based on the development of a pressurized gas-liquid-solid cell where the performance of different Sn-based electrocatalysts for CO₂ reduction and formate salt formation was evaluated, as illustrated in Figure 6. Faradaic efficiency data (up to 70%) and CO₂ balance in this system indicate that for every ton of CO₂, just over 1 ton of formic acid/formate can be produced. This technology has already been tested and proven on a pilot scale, proving the scaling potential of this technology, however, it is still necessary to overcome technological barriers, such as the reduction in the consumption of chemicals and energy in the activation of the catalysts, as well as the market, such as competition with the consumption of fossils (Rode et al., 2016, Agarwal et al., 2011).

Figure 6 – Electrochemical Reduction of CO₂ to Formic Acid (ECFORM Process)



Source: adapted from Rode, 2016

Electrochemical reduction of CO₂ could also be a possible route to the production of other valuable chemicals and fuels such as methanol, natural gas and hydrocarbons. In China, for example, 3 routes are applied to convert and recycle CO₂ into methanol, as shown in **Table 4** (Li, 2022).

Table 4 – Electrochemical pathways for converting CO₂ to methanol

| Route designation | Route model reaction | Basic description |
|---|--|---|
| CO ₂ hydrogenation | 1st step: H ₂ O → H ₂ + 0.5O ₂ 2nd step: CO ₂ + 3H ₂ → CH ₃ OH + H ₂ O | Water electrolysis is already a commercial technology (AEC fuel cells, for example). The 2nd step is as described in 3.1 topic. |
| Electrochemical Reduction | CO ₂ + 2H ₂ O → CH ₃ OH + 1.5O ₂ | Still under laboratory development (low TRL). Electrochemical process parameters such as electrolyser selectivity, electrolyte type and faradaic efficiency still need to be optimized. |
| Co-electrolysis (CO ₂ +H ₂ O) | 1st step: CO ₂ + H ₂ O → CO + H ₂ + O ₂ 2nd step: CO + 2H ₂ → CH ₃ OH | The bottleneck is the development of the 1st step (simultaneous electrolysis of water and CO ₂) where pilot and demonstration prototypes showed good results. The 2nd step "syngas to methanol" has been applied for decades in the industry. |

Source: prepared by the authors

A major project in the electrochemical conversion of CO₂ to methanol was jointly developed and commissioned by Carbon Energy Technology (Beijing) Co., Ltd., Inner Mongolia Yitai Chemical Co., Ltd., Tianjin University and Zhongke Synthetic Oil Engineering Co., Ltd. The process is based on the co-electrolysis of CO₂ and H₂O at low temperature using an electro-catalyst with high selectivity to reduce CO₂ and a 3D electrode with high permeability. The project uses CO₂ from the capture of a coal processing unit. The test started in 2020 operated steadily for more than 1900 h meeting the researchers design expectations. This plant can process up to 30 ton/year of CO₂ and produce more than 45 kNm³ of syngas, with a molar ratio of 0.52:1 (CO:H₂) in addition to generating as a by-product about 22.5 Nm³ of oxygen (Sohu, 2022; Li, 2022). The production of natural synthetic gas from CO₂ is also a prospect of high technical and environmental potential, for example, for the European scenario until 2030, where the substitution of fossil natural gas for synthetic natural gas can lead to a reduction of 1 kg of emission CO₂/kg SNG. In this context, CO₂ electro-reduction can reach prices of 0,143 €/kg SNG through the development of the process called Power to Synthetic Natural Gas (PtSNG). Some technological challenges need to be solved on this route, for example (Gonzales, 2022):

- a) elevation of the partial current density of CH₄ to values of the order of 800 – 1000 mA/cm²;
- b) energy efficiencies greater than 60%; and
- c) recovery of by-products such as O₂, association of the production of other chemicals (such as biomass gasification).

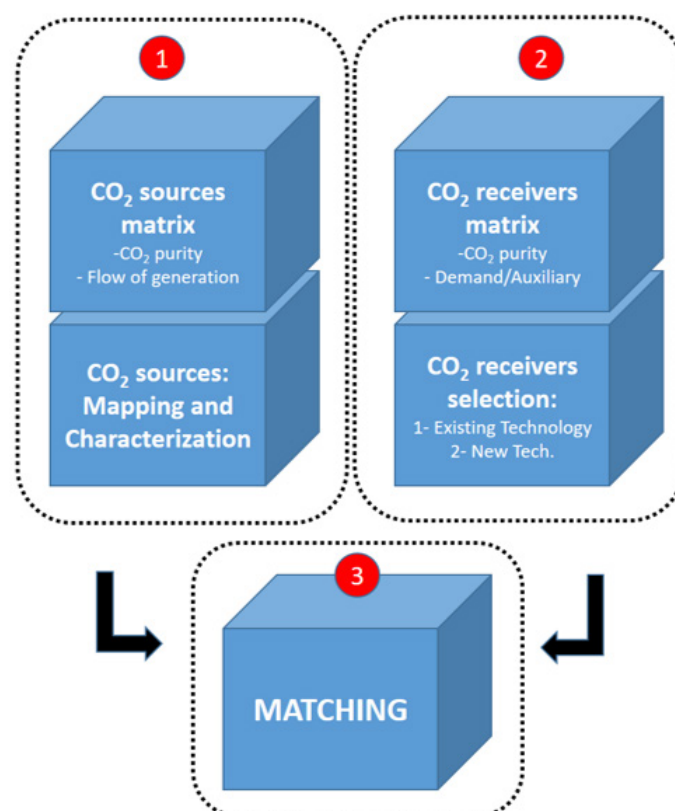
Some companies, mainly in Germany, have already applied in medium scales the capture of CO₂ and its conversion into CH₄ using mainly alkaline water electrolysis and the hydrogenation of CO₂ to produce CH₄. The two most prominent cases were the project carried out by the German ETOPAS to upgrade biogas. The 250 kW pilot plants produced hydrogen by associating photovoltaic cells with alkaline water electrolysis. The generated hydrogen reacts with raw biogas produced in an agricultural biogas plant without separation, enriching the methane contents of the natural gas significantly. A very similar process is the plant installed at Audi e-Gas in Wetle, Germany. This plant, however, has a greater capacity with 3 alkaline electrolyzers of 2 MW capacity and this process showed an efficiency of around 54%, producing an SNG whose content energy is 13.85 kWh/kg. The annual production of about 1000 t allowed the consumption and recycling of about 2800 t/CO₂ (Bailera, 2017; Benjaminsson, 2013; Bard et al., 2012). Finally, electrochemical CO₂ reduction is an emerging technology with great potential for implementation, mainly because it is flexible and generates value-added chemicals and fuel such as methanol, CH₄, formic acid, etc.

4. Conclusions and aspects of the CO₂ utilization in Brazil industry

This work addressed different technological routes for using and converting CO₂ into products of interest to society in order to ensure carbon recycling, preventing massive emission of greenhouse gases.

Among the processes addressed, plasma and photochemical CO₂ conversions still have a low TRL, between 2-4, and for their large-scale application a series of technical challenges need to be overcome. At the other extreme, routes that involve thermo-catalytic and biological conversions, polymerizations and mineralizations already have great relevance in the European and Chinese scenario, already with a high degree of technological maturity, for the production of CO₂-based materials and chemicals such as methanol, SNG, urea, concrete curing, salicylic acid, polycarbonates, among others (Chauvy; De Weireld, 2020; Meng et al., 2021). However, the use of these routes may eventually be related to the consumption of H₂, where production is mostly still from fossil sources, or demands CO₂ with high levels of purity and pressure, making the capture costs for its use onerous. Therefore, the installation of CO₂ recycling units and generation of CO₂-based products in the Brazilian scenario depends on the mapping and combination of pillars of the generation sources, generation values and the demands of the receivers, etc., as illustrated in the diagram in **Figure 7**. (Patricio et al., 2017).

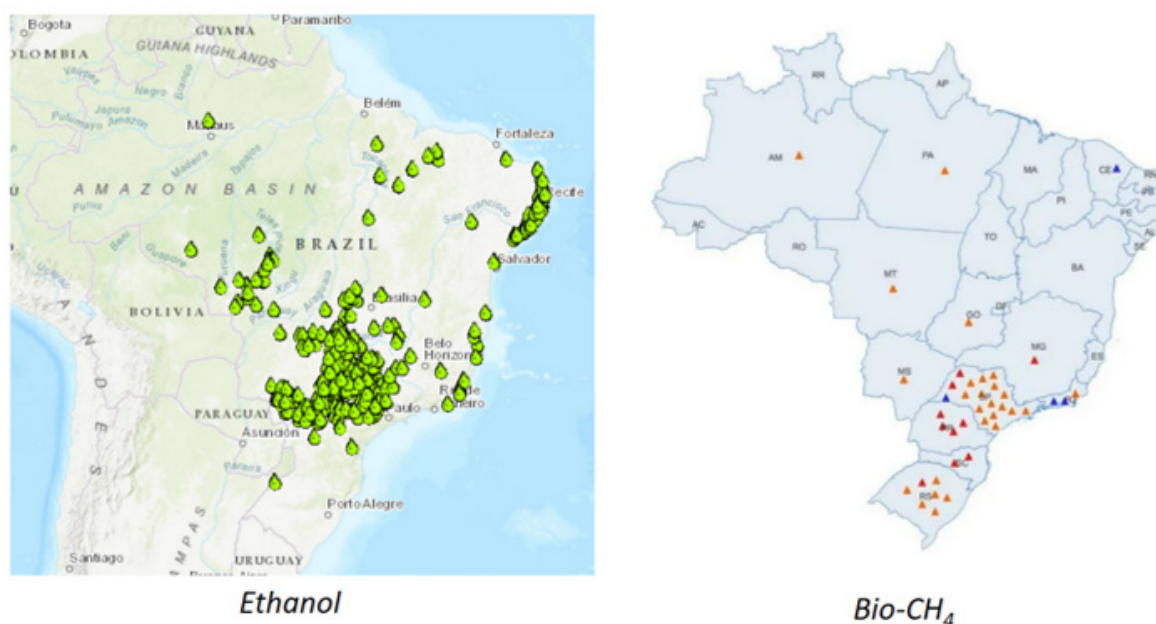
Figure 7 – Illustration of the integration of blocks of CO₂ sources, uses and conversion technologies



Source: prepared by the authors

The costs for implementing CCU technologies are mainly centered on the process of capturing and generating renewable electrical energy (Roh et al., 2020). In Brazil, when mapping the availability of CO₂ sources (sources matrix), it is already possible to visualize the possible poles of installation of CO₂ units in Brazil, without considering the thermal power plants where the purity of CO₂ from combustion processes is not so high. But the production of ethanol followed by the growing units of generation of biomethane from biogas leverage the main sources of generation of high purity bio-CO₂ mainly in the state of São Paulo. The CO₂ of fossil origin comes mainly from the production of H₂ in refineries from Natural Gas. **Figure 8** presents a mapping of the main units of bio-ethanol and bio-methane (sources of CO₂).

Figura 8 – Map of production of Ethanol and biomethane in Brazil



Source: adapted from (EPE and EPR).

In this way, it is seen, mainly, the sugar and alcohol sector with immense potential to expand its biorefinery capacity by incorporating the production of bio-based CO₂ materials, using both the CO₂ from fermentation and that obtained in the methanization of biogas. In addition, the H₂ currently produced in Brazil is mostly called "gray", obtained mainly in the refining parks of Petrobras. The application of CCU routes associated with the production of H₂ in refineries can make the production of hydrogen transition to the "blue" scale, which can minimize the impact of emissions associated with this production of hydrogen and give survival to the use of gas as a raw material, until the production of green hydrogen is consolidated. Finally, with most of the emerging technologies described

so far, from the use of CO₂ to produce chemicals such as methanol, urea, organic acids, polymers, among others, which are currently imported into the Brazilian consumption matrix, and the availability of large sources of CO₂, leveraged mainly by sugar-alcohol plants and oil refineries, open scope for more detailed investments by the industrial sector to invest in CCU technologies. In addition, other sectors that involve significant GHG emissions, such as civil, can significantly contribute to the emission reductions associated with the broad benefits of the circular economy.

6 Acknowledgment

Acknowledgment to the Support Foundation for the Technological Research Institute of São Paulo.

7 Referências

AGÊNCIA EPBR. **Brasil tem 27 novas plantas de biometano previstas para os próximos anos**. Disponível em: <https://epbr.com.br/brasil-tem-27-novas-plantas-de-biometano-previstas-para-os-proximos-anos/>. Acesso em: 18 set. 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – ANP. **Boletim da produção de petróleo e gás natural**. n. 136, 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2021/12-2021-boletim.pdf>. Acesso em: 3 jul. 2022.

ADAMU, A.; RUSSO-ABEGÃO, F.; BOODHOO, K. Process intensification technologies for CO₂ capture and conversion – a review. **BMC Chemical Engineering**. v. 2, 2020. Disponível em: <https://bmcchemeng.biomedcentral.com/articles/10.1186/s42480-019-0026-4>; Acesso em: 19 set. 2022.

AGARWAL, A. S.; ZHAI Y.; HILL D.; SRIDHAR N. The Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate/Formic Acid: **Engineering and Economic Feasibility**. v. 4, p. 1301–1310, 2011. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201100220>. Acesso em: 19 set. 2022.

AHN, J.; KIM, H.; RO, Y.; KIM, J.; CHUNG, W.; CHANG, S. Development of Pilot-Scale CO₂ Methanation Using Pellet-Type Catalysts for CO₂ Recycling in Sewage Treatment Plants and Its Validation through Computational Fluid Dynamics (CFD) Modeling. **Catalysts**. v. 11, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/8/1005>. Acesso em: 19 set. 2022.

ALMEIDA, E.; COLOMER, M.; VITTO, W. A. C.; NUNES, L.; BOTELHO, F.; COSTA, F.; WAEGER, L. Gás do Pré-Sal: Oportunidades, Desafios e Perspectivas. In: **Ciclo de debates sobre petróleo e economia**, Rio de Janeiro. Disponível em: https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/04/2017_TD_Gas_do_Pre_Sal_Oportunidades_Desafios_e_Perspectivas-1.pdf. Acesso em: 18 set. 2022.

ALPER, E.; ORHAN, O. Y. CO₂ utilization: Developments in conversion processes. **Petroleum**. v. 3, p. 109-126, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405656116301961>. Acesso em: 19 set. 2022.

ANGUSELVI, V.; MASTO, R.; MUKHERJEE, A.; SINGH, P. CO₂ Capture for Industries by Algae. In: WONG, Y. K. Algae. 2019. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/65952>. Acesso em: 19 set. 2022.

ASAHI KASEI CORPORATION. **Demonstration of validation plant for DRC process to produce DPC, a monomer of PC**. Disponível em: <https://www.asahi-kasei.com/news/2017/e170807.html>. Acesso em: 04 set. 2022.

ASHFORD, B.; TU, W. Non-thermal plasma technology for the conversion of CO₂. **Green and Sustainable Chemistry**. v. 3, p. 45-49, 2017. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Non-thermal-plasma-technology-for-the-conversion-of-Ashford-Tu/927c0a7e6da5f14639e3232c47e906704e6dd3d3>. Acesso em: 19 set. 2022.

BAILERA, M.; LISBONA, P.; ROMEO, L.; ESPATOLERO, S. Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 69, p. 292-312, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032116307833>. Acesso em: 19 set. de 2022.

BAINS, P.; PSARRAS P.; WILCOX, J. CO₂ capture from the industry sector. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 63, p. 146-172, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360128517300114>. Acesso em: 18 set. 2022.

BARD, J.; BRAUN, M.; BUSMANN, H. G.; BÜRKNER, F.; CALLIES, D.; CASELITZ, P.; et al. **IWES Annual Report 2011/2012**. Fraunhofer Institute for Wind Energy and Energy System Technology; 2012.

BALLAMINE, A.; KOTNI, A.; JEAN-PIERRE LLORED AND CAILLOL S. Valuing CO₂ in the development of polymer materials. **Science and Technology for Energy Transition** v.77, p.1-5. Ano: 2022. Disponível em: https://www.stet-review.org/articles/stet/full_html/2022/01/stet210001s/stet210001s.html. Acesso: 19 set. 2022.

BENJAMINSSON, G.; BENJAMINSSON, J.; RUDBERG, R. B. Power-to Gas—A technical review. Tech. rep., **Svenskt Gastekniskt CenterAB (SGC)**. 2013. Disponível em: http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/SGC284_eng.pdf. Acesso em: 19 set. 2022.

BOGAERTS, A.; CENTI, G. Plasma Technology for CO₂ Conversion: A Personal Perspective on Prospects and Gaps. **Frontiers in Energy Research**. v. 8, p. 111, 2020. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/342739593_Plasma_Technology_for_CO2_Conversion_A_Personal_Perspective_on_Prospects_and_Gaps. Acesso em: 19 set. 2022.

BROOKS, K. P.; HU, J.; ZHU, H.; KEE, R. J. Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. **Chemical Engineering Science**. v. 62, p. 1161– 1170. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250906007214?via%3Dihub>. Acesso em: 19 set. 2022.

CARBSTONE INNOVATION NV. Disponível em: <https://www.carbstoneinnovation.be>. Acesso em: 21 ago. 2022.

CHAUVY, R.; DE WEIRELD, G. CO₂ Utilization Technologies in Europe: A Short Review. **Energy Technology**. v. 8, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ente.202000627>. Acesso em: 19 set. 2022.

CHEN, G.; WANG, L.; GODFROID, T.; SNYDERS, R. Progress in Plasma Assisted Catalysis for Carbon Dioxide Reduction. In: BRITUN, N.; SILVA, T. **Plasma Chemistry and Gas Conversion**. 2018. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/64351>. Acesso em: 19 set. 2022.

COP 26 Summary Report. Disponível em: <https://www.ieta.org/resources/Resources/COP/COP26-Summary-Report.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2022.

ÇOSKUN, S.; PRAKASH, S. **Plasma-based Recycling of Carbon Dioxide**. 2015. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Plasma-based-Recycling-of-Carbon-Dioxide-%C3%87oskun-Prakash/8f07ddfa69d16c3b04a4082cb1090e6dfe34d6bc>. Acesso em: 19 set. 2022.

COSTA, L. P. M. da.; MIRANDA, D. M. VAZ. de.; OLIVEIRA, A. C. C. de.; FALCON, L.; PIMENTA, M. S. S.; BESSA, I. G.; WOUTERS, S. J.; ANDRADE, M. H. S.; PINTO, J. C. Capture and Reuse of Carbon Dioxide (CO₂) for a Plastics Circular Economy: A Review. **Processes**. v. 9, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2227-9717/9/5/759#cite>. Acesso em: 19 set. 2022.

DOUCHA, J.; STRAKA, F.; LIVANSKY, K. Utilization of flue gas for cultivation of microalgae (*Chlorella* sp.) in an outdoor open thin-layer photobioreactor. **Journal of Applied Phycology**. v. 17, p. 403–412, 2005. Disponível em: https://www.academia.edu/25323881/Utilization_of_flue_gas_for_cultivation_of_microalgae_Chlorella_sp._in_an_outdoor_open_thin-layer_photobioreactor. Acesso em: 19 set. 2022.

DUBOIS, J. CO₂ GAS FERMENTATION OPPORTUNITIES AND TECHNICAL CHALLENGES. In: **9th Conference on CO₂-based Fuels and Chemicals**. 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/351811928_CO2_GAS_FERMENTATION_OPPORTUNITIES_AND_TECHNICAL_CHALLENGES/link/60ab60ef92851ca9dcddeda/download. Acesso em: 19 set. 2022.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Produção e Consumo de Hidrogênio em Refinarias no Brasil**. 2022. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-667/NT-EPE-DPG-SDB-2022-01%20-%20Hidrogênio%20em%20Refinarias.pdf>. Acesso em: 18 set. 2022.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **EPW WEBMAP**. 2022. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/en/publications/publications/webmap-epe>. Acesso em: 18 set. 2022

ERŞAN, S.; PARK, J. O. Light-Independent Biological Conversion of CO₂. **Joule**. v. 4, p. 2047-2051, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542435120303883>. Acesso em: 19 set. 2022.

FORTUNATO, Livia R. **Captura de CO₂ em peças de concreto para pavimentação através da cura por carbonatação acelerada**. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/11110?show=full>. Acesso em: 19 set. 2022.

FUKUOKA, S.; TOJO, M.; HACHIYA, H.; AMINAKA, M.; HASEGAWA, K. Green and Sustainable Chemistry in Practice: Development and Industrialization of a Novel Process for Polycarbonate Production from CO₂ without Using Phosgene. **Polymer Journal**. v. 39, p. 91-114, 2007. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/pj200715>. Acesso em: 19 set. 2022.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. Catalytic thermal conversion of CO₂ into fuels: Perspective and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 115, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032119305416>. Acesso em: 19 set. 2022.

GONZALES, J. N.; MATSON, M. M.; ATSUMI, S. Nonphotosynthetic biological CO₂ reduction. **Biochemistry**. v. 58, 1470-1477, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.biochem.8b00937>. Acesso em: 19 set. 2022.

GÖTZ, M.; LEFEBVRE, J.; MÖRS, F.; KOCH, A. M.; GRAF, F.; BAJOHR, S.; REIMERT, R.; KOLB, T. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. **Renewable Energy**. v. 85, 1371-1390, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148115301610>. Acesso em: 19 set. 2022.

GUNNING P.; HILLS C.D. Carbon negative: first commercial application of Accelerated Carbonation Technology. In: **7th International Scientific Conference: Science and Higher Education in Function of Sustainable Development**, Uzice, Serbia, 3-4 October 2014. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/42391191.pdf>. Acesso em: 19 set. 2022.

GUTSOL, A. F.; RABINOVICH, A.; FRIDMAN, A. Combustion-assisted plasma in fuel conversion. **Journal of Physics D Applied Physics**. v. 44, p. 274001, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/231066231_Combustion-assisted_plasma_in_fuel_conversion. Acesso em: 19 set. 2022.

HARP, G.; TRAN, K-C.; SIGURBJORNSSON, O.; BERGINS, C.; BUDDENBERG, T.; DRACH, I.; KOYTSOUMPA, E. I. Application of Power to Methanol Technology to Integrated Steelworks for Profitability, Conversion Efficiency, and CO₂ Reduction. In: **2nd EUROPEAN STEEL TECHNOLOGY AND APPLICATION DAYS**, 2015, Duesseldorf. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/301633991_Application_of_Power_to_Methanol_Technology_to_Integrated_Steelworks_for_Profitability_Conversion_Efficiency_and_CO2_Reduction. Acesso em: 19 set. 2022.

HOUSE, K. Z.; BACLIG, A. C.; RANJAN, M. VAN NIEROP, E. A.; WILCOX, J.; HERZOG, H. J. Economic and energetic analysis of capturing CO₂ from ambient air. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. 2011. Disponível em: <https://www.pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.1012253108>. Acesso em: 18 set. 2022.

IGLINA, T.; IGLIN, P.; PASHCHENKO, D. Industrial CO₂ Capture by Algae: A Review and Recent Advances. **Sustainability**. v. 14, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/7/3801>. Acesso em: 19 set. 2022.

International Energy Agency - IEA .Putting CO₂ to use – Creating value from emissions. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/putting-co2-to-use>. Acesso em 18 set. 2022.

JARVIS, S. M.; SAMSATLI, S. Technologies and infrastructures underpinning future CO₂ value chains: A comprehensive review and comparative analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 85, p. 46-68, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118300078>. Acesso em: 18 set. 2022.

KHAN, A. A.; TAHIR, M. Recent advancements in engineering approach towards design of photo-reactors for selective photocatalytic CO₂ reduction to renewable fuels. **Journal of CO₂ Utilization**. v. 29, p. 205-239, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2212982018303330>. Acesso em: 19 set. 2022.

KAPETAKI, Z.; MIRANDA BARBOSA, E. **Carbon capture utilisation and storage technology development report**. In: **European Commission**, Join Research Centre. 2019. Disponível em: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/b454a7e5-0b4f-11ea-8c1f-01aa75ed71a1/language-en>. Acesso em: 19 set. 2022.

KAPETAKI, Z.; MIRANDA-BARBOSA, E. Technology Development CCUS. In: **CARBON CAPTURE UTILISATION AND STORAGE**. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/337874020_Technology_Development_CCUS. Acesso em: 18 set. 2022.

KIM, J.; KWON, E. E. Photoconversion of carbon dioxide into fuels using semiconductors. **Journal of CO₂ Utilization**. v. 33, p. 72-82, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2212982019303865>. Acesso em: 19 set. 2022.

LANGANKE, J.; PETERS, M.; WOLF, A. Polymers from CO₂-An Industrial Perspective. In: **Carbon Dioxide Utilisation**. p. 59-71, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444627469000050?via%3Dihub>. Acesso em: 19 set. 2022.

LANGANKE, J.; WOLF, A.; HOFMANN, J. & BÖHM, K. & SUBHANI, M.; MÜLLER, T.; LEITNER, W. AND GÜRTLER, C. **Carbon dioxide (CO₂) as sustainable feedstock for polyurethane production**. *Green Chem.*. vol 16. 2014 Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/GC/C3G-C41788C>. Acesso em: 19 set. 2022.

LANZATECH PIPE PRESENTATION. 2022. Disponível em: https://lanzatech.com/wp-content/uploads/2022/05/LanzaTech-PIPE-Presentation_vF.pdf. Acesso em: 23 jul. 2022.

LI, S.; ONGIS, M.; MANZOLINI, G.; GALLUCCI, F. Non-thermal plasma-assisted capture and conversion of CO₂. **Chemical Engineering Journal**. v. 410, p. 128335, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894720344478>. Acesso em: 19 set. 2022.

LIU, C.; GUO, X.; GUO, Q.; MAO, D.; YU, J.; LU, G. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over copper catalysts supported on MgO-modified TiO₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 425, p. 86-93, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/308860737_Methanol_synthesis_from_CO2_hydrogenation_over_copper_catalysts_supported_on_MgO-modified_TiO2. Acesso em: 19 set. 2022.

LIU, M.; YI, Y.; WANG, L.; GUO, H.; BOGAERTS, A. Hydrogenation of Carbon Dioxide to Value-Added Chemicals by Heterogeneous Catalysis and Plasma Catalysis. **Catalysts**. v. 9, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/9/3/275>. Acesso em: 19 set. 2022.

MALESKI, T. P. S.; RITTER, C. T. Tecnologias para Separação de Dióxido de Carbono do Gás Natural Associado ao Petróleo. **Revista Conectus**. v. 1, n. 1, 2021. Disponível em: <https://revista.ftec.com.br/index.php/01/article/view/23>. Acesso em: 18 set. 2022.

MENG, J.; LIAO, W.; ZHANG, G. Emerging CO₂-Mineralization Technologies for Co-Utilization of Industrial Solid Waste and Carbon Resources in China. **Minerals**. v. 11, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-163X/11/3/274>. Acesso em: 19 set. 2022.

MODESTRA, J. A.; KATAKOJWALA, R.; MOHAN, S. V. CO₂ Fermentation to Short Chain Fatty Acids using selectively Enriched Chemolithoautotrophic Acetogenic Bacteria. **Chemical Engineering Journal**. v. 394, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894720307506>. Acesso em: 19 set. de 2022.

MÜLLER, K.; STÄDTER, M.; RACHOW, F.; HOFFMANNBECK, D.; SCHMEIBER, D. Sabatier-based CO₂ -methanation by catalytic conversion. **Environmental Earth Sciences**. v. 70, n. 8, p. 3771-3778. Disponível em: <https://pubag.nal.usda.gov/catalog/374521>. Acesso em: 19 set. 2022.

OSTOVARI, H.; STERNBERG, A.; BARDOW, A. Rock 'n' use of CO₂: carbon footprint of carbon capture and utilization by mineralization. **Sustainable Energy Fuels**. v. 4, 2020. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/se/d0se00190b>. Acesso em: 19 set. 2022.

PATRICIO, J.; ANGELIS-DIMAKIS, A.; CASTILLO-CASTILLO, A.; KALMYKOVA, Y.; ROSADO, L. Method to identify opportunities for CCU at regional level – Matching sources and receivers. **Journal of CO₂ Utilization**. v. 22, p. 330–345, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2212982017300689>. Acesso em: 19 set. 2022.

PÉREZ-FORTES, M.; BOCIN-DUMITRIU, A.; TZIMAS, E. CO₂ Utilization Pathways: Techno-Economic Assessment and Market Opportunities. **Energy Procedia**. v. 63, p. 7968–7975, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214026496>. Acesso em: 18 set. 2022.

RODE E, AGARWAL A, SRIDHAR N. Renewable feedstocks supplying the petrochemical industry. In: **The 2nd Northwest Wood-Based Biofuels + Co-Products Conference (NWbcc)**. Seattle, May 2016. Disponível em: <https://wsuwp-uploads.s3.amazonaws.com/uploads/sites/1520/2016/11/RodeNWbcc2016.pdf>. Acesso em: 19 set. 2022.

ROGER, M.; BROWN, F.; GABRIELLI, W.; SARGENT, F. Efficient Hydrogen-Dependent Carbon Dioxide Reduction by *Escherichia coli*. **Current Biology**. v. 28, p. 140–145, 2017. Disponível em: [https://www.cell.com/current-biology/fulltext/S0960-9822\(17\)31532-4?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS0960982217315324%3Fshowall%3Dtrue](https://www.cell.com/current-biology/fulltext/S0960-9822(17)31532-4?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS0960982217315324%3Fshowall%3Dtrue). Acesso em: 19 set. 2022.

ROH, K.; BARDOW, A.; BONGARTZ, D.; BURRE, J.; CHUNG, W.; DEUTZ, S.; HAN, D.; HEBELMANN, M.; KOHLHAAS, Y.; KÖNIG, A.; LEE, S.; MEYS, R.; VÖLKER, S.; WESSLING, M.; LEE, J.; MITSOS, A. Early-stage evaluation of emerging CO₂ utilization technologies at low technology readiness levels. **Green Chemistry**. v. 22, 2020. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/341564793_Early-stage_evaluation_of_emerging_CO_2_utilization_technologies_at_low_technology_readiness_levels. Acesso em: 19 set. 2022.

SAMIEE, L.; GANDZHA, S. A. Power to methanol technologies via CO₂ recovery: CO₂ hydrogenation and electrocatalytic routes. **Reviews in Chemical Engineering**. v. 37, p. 619–641, 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/336264926_Power_to_methanol_technologies_via_CO2_recovery_CO2_hydrogenation_and_electrocatalytic_routes. Acesso em: 19 set. 2022.

SANNA, A.; UIBU, M.; CARAMANNA, G.; KUUSIK, R.; MAROTO-VALER, M. M. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. **Chem. Soc. Rev.** v. 43, p. 8049–8080. 2014. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cs/c4cs00035h>. Acesso em: 06 dez. 2022.

SAVILLE, C. K.; LALONDE, J. J. Biotechnology for the acceleration of carbon dioxide capture and sequestration. **Current Opinion in Biotechnology**. v. 22, 818–823, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958166911006185?via%3Dihub>. Acesso em: 19 set. 2022.

SHI, J.; JIANG, Y.; JIANG, Z.; WANG, X.; WANG, X.; ZHANG, S.; HAN, P.; YANG, C. Enzymatic conversion of carbon dioxide. **Chemical Society Reviews**. v. 44, p. 5981-6000, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cs/c5cs00182j>. Acesso em: 19 set. 2022.

SISTEMA DE ESTIMATIVA DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA - SEEG. **Going against the world, Brazil increased emissions in the middle of the pandemic**. Disponível em: <https://seeg.eco.br/en/press-release>. Acesso em: 16 set. 2022.

SILVA, B. M.; SILVA, W. S. D. da. An overview of the deployment of 3rd generation ethanol as a sustainable energy source. **Engevista**. v. 21, p. 176-192, 2019. Disponível em: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20219907347>. Acesso em: 19 set. 2022.

SNOECKX, R.; BOGAERTS, A. Plasma technology – a novel solution for CO₂ conversion?. **Chemical Society Reviews**. v. 46, p. 5805-5863, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cs/c6cs00066e>. Acesso em: 19 d set. 2022.

SOHU. **The Project of Electrolysis of CO₂ to Syngas Has Passed the Field Assessment Successfully**. China. 2021. Disponível em: https://www.sohu.com/a/434528697_99896823. Acesso em: 11 ago. 2022.

STRUNGE, T., RENFORTH, P. & VAN DER SPEK, M. Towards a business case for CO₂ mineralisation in the cement industry. **Communications Earth & Environment**. v. 3, 2022. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s43247-022-00390-0>. Acesso em: 19 set. 2022.

TEIXEIRA, L. V.; MOUTINHO, L. F.; ROMÃO-DUMARESQ, A. S. Gas fermentation of C1 feedstocks: commercialization status and future prospects. **Biofuels, Bioprod. Bioref.** v. 12, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.1912>. Acesso em: 19 set. 2022.

UCLA Samueli School of Engineering. AKMAL A. **Reimagining CO₂: UCLA Team Advances to Carbon XPRIZE Finals**. 2018. Disponível em: <https://samueli.ucla.edu/reimagining-co2-ucla-team-advances-to-carbon-xprize-finals/>. Acesso em: 21 ago. 2022.

WANG T. et al. An industrial demonstration study on CO₂ mineralization curing for concrete. **iScience**. Vol. 25 Issue 5. 2022. Disponível em: [https://www.cell.com/iscience/fulltext/S2589-0042\(22\)00531-4?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS2589004222005314%3Fshowall%3Dtrue](https://www.cell.com/iscience/fulltext/S2589-0042(22)00531-4?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS2589004222005314%3Fshowall%3Dtrue). Acesso em: 19 Set. 2022

XINBAO, Z.; ZHANG, G.; SONG, C.; GUO, X. Catalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methanol: Current Status and Future Perspective. **Frontiers in Energy Research**. v. 8, 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/349155193_Catalytic_Conversion_of_Carbon_Dioxide_to_Methanol_Current_Status_and_Future_Perspective. Acesso em: 19 set. 2022.

YAO, X.; ZHANG, Y.; WEI, Z.; CHEN, M.; SHANGGUAN, W. Plasma-Catalytic Conversion of CO₂ and H₂O into H₂, CO, and Traces of CH₄ over NiO/Cordierite Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 59, p. 19133-19144. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.iecr.0c01764>. Acesso em: 19 set. 2022.

YIN, Y.; YANG, T.; LI, Z.; DEVID, E.; AUERBACH, D.; KLEYN, A. W. CO₂ conversion by plasma: how to get efficient CO₂ conversion and high energy efficiency. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 23, p. 7974-7987, 2021. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/CP/DOCP05275B>. Acesso em: 19 set. 2022.

ZHU, Q. Developments on CO₂-utilization technologies. **Clean Energy**, v. 3, p. 85-100, 2019. Disponível em: <https://academic.oup.com/ce/article/3/2/85/5487133>. Acesso em: 18 set. 2022.

10.29327/2152495.6.21-1



Artigo técnico

Análise de ciclo combinado gás-vapor empregando metano com comburente enriquecido com oxigênio.

Combined gas-steam cycle analysis using methane with oxygen-enriched oxidizer.

Albério Belarmino de Araujo^a, Wagner Aldeia^{bc},

^a Mestrado 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

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

* E-mail: waldeia@ipt.br

Palavras-chave: Combustão enriquecida com oxigênio; ciclo combinado; turbina a gás e vapor; energia térmica.

Keywords: *Combustion enriched with oxygen; combined cycle; gas and steam turbine; thermal energy.*

Resumo

O presente trabalho tem por objetivo a avaliação da variação da eficiência térmica de um ciclo de potência combinado (gás-vapor), quando do enriquecimento da corrente de comburente com oxigênio, através da remoção de nitrogênio por adsorção, em sistema PSA (Pressure Swing Adsorption). Como resultado principal foi verificado que a eficiência térmica do ciclo combinado aumenta em 7,5% quando a concentração de oxigênio na corrente de gás comburente aumenta de 21 para 50%, enquanto a energia disponível para cogeração é reduzida em aproximadamente 32%. A variação da eficiência térmica é decorrente dos efeitos sobre os sistemas de geração de potência, onde o sistema a gás apresenta uma redução de aproximadamente 9% na potência desenvolvida enquanto o sistema de potência a vapor apresenta um aumento da ordem de 100%. O aumento no sistema de potência a vapor é decorrente principalmente das elevadas pressões de trabalho atingidas no vapor superaquecido decorrente da elevada energia fornecida pelos gases que saem da turbina a vapor. Por outro lado, é observado que a potência requerida para bombeamento da água no ciclo a vapor aumentou em até 400%, decorrente do bombeamento até pressões mais elevadas.

Abstract

The present work aims to evaluate the thermal efficiency variation of a combined potency cycle (gas-steam), when the enrichment of oxidant current with oxygen, by nitrogen adsorption remotion, in PSA system (Pressure Swing Adsorption). As a main result, it was found that the thermal efficiency of the combined cycle increases 7,5% when the oxygen concentration in the comburent gas increases from 21% to 50%, while the available energy for cogeneration is reduced for approximately 32%. The thermal efficiency variation is due to the effects on potence generation systems, where the gas system has a reduction of approximately 9% in the potence developed while the steam potency system has an increase of around 100%. The increase of steam potency system is mainly due to elevated works pressure reached in superheated steam due to high energy supplied by the gases leaving the steam turbine. However, it is observed that the necessary potency required to water pumping in the steam cycle increases in level of 400%, resulting from pumping up to higher pressures.

1 Introdução

O uso de energia térmica nos processos industriais, devido aos elevados custos, tem levado empresas a desenvolverem alternativas mais econômicas. As tecnologias empregadas em sistemas energéticos industriais podem ser trabalhadas visando melhores rendimentos e eficiência, reduzindo-se assim o custo e, em muitos casos, as emissões atmosféricas de gases indesejáveis.

Em se tratando de geração de potência, dois sistemas clássicos são muito utilizados: turbina a gás e turbina a vapor. Cada um apresenta suas vantagens e desvantagens, mas, em muitos casos, a geração de potência com associação dos dois sistemas também é uma alternativa bastante interessante. Em sistemas associados tem-se uma melhor eficiência térmica nos sistemas de geração de energia, minimizando os custos e consumo de combustíveis.

Mesmo nestes, uma maior eficiência nos ciclos pode ser almejada em se identificando modificações que resultem neste objetivo. Como exemplo pode-se citar o acréscimo de equipamentos pontuais, substituição de combustíveis com maior poder calorífico, enriquecimento do ar com oxigênio na combustão, entre outros. Cada estratégia deve ser avaliada em função da configuração de cada processo (PINHO, 2014).

Os sistemas energéticos associados formados por turbina a gás e turbina a vapor (ciclo de Brayton e ciclo de Rankine) têm uma série de variáveis que podem ser trabalhadas para um maior rendimento, seja ele obtido por uma redução da energia que entra com mesma capacidade de trabalho ou mesmo,

uma mesma energia e um aumento na geração de trabalho do sistema, sendo uma das variáveis associadas a estes resultados, as pressões de operação.

Outra estratégia verificada para um ganho energético no sistema associado ou não, é o enriquecimento da corrente de comburente com oxigênio, seja ele por injeção de oxigênio puro na corrente de ar ou mesmo pelo uso de sistema de separação Nitrogênio/Oxigênio.

A adição de um sistema PSA (Pressure Swing Adsorption), que opera para separação do nitrogênio e do oxigênio do ar atmosférico, pode resultar em uma corrente de comburente com concentrações de oxigênio de até 96%.

2 Estudo de Caso: Ciclos Termodinâmicos (Brayton-Rankine e Associados)

Os ciclos termodinâmicos despertam grande interesse da engenharia, visto que, na maioria dos dispositivos, estão relacionados a uma sequência de processos que começa e termina no mesmo estado. Os estudos de sistemas com ciclos têm um papel importante no desenvolvimento aplicado a engenharia, com a primeira ou segunda lei da termodinâmica (MORAN ET AL.,2015).

Quando são analisados os balanços de energias para um ciclo termodinâmico, que representam quantidades líquidas de transferência de energia por calor e trabalho no processo das turbinas a gás e vapor, o sistema retorna ao seu estado inicial após o ciclo, não havendo mais uma variação decorrente de sua energia (BIZZO, 2013).

2.1 Ciclo de Brayton

Atualmente, os processos de compressão e expansão nas turbinas a gás ocorrem em maquinários rotativos e geralmente em ciclo aberto. O ar é admitido no compressor e enviado à entrada da turbina (condições ambientes), onde tem a temperatura e a pressão elevadas em função deste processo. Os gases entram na câmara de combustão (tanto o combustível, quando gasoso quanto o comburente) e se considera que o combustível é queimado a uma pressão constante (ÇENGEL ; BOLES, 2013). No entanto, após a queima, tem-se como resultado um aumento do volume de gás, seja pela formação quanto pelo aumento da temperatura e, neste caso, como o sistema opera a volume constante (paredes fixas), por consequência tem-se um aumento de pressão.

2.2 Ciclo de Rankine

O ciclo de Rankine ideal também admite hipóteses simplificadoras, como não envolver nenhuma irreversibilidade interna e os principais equipamentos envolvidos no ciclo (bomba, caldeiras turbina e condensador), operam em regime permanente (RAYAPROLU, 2006). Como as variações de energias cinética e potencial do vapor são pequenas, em relação aos termos envolvidos, podem também ser consideradas desprezíveis (ÇENGEL; BOLES, 2013).

2.3 Ciclo associado de potência combinada gás-vapor

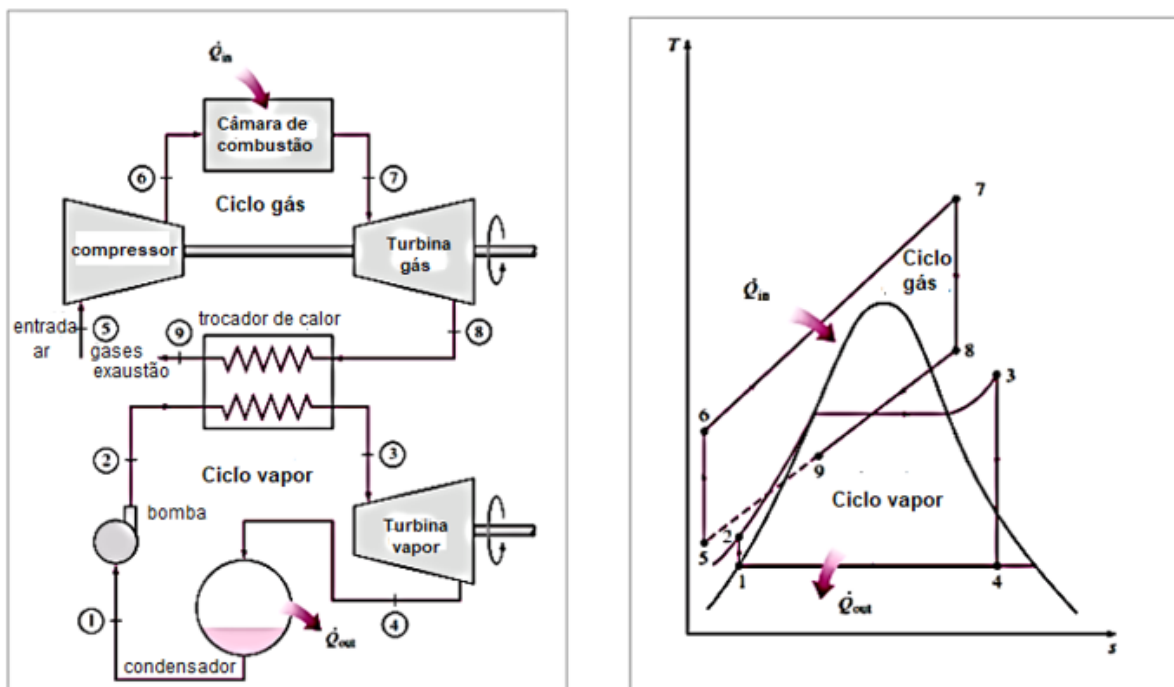
Os ciclos de turbinas a gás normalmente operam em temperaturas consideravelmente mais elevadas que os ciclos de vapor. A temperatura máxima do fluido na entrada da turbina para usinas a vapor modernas, que depende do material com que foram construídas, é de cerca de 620°C (893,15 K), enquanto para usinas de turbina a gás a temperatura de entrada fica em torno de 1425°C (1698,15 K). Devido à temperatura média mais alta na qual o calor é fornecido, os ciclos de turbinas a gás têm um potencial maior com uma alta eficiência térmica (RAYAPROLU, 2006).

Quando uma turbina a gás produz trabalho e ainda os gases saem em elevada temperatura, estes podem ser transferidos para um ciclo a vapor para utilização da energia contida na corrente (LEMOS, 2018).

Uma usina de potência combinada gás – vapor é apresentada na **Figura 1**, onde $W_{gás}$ é o trabalho líquido desenvolvido pela turbina a gás e W_{vap} é a trabalho líquido desenvolvido pelo ciclo de vapor. O termo Q_{in} indica a taxa total de transferência de calor para o ciclo combinado, incluindo transferência de calor adicional, se houver, para superaquecer o vapor que entra na turbina a vapor.

A avaliação das quantidades que aparecem na equação segue os mesmos procedimentos necessários para ciclos de vapor e turbinas a gás quando individualizados (MORAN ET AL, 2015). No entanto, a segunda lei da termodinâmica é necessária para avaliar o impacto das irreversibilidades e as verdadeiras magnitudes destas perdas. Entre as irreversibilidades, a mais significativa é a exergia destruída pela combustão. Cerca de 30% da exergia entrando no combustor com o combustível é destruída devido à irreversibilidade da combustão (HIMMELBLAU; RIGGS, 2006).

Figura 1 – Usina de potência combinada gás-vapor



Fonte: Rayaprolu (2006)

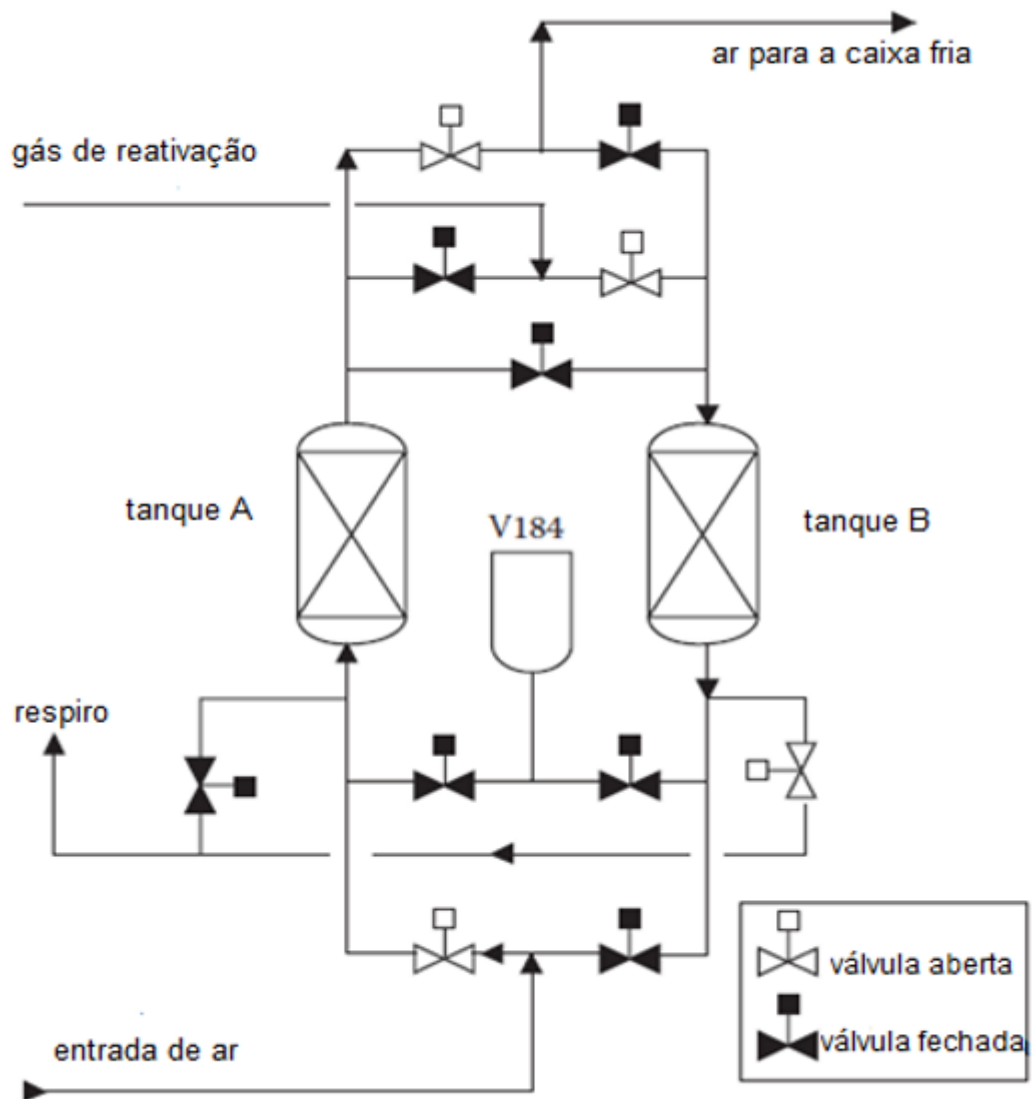
2.4 Produção do oxigênio para uso industrial

Um exemplo típico de diagrama PSA é apresentado na **Figura 2**, representando os dois vasos com os leitos A e B, linhas com os dutos e as válvulas comutadoras tipo solenoides, desenhadas em negrito para representar as válvulas na posição fechada sem fluxos de corrente de gás, e as válvulas na posição aberta com os fluxos de corrente de gases. O gás a ser separado é mostrado esquematicamente fluindo pelo topo dos vasos para baixo, e o ar de regeneração dos leitos é mostrado fluindo para cima (BAUKAL, 2013).

Como este processo baseia-se no fato de que quando sob pressão, os gases são atraídos por superfícies sólidas ou adsorventes e, quanto mais alta a pressão, mais gás é adsorvido, se a pressão for reduzida, o gás é liberado ou dissolvido (MÔNICA ET AL., 2020).

Esta propriedade é utilizada na separação de gases em misturas gasosas, pois diferentes gases são atraídos por diferentes superfícies sólidas (MADEIRA, 2008).

Figura 2 – Diagrama de fluxo de processos de PSA, com dois leitos fixos



Fonte: Baukal (2013)

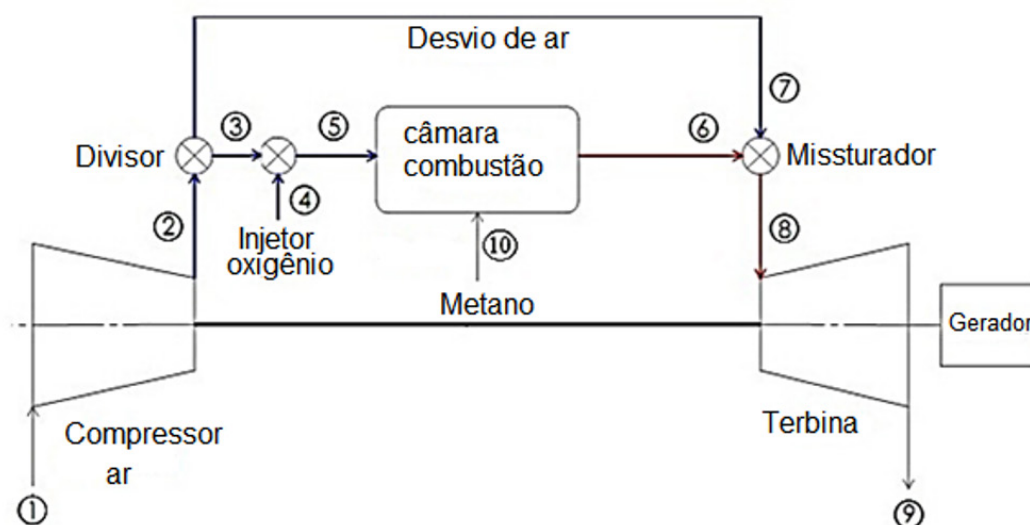
2.5 Avaliação termodinâmica e ciclo associado

Os diferentes trabalhos verificados diferem entre si pela resposta e ou avaliação desejada, como a eficiência térmica do sistema, volumes reduzidos de gases de escape, eficiência na transferência de calor, redução no consumo de combustível, diferentes combustíveis, redução de emissões poluentes, entre outros, além da forma de enriquecimento da corrente com oxigênio, podendo ser através de separação do nitrogênio por adsorção ou mesmo como realizado por Maidana *et al.* (2010), usando o OEC (Oxygen-Enhanced Combustion) mostrado na **Figura 3**.

O sistema opera com um divisor de fluxo de ar (splitter), após a saída do compressor para dosar a taxa de oxigênio da combustão e manter o gás de combustão conectado à turbina a uma temperatura controlada. As simulações mostraram que o enriquecimento da corrente de oxidante (até 30%) reduziu o consumo de combustível em cerca de 10%, impulsionado por temperaturas mais altas de chama, o que melhora a eficiência da transferência térmica de calor, segundo conclusões dos autores Maidana *et al.* (2010).

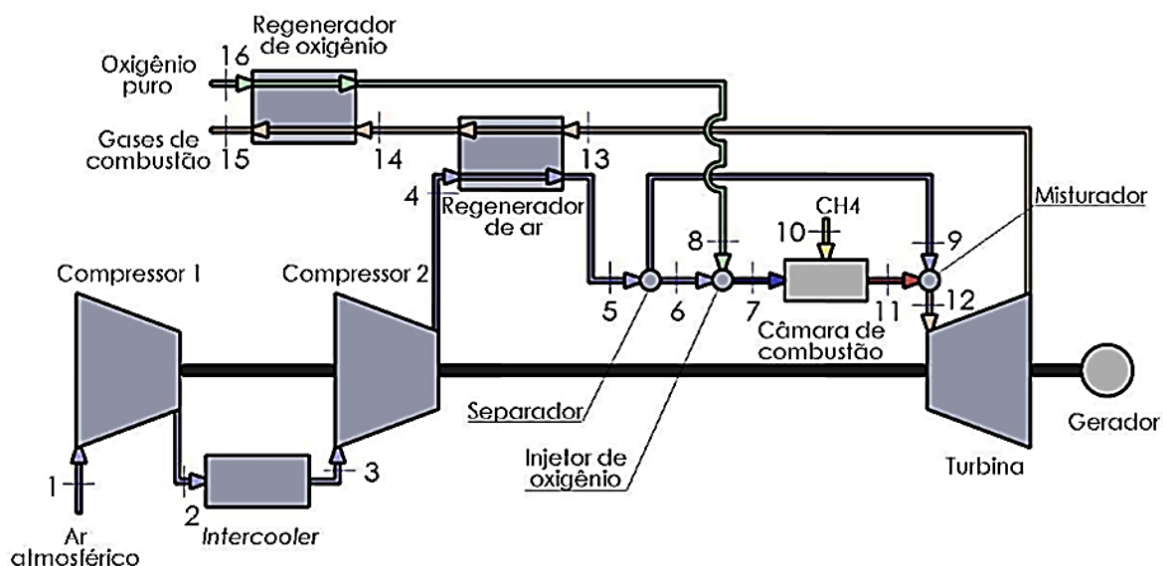
Boeira (2010) teve como referência o sistema apresentado anteriormente, avaliando o mesmo limite de concentração de oxigênio (30%), no entanto, com modificações na operação do sistema, como a adição de interresfriadores entre os estágios de compressão e regeneradores de energia, tanto para a corrente de ar como para a corrente de oxigênio, como apresentado na **Figura 4**. Foi verificado um aumento de eficiência térmica em função do aumento da concentração de O_2 na corrente de gás oxidante. Além disso, outros parâmetros foram avaliados, como o consumo de O_2 , a razão de compressão, a vazão de ar no compressor, a fração de ar para a combustão e principalmente a eficiência do ciclo.

Figura 3 – Esquema do ciclo proposto para a OEC



Fonte: Maidana *et al.* (2010)

Figura 4 – Diagrama da turbina a gás adaptada para combustão enriquecida com O₂

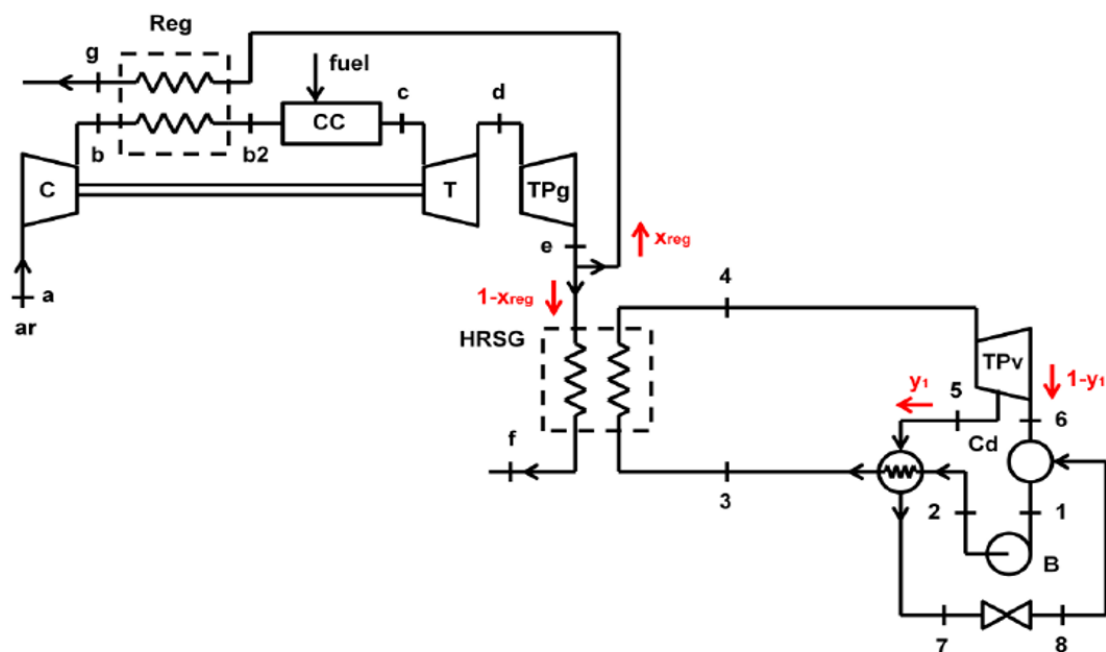


Fonte: Boeira (2010)

Segundo Gabriel (2015), na avaliação termodinâmica de um ciclo combinado ou associado (gás-Brayton e vapor-Rankine), tem-se várias oportunidades de melhorar o desempenho, ou seja, promovem-se as melhorias da eficiência energética por meio de otimização do trabalho específico das turbinas de potência a gás e da turbina de potência a vapor. A **Figura 5** apresenta o ciclo termodinâmico combinado avaliado com um regenerador de ar, que recebe a energia dos gases de saída da turbina de potência a gás para aquecer a corrente de ar na entrada da câmara de combustão.

Este ciclo tem como objetivo abordar a razão de compressão em relação à turbina de potência a gás e turbina de potência a vapor em ciclo combinado, para determinar o "ponto ótimo" em relação a potência. A avaliação realizada com o regenerador no ciclo combinado não apresentou grandes vantagens, decorrente do desvio de uma parcela de energia da saída da turbina a gás, reduzindo a oportunidade de geração de potência no ciclo a vapor (GABRIEL,2015).

Figura 5 – Ciclo termodinâmico associado (gás-vapor) com regenerador



Fonte: Gabriel (2015)

2.6 Ciclo termodinâmico associado considerado na avaliação

No ciclo termodinâmico considerado, a corrente de comburente (tendo como referência o ar atmosférico) é enriquecida com oxigênio a partir da remoção de nitrogênio por um sistema PSA (Pressure Swing Adsorption), que consiste na adsorção do nitrogênio do ar injetado, liberando uma corrente mais rica em oxigênio. A concentração de oxigênio na corrente de saída é dependente das condições de operação do sistema, que pode atingir níveis de oxigênio na corrente de até 96%.

O enriquecimento da corrente de comburente foi efetuado antes da entrada do compressor, considerando que o sistema PSA é capaz de atender a demanda em qualquer situação avaliada, seja por controle na operação do equipamento, seja por estocagem de comburente enriquecido com oxigênio, antes da entrada da corrente no compressor (BUOSI, 2019)

Após a compressão, a corrente é introduzida na câmara de combustão, onde entra por outra tubulação, a corrente de combustível, neste caso sendo o metano (CH_4). Após a combustão, os gases provenientes desta etapa e com pressão superior à de entrada, são enviados para uma turbina a gás (ciclo de Brayton), escoando pelo interior do equipamento, tendo então a pressão e a temperatura reduzidas neste processo. Os gases que saem deste equipamento apresentam ainda uma parcela da energia decorrente da combustão. Deste modo, parte desta energia é aproveitada em um trocador de

calor, fornecendo energia para água, gerando vapor e escoando este vapor em uma turbina a vapor (ciclo de Rankine), produzindo trabalho adicional (KALATALO,2004).

O ganho em termos energéticos pelo aumento da concentração de oxigênio na corrente do comburente é avaliado através do rendimento do ciclo combinado, considerando a variação da concentração de oxigênio (ou mesmo a redução da concentração de nitrogênio na câmara de combustão, já que este é um inerte e utiliza parte da energia gerada pela combustão).

2.7 Concentração de oxigênio e nitrogênio nas correntes de gás comburente

A operação do sistema PSA para a obtenção de diferentes concentrações de oxigênio na corrente de saída não foi analisada especificamente. Foram consideradas em cada concentração condições operacionais tais que resultassem nas correntes com concentrações pré-definidas, conforme apresentado na **Tabela 1**. Como limite, a concentração máxima do oxigênio na corrente de comburente foi fixada em 50%, uma vez que aumentos de temperatura expressivos no sistema podem levar à necessidade de uma análise de possíveis reações indesejadas e emissão de gases poluentes, como o NOx. Essas considerações representam a entrada da corrente de alimentação no ponto (1) do compressor, onde a corrente de comburente é enriquecida com oxigênio.

Tabela 1 – Concentrações molares de oxigênio e nitrogênio consideradas nas correntes de comburente para alimentação na câmara de combustão.

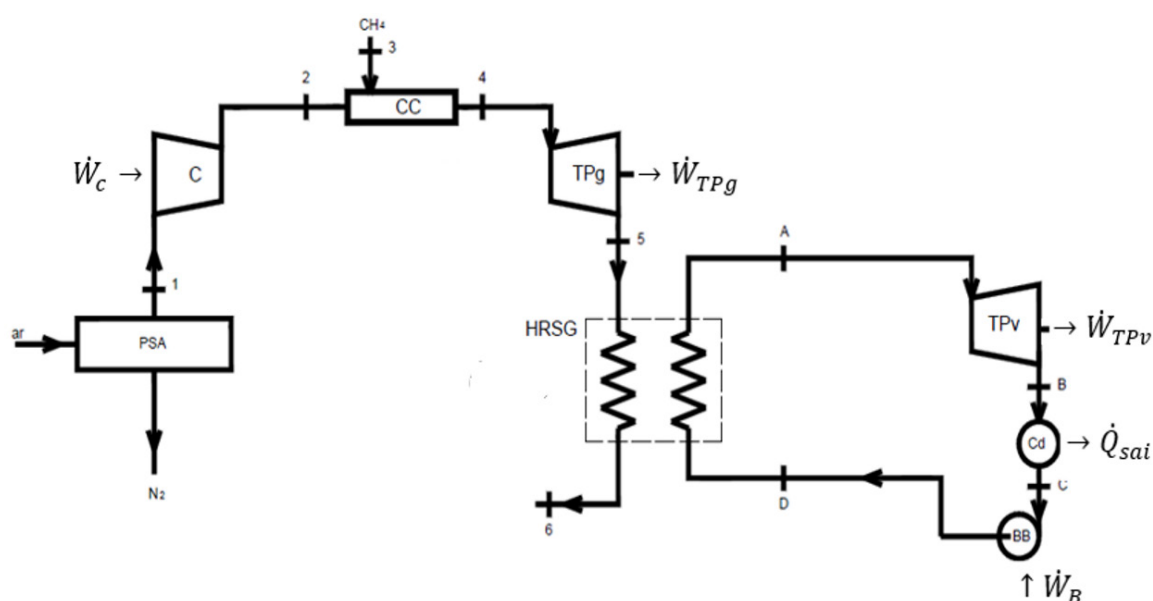
| Mistura | Concentração molar | | Mistura | Concentração molar | |
|---------|--------------------|-----------------|---------|--------------------|-----------------|
| | %O ₂ | %N ₂ | | %O ₂ | %N ₂ |
| 1 | 21,0 | 79,0 | 9 | 32,6 | 67,4 |
| 2 | 22,8 | 77,2 | 10 | 34,7 | 65,3 |
| 3 | 23,8 | 76,2 | 11 | 37,1 | 62,9 |
| 4 | 25,0 | 75,0 | 12 | 39,9 | 60,1 |
| 5 | 26,2 | 73,8 | 13 | 43,2 | 56,8 |
| 6 | 27,5 | 72,5 | 14 | 47,0 | 53,0 |
| 7 | 29,0 | 71,0 | 15 | 50,0 | 50,0 |
| 8 | 30,7 | 69,3 | | | |

Fonte: elaborado pelo autor

2.8 Ciclo combinado adotado como referência

A **Figura 6** apresenta o ciclo combinado gás-vapor utilizado como referência na avaliação, sendo uma adaptação daquele avaliado por Gabriel (2015). A diferença principal entre esta avaliação e a realizada por Gabriel é a exclusão do sistema de regeneração de energia na corrente de ar na alimentação da câmara de combustão, a operação com turbinas de contrapressão e a adição de um sistema de separação de oxigênio e nitrogênio a partir de uma corrente de ar (PSA).

Figura 6 – Esquema simplificado do ciclo combinado adaptado e considerado na análise



Fonte: elaborado pelo autor

Legenda: ciclo termodinâmico associado: (C) Compressor, (BB) Bomba; (Cd) Condensador, (CC) Câmara de combustão, (TPv) Turbina de potência a vapor, (TPg) Turbina de potência a gás, (HRSG) Trocador de Calor.

Para a determinação das propriedades termodinâmicas dos estados de 1 a 6 para a turbina a gás (ciclo de Brayton) e de A à D para a turbina a vapor (ciclo de Rankine), hipóteses semelhantes ao trabalho referência foram assumidas, sendo:

Ar e gás comburente considerados como gás ideal; A combustão é completa; A eficiência na câmara de combustão é 85%; Gases escoam na turbina a gás até pressão de saída de 100 kPa; Parte da energia da corrente de saída da turbina TPg é recuperada no trocador de calor (HRSG) e utilizada pelo ciclo a vapor; Eficiência isentrópica da turbina a gás é de 87%; Eficiência isentrópica da turbina a vapor é de 89%; Pressão de saída da turbina a vapor é de 3 bar; Compressor e bomba operam isentropicamente; $T_1 = 298,15$ K (temperatura de entrada dos gases no compressor); $T_2 = 422,15$

K (temperatura de saída dos gases no compressor); $P_1 = 1$ bar (pressão dos gases na entrada no compressor); $P_2 = 3$ bar (Pressão dos gases na saída do compressor – razão de pressão = 3); $T_{CH_4} = 298,15$ K (temperatura de entrada da corrente do combustível); $P_{CH_4} = 3$ bar (pressão de entrada da corrente do combustível)

Hipóteses adicionais consideradas para os desenvolvimentos dos cálculos: sistema opera em regime permanente; Variações de energias cinéticas e potenciais desprezíveis; O ar é composto de 79 % de nitrogênio e 21 % de oxigênio (base molar), desprezados os demais constituintes em pequenas concentrações, como argônio, por exemplo; As perdas de pressão e calor nas tubulações são desprezíveis; Combustão completa (com excesso de ar, ou oxigênio); Para o desenvolvimento dos cálculos de massa e energia, usou-se como base 1 (kmol de combustível).

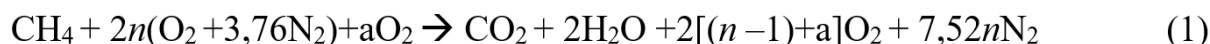
2.9 Tratamento de dados do ciclo termodinâmico

No item anterior foram apresentadas as considerações e condições de temperatura, pressão e razão de compressão para a etapa de compressão. O compressor adotado para esse processo é do tipo embolo e expansor de pistão, que pode receber o ar em diferentes temperaturas na corrente de entrada. A entrada do compressor é composta por uma mistura de oxigênio e nitrogênio. O oxigênio variando positivamente na mistura entre 21 e 50% na composição da mistura e o Nitrogênio variando negativamente entre 79 e 50%. Essa mistura entra no compressor com temperatura de 298,15 K e pressão de 1 bar, sofrendo uma compressão isentrópica, com um processo adiabático, sem perda de energia para o meio externo.

Com os dados de entrada do compressor definidos, pode-se calcular os resultados das entalpias e temperaturas de saída, considerando um processo isentrópico ($S_2=S_1$), quando a entropia do gás ou fluido permanece constante. Para desenvolver os cálculos da saída do compressor foi determinada a relação de pressão de 3 e a constante do gás ideal.

2.9.1 Determinação do excesso de ar

Uma reação de combustão normalmente ocorre tendo o ar como excesso e a compressão deve considerar a massa total no deslocamento. O excesso de ar considerado nas avaliações deste trabalho foi usado como referência o empregado no trabalho base desta avaliação. Deste modo, através da aplicação de um balanço associado de massa e energia no sistema, determinou-se a porcentagem em excesso. Para desenvolver o balanço e considerando o metano como combustível, a reação completa de combustão considerada é apresentada na **Equação 1**.



O balanço de massa e energia foi aplicado segundo a expressão:

$$\sum_{\text{P}} n_e (\bar{h}_{f^\circ} + \Delta\bar{h})_e = \sum_{\text{R}} n_i (\bar{h}_{f^\circ} + \Delta\bar{h})_i \quad (2)$$

Rearranjando:

$$\sum_{\text{P}} n_e (\Delta\bar{h})_e = \sum_{\text{R}} n_i (\Delta\bar{h})_i + \sum_{\text{R}} n_i \bar{h}_{fi^\circ} - \sum_{\text{P}} n_e \bar{h}_{fe^\circ} \quad (3)$$

onde o (n) é o excesso de ar, (i) indica o fluxo de entrada de ar e de combustível, (e) são os produtos de combustão de saída.

Deste modo e após a determinação da porcentagem de excesso de ar, têm-se as composições molares na entrada do compressor, como apresentado na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Número de mols de cada componente do gás comburente, com excesso de oxidante

| Mistura | Número mols na mistura | | Mistura | Número mols na mistura | |
|---------|------------------------|----------------|---------|------------------------|----------------|
| | O ₂ | N ₂ | | O ₂ | N ₂ |
| 1 | 4,92 | 79,0 | 9 | 4,92 | 10,170 |
| 2 | 4,92 | 77,2 | 10 | 4,92 | 9,250 |
| 3 | 4,92 | 76,2 | 11 | 4,92 | 8,325 |
| 4 | 4,92 | 75,0 | 12 | 4,92 | 7,400 |
| 5 | 4,92 | 73,8 | 13 | 4,92 | 6,475 |
| 6 | 4,92 | 72,5 | 14 | 4,92 | 5,550 |
| 7 | 4,92 | 71,0 | 15 | 4,92 | 4,920 |
| 8 | 4,92 | 69,3 | | | |

Fonte: elaborado pelo autor

2.9.2 Câmara de combustão - temperatura e pressão dos gases de saída

Na câmara de combustão, os gases comburentes e combustíveis entram separadamente, em pressão de 3 bar e diferentes temperaturas:

Temperatura de entrada do comburente $T_2 = 422,15$ K e Temperatura de entrada do combustível $T_{CH_4} = 298,15$ K.

Considerando as composições molares do oxigênio e nitrogênio na corrente de entrada, como apresentadas na **Tabela 1**, as reações são apresentadas na **Tabela 3**.

A análise de combustão seguiu os mesmos conceitos apresentados na determinação do excesso de ar, onde o balanço de massa e energia foi aplicado segundo a expressão:

$$\sum_P n_e (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_e = \sum_R n_i (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_i \quad (4)$$

e rearranjando:

$$\sum_P n_e (\Delta\bar{h})_e = \sum_R n_i (\Delta\bar{h})_i + \sum_R n_i \bar{h}_{fi}^\circ - \sum_P n_e \bar{h}_{fe}^\circ \quad (5)$$

Tabela 3 – Reações estequiométricas empregadas nos balanços energéticos.

| Reações estequiométricas |
|---|
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 18,499 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 18,499 N_2$ |
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 16,649 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 16,649 N_2$ |
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 15,724 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 15,724 N_2$ |
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 14,799 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 14,799 N_2$ |
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 13,874 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 13,874 N_2$ |
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 12,949 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 12,949 N_2$ |
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 12,024 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 12,024 N_2$ |
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 11,100 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 11,100 N_2$ |
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 10,170 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 10,170 N_2$ |
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 9,250 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 9,250 N_2$ |
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 8,325 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 8,325 N_2$ |
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 7,400 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 7,400 N_2$ |
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 6,475 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 6,475 N_2$ |
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 5,550 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 5,550 N_2$ |
| $CH_4 + 4,92 O_2 + 4,920 N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2,92 O_2 + 4,920 N_2$ |

Fonte: elaborado pelo autor

Conhecendo-se o nível energético (entalpia) dos gases de saída, considerando que a eficiência da câmara de combustão em termos de perdas para o ambiente é de 85% e aplicando-se este fator, tem-se a entalpia dos gases que seguem como corrente de saída dos gases e, através de análise da contribuição da entalpia de cada constituinte, através de valores tabelados em temperaturas estimadas da corrente pode-se, por interpolação, obter a temperatura aparente dos gases que saem da câmara de combustão. Este método é apresentado por Moran *et al* (2015).

2.9.3 Análise da turbina a gás - TPg

Para análise da turbina a gás, tem-se as condições do gás que entra no equipamento e deve-se conhecer as condições de saída dele. No entanto, são necessárias duas propriedades da corrente de saída da turbina para a viabilização da determinação do nível energético. Uma destas propriedades foi estabelecida, sendo a pressão de 100 kPa. A segunda propriedade possível é a temperatura em cada corrente de saída. Para a determinação das temperaturas de saídas nas diferentes correntes, aplicaram-se os conceitos de análise de gás como ar padrão.

2.9.4 Uso do trocador de calor e ciclo de potência a vapor

O trocador de calor empregado para transferência de calor dos gases de saída da turbina a gás e aquecimento da água para gerar vapor e este ser empregado no ciclo a vapor associado, é do tipo contracorrente (INCROPERA ; DEWITT, 2006). Foi definido como premissa que ele operou em condições tais que toda a máxima energia excedente da corrente de saída dos gases foi transferida para a água e deste modo, gerado vapor. Um trocador contracorrente não tem suas temperaturas igualadas na entrada e na saída, considerando o lado cedente de energia e o lado recebedor. Deste modo, definiu-se que os gradientes de temperatura entre os dois lados foram iguais a 40 °C.

Como ponto de partida e conhecendo-se a temperatura do vapor que sai do trocador, devem ser determinadas as entalpias da corrente que entra na turbina a vapor, buscando-se condições termodinâmicas tais que a entropia de entrada na turbina a vapor fosse igual à entropia de saída da mesma turbina, em escoamento isentrópico, de forma a se garantir a saída de água como vapor superaquecido. Estabeleceu-se que a entropia de saída nestas condições é a entropia correspondente ao sistema em condições próximas ou iguais ao vapor saturado, em pressão de 3 bar, conforme citado anteriormente.

A condensação da água que sai da turbina ocorre em pressão de 3 bar até condição de líquido saturado e após condensação, é bombeada até a pressão de trabalho, definida conforme detalhado anteriormente. Com a variação da pressão da corrente, considerando que a bomba com-

prime isentropicamente, tem-se a variação da temperatura da água, na entrada do trocador de calor. Uma vez esta temperatura definida, obtém-se, por consequência, a temperatura de saída dos gases no trocador de calor.

3 Resultados e Discussão

3.1 Determinação do excesso de ar

Conforme considerações apresentadas anteriormente, a determinação do excesso de ar seguiu os conceitos reapresentados aqui:



O balanço de massa e energia foi aplicado segundo a expressão:

$$\sum_{\text{P}} n_e (\bar{h}_{f^\circ} + \Delta\bar{h})_e = \sum_{\text{R}} n_i (\bar{h}_{f^\circ} + \Delta\bar{h})_i \quad (7)$$

Onde, rearranjando:

$$\sum_{\text{P}} n_e (\Delta\bar{h})_e = \sum_{\text{R}} n_i (\Delta\bar{h})_i + \sum_{\text{R}} n_i \bar{h}_{fi}^\circ - \sum_{\text{P}} n_e \bar{h}_{fe}^\circ \quad (8)$$

Cada termo necessário para o desenvolvimento dos cálculos foi obtido em Moran *et al.* (2015), sendo aqui apresentados. Os termos foram definidos, através do desenvolvimento dos cálculos, determinou-se um $n = 2,46$, representando um excesso de ar de 146%.

3.2 Análise do compressor

Na análise da etapa de compressão isentrópica, as variações das composições molares do oxigênio e do nitrogênio foram consideradas, mesmo observando-se variações pequenas em termos de entalpia entre os dois componentes. Para a avaliação, foram consideradas as quantidades molares de cada componente como apresentado na **Tabela 1**.

Deste modo obtiveram-se as entalpias, tanto da entrada do compressor (h_1) quanto da saída do mesmo (h_2), em todas as composições molares consideradas e estão apresentadas na **Tabela 4**.

Com as entalpias de entrada e saída definidas pode-se calcular o trabalho do compressor w_{cp} .

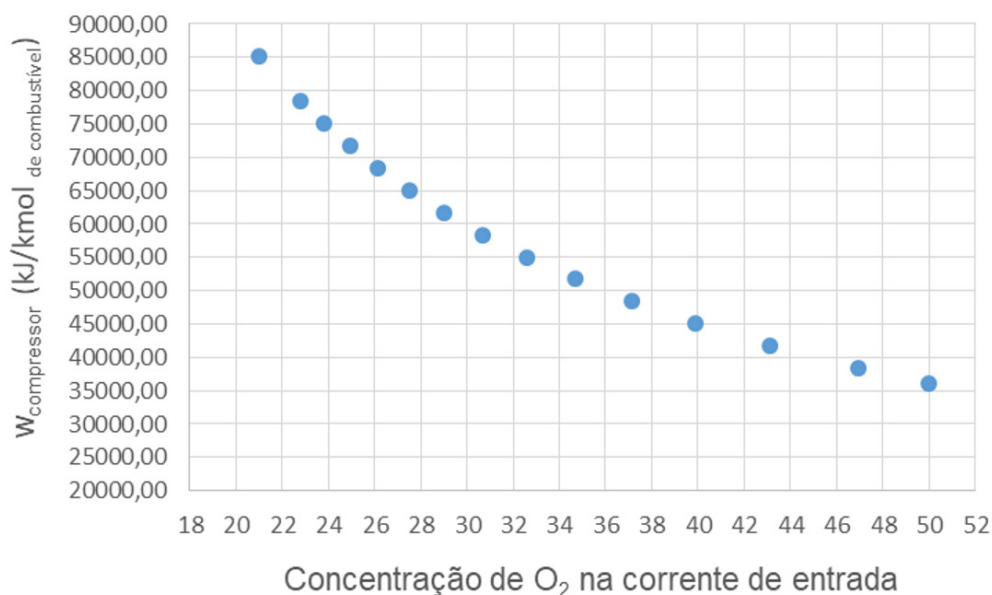
A **Tabela 4** apresenta o trabalho requerido pelo compressor em função das diferentes concentrações das correntes. Como pode ser observado, na medida em que a corrente de entrada é reduzida em volume, decorrente da remoção de nitrogênio da composição, o trabalho necessário para operação do compressor é reduzido. Este comportamento pode ser melhor visualizado na **Figura 7**, expresso em termos de variação da concentração de oxigênio na corrente de entrada, que é função da redução da concentração de nitrogênio.

Tabela 4 – Entalpia da mistura dos gases na entrada e saída e trabalho do compressor

| Composição | Entalpia (h_1) mistura kJ/kmol de combustível | Entalpia (h_2) mistura kJ/kmol de combustível | W compressor kJ/kmol de combustível |
|------------|---|---|---|
| 1 | 203083,27 | 288118,33 | 85035,06 |
| 2 | 187045,62 | 265393,67 | 78348,05 |
| 3 | 179026,80 | 254031,34 | 75004,55 |
| 4 | 171007,97 | 242669,01 | 71661,04 |
| 5 | 162989,15 | 231306,68 | 68317,54 |
| 6 | 154970,32 | 219944,35 | 64974,03 |
| 7 | 146951,50 | 208582,02 | 61630,53 |
| 8 | 138941,34 | 197231,98 | 58290,64 |
| 9 | 130879,17 | 185808,23 | 54929,06 |
| 10 | 122903,69 | 174507,32 | 51603,63 |
| 11 | 114884,87 | 163144,99 | 48260,12 |
| 12 | 106866,04 | 151782,66 | 44916,62 |
| 13 | 98847,22 | 140420,33 | 41573,11 |
| 14 | 90828,39 | 129058,00 | 38229,61 |
| 15 | 85366,92 | 121319,33 | 35952,41 |

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 7 – Trabalho requerido pelo compressor em função da concentração de oxigênio na corrente de entrada



Fonte: elaborado pelo autor

3.3 Câmara de combustão - temperatura e pressão dos gases de saída

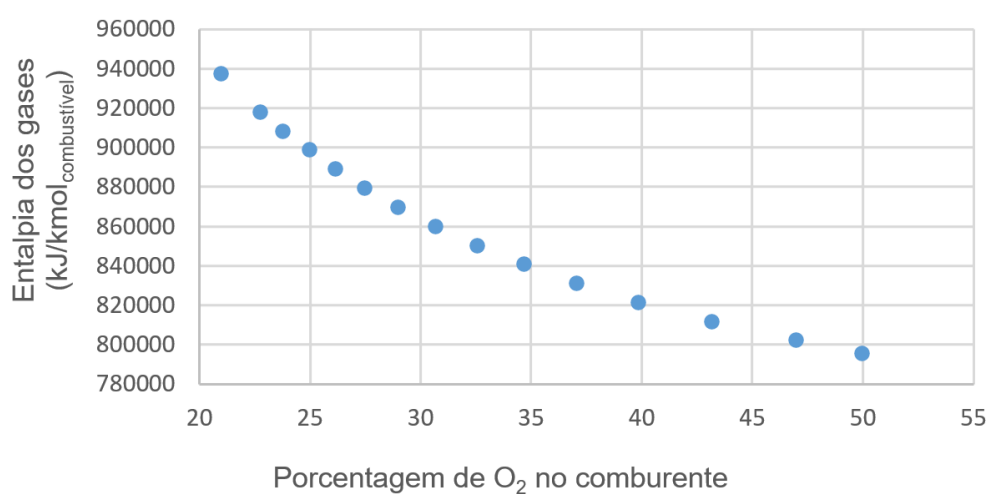
As reações na câmara de combustão foram avaliadas com composições apresentadas na **Tabela 3**. Aplicando-se o balanço de material e energia também apresentados, obtiveram-se as energias da corrente de saída, considerando o sistema sem perdas para o ambiente e as energias com uma eficiência de 85%. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 5** e representadas graficamente na **Figura 8**, as energias resultantes do processo de combustão considerando perdas para o ambiente.

Tabela 5 – Energias resultantes nos gases provenientes do processo de combustão, em função da concentração de oxigênio na corrente de entrada do comburente

| Composição | Concentração O ₂ no comburente (%) | Entalpias dos gases (combustão) kJ/kmol combustível | Entalpias dos gases (combustão) Eficiência de 85% kJ/kmol combustível |
|------------|---|---|---|
| 1 | 21,0 | 1102242,56 | 936906,18 |
| 2 | 22,8 | 1079517,90 | 917590,22 |
| 3 | 23,8 | 1068155,57 | 907932,24 |
| 4 | 25,0 | 1056793,24 | 898274,26 |
| 5 | 26,2 | 1045430,91 | 888616,28 |
| 6 | 27,5 | 1034068,58 | 878958,30 |
| 7 | 29,0 | 1022706,25 | 869300,31 |
| 8 | 30,7 | 1011356,21 | 859652,78 |
| 9 | 32,6 | 999932,46 | 849942,59 |
| 10 | 34,7 | 988631,55 | 840336,81 |
| 11 | 37,1 | 977269,22 | 830678,83 |
| 12 | 39,9 | 965906,89 | 821020,85 |
| 13 | 43,2 | 954544,56 | 811362,87 |
| 14 | 47,0 | 943182,23 | 801704,89 |
| 15 | 50,0 | 935443,56 | 795127,02 |

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 8 – Variação da energia de saída em função da concentração de oxigênio na corrente – Eficiência de 85%



Fonte: elaborado pelo autor

Como pode ser observado na **Tabela 5** e **Figura 8**, (energia dos gases na corrente de saída no ponto 4 representado no ciclo), na medida em que se aumenta a concentração do oxigênio na corrente de comburente, a energia dos gases de saída da combustão reduz em sua totalidade. Considerando que o nitrogênio é um agente inerte (não participa da reação), seria esperada uma saída constante de energia (em relação à alimentação de combustível). No entanto, o nitrogênio que entra na câmara de combustão carrega uma parcela de energia adquirida no processo de compressão, desta forma, a redução deste constituinte reduz, conseqüentemente, a energia total de saída dos gases provenientes da combustão.

Aplicando o método iterativo e por interpolações, foram obtidas as temperaturas da corrente de saída e, por consequência, as pressões da corrente, considerando comportamento de gás ideal, como apresentado anteriormente. A **Tabela 6** apresenta os resultados de determinação das temperaturas e das pressões de saída, considerando as diferentes composições do gás comburente no sistema. As **Figuras 9** e **10** apresentam estes resultados graficamente.

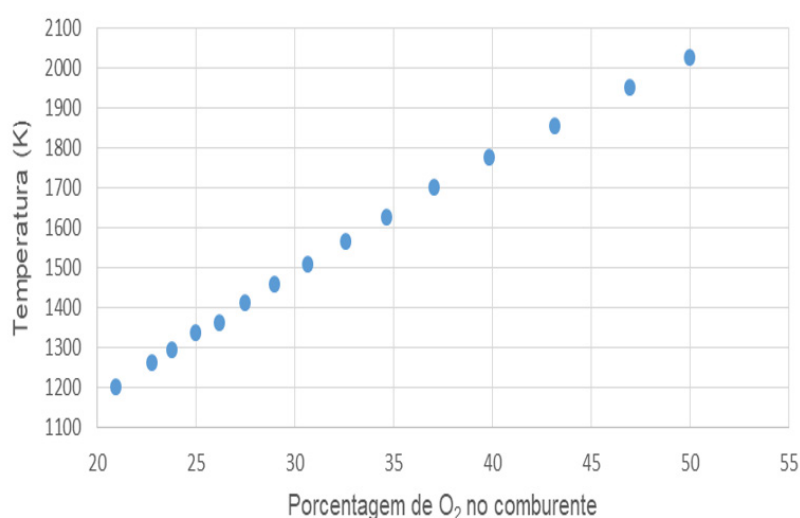
Tabela 6 – Temperaturas e pressões das correntes de saída do combustor, em função a variação da concentração de oxigênio no gás combustor.

| Composição | Concentração O2 (%) | Temperatura corrente (K) | Pressão Corrente (kPa) |
|------------|---------------------|--------------------------|------------------------|
| 1 | 21,0 | 1202 | 854 |
| 2 | 22,8 | 1260 | 896 |
| 3 | 23,8 | 1295 | 921 |
| 4 | 25,0 | 1337 | 950 |
| 5 | 26,2 | 1360 | 967 |
| 6 | 27,5 | 1412 | 1004 |
| 7 | 29,0 | 1459 | 1037 |
| 8 | 30,7 | 1509 | 1073 |
| 9 | 32,6 | 1564 | 1112 |
| 10 | 34,7 | 1626 | 1156 |
| 11 | 37,1 | 1703 | 1210 |
| 12 | 39,9 | 1777 | 1263 |
| 13 | 43,2 | 1856 | 1319 |
| 14 | 47,0 | 1954 | 1388 |
| 15 | 50,0 | 2027 | 1441 |

Fonte: elaborado pelo autor

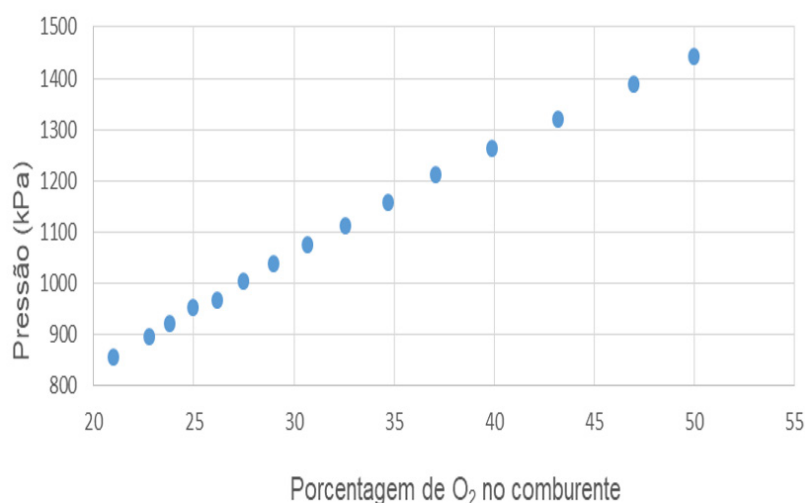
Como pode ser verificado na **Tabela 6** e nas **Figuras 9 e 10**, (corrente de saída no ponto 4) na medida em que se aumenta a concentração de oxigênio na corrente do comburente, é reduzido o volume de gás nitrogênio inserido no combustor e, desta forma, a energia gerada pela combustão não necessita ser dissipada no gás inerte, aumentando então a temperatura dos gases de combustão. Com o aumento da temperatura e considerando que o sistema possui paredes fixas, portanto operando a volume constante, tem-se um incremento na pressão dos gases de saída, mesmo com menor volume na corrente.

Figura 9 – Variação da temperatura da corrente de saída do combustor em função da concentração de oxigênio na corrente – Eficiência de 85%



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 10 – Variação da pressão da corrente de saída do combustor em função da concentração de oxigênio na corrente – Eficiência de 85%



3.4 Análise da turbina a gás - TPg

Para avaliação da turbina a gás, são necessários os conhecimentos das condições da entrada e da saída dos gases no equipamento. A entrada foi definida como sendo aquela da saída do combustor, resumida na **Tabela 6**, onde o número de mols na corrente e a massa molecular média foram obtidos a partir das informações da **Tabela 7**.

Conforme estabelecido em materiais e métodos, a temperatura aparente da corrente de saída da turbina foi determinada considerando os gases como ar padrão. Deste modo com as temperaturas de entrada e por meios de interpolação, definiu-se a entalpia do ar, tendo-se como referência tabelas termodinâmicas disponíveis em literatura (MORAN ET AL., 2015), definindo-se do mesmo modo, a pressão reduzida correspondente às temperaturas. Os valores obtidos nestes procedimentos são apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 7 - Dados dos gases na corrente de entrada da turbina a gás

| Num. de mols corrente | Massa molecular média (kg/kmol) | Temperatura corrente (K) | Pressão Corrente (kPa) | Entalpia kJ/kmol combustível |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------------|
| 24,42 | 28,33 | 1202 | 854 | 936906,18 |
| 22,57 | 28,36 | 1260 | 896 | 917590,22 |
| 21,64 | 28,37 | 1295 | 921 | 907932,24 |
| 20,72 | 28,39 | 1337 | 950 | 898274,26 |
| 19,79 | 28,40 | 1360 | 967 | 888616,28 |
| 18,87 | 28,42 | 1412 | 1004 | 878958,30 |
| 17,94 | 28,44 | 1459 | 1037 | 869300,31 |
| 17,02 | 28,47 | 1509 | 1073 | 859652,78 |
| 16,09 | 28,49 | 1564 | 1112 | 849942,59 |
| 15,17 | 28,52 | 1626 | 1156 | 840336,81 |
| 14,25 | 28,56 | 1703 | 1210 | 830678,83 |
| 13,32 | 28,59 | 1777 | 1263 | 821020,85 |
| 12,40 | 28,64 | 1856 | 1319 | 811362,87 |
| 11,47 | 28,69 | 1954 | 1388 | 801704,89 |
| 10,84 | 28,73 | 2027 | 1441 | 795127,02 |

Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 8 – Dados termodinâmicos para determinação da temperatura dos gases de saída da turbina a gás

| A | B | C | D | E | F | G | H |
|------|------|------|-----|------|------|------|------|
| 1202 | 1280 | 240 | 28 | 695 | 708 | 782 | 764 |
| 1260 | 1349 | 290 | 32 | 722 | 737 | 817 | 795 |
| 1295 | 1391 | 326 | 35 | 740 | 756 | 839 | 815 |
| 1337 | 1440 | 371 | 39 | 759 | 777 | 863 | 837 |
| 1360 | 1468 | 399 | 41 | 770 | 789 | 877 | 850 |
| 1412 | 1530 | 467 | 47 | 795 | 816 | 909 | 878 |
| 1459 | 1587 | 536 | 52 | 816 | 840 | 937 | 904 |
| 1509 | 1647 | 618 | 58 | 840 | 866 | 968 | 931 |
| 1564 | 1714 | 719 | 65 | 865 | 894 | 1001 | 960 |
| 1626 | 1789 | 847 | 73 | 894 | 926 | 1038 | 993 |
| 1703 | 1883 | 1032 | 85 | 929 | 965 | 1085 | 1034 |
| 1777 | 1974 | 1240 | 98 | 963 | 1004 | 1130 | 1073 |
| 1856 | 2073 | 1496 | 113 | 999 | 1045 | 1178 | 1115 |
| 1953 | 2193 | 1864 | 134 | 1042 | 1094 | 1237 | 1165 |
| 2027 | 2285 | 2193 | 152 | 1075 | 1132 | 1282 | 1203 |

Fonte: elaborado pelo autor

Legenda:

- A – Temperatura dos gases na entrada da turbina (K)
- B – Entalpia dos gases na entrada da turbina (ar como gás ideal) (kJ/kg)
- C – Pressão reduzida nas condições de entrada
- D – Pressão reduzida nas condições de saída
- E – Temperatura de saída dos gases em condição isentrópica (K)
- F – Entalpia dos gases na saída da turbina em escoamento isentrópico (ar como gás ideal) (kJ/kg)
- G – Entalpia dos gases na saída da turbina em escoamento real – eficiência 87% (kJ/kg)
- H – Temperatura dos gases de saída em escoamento real (K)

Deste modo, uma vez estimadas as temperaturas das correntes de saída do gás na turbina, se pode estimar a energia de cada corrente e, a partir daí estimar o trabalho realizado pela turbina, considerando ainda o conceito de ar padrão (ar como gás ideal). A **Tabela 9** apresenta os resultados obtidos nestas determinações, a partir da entrada e saída dos pontos 5 e 6.

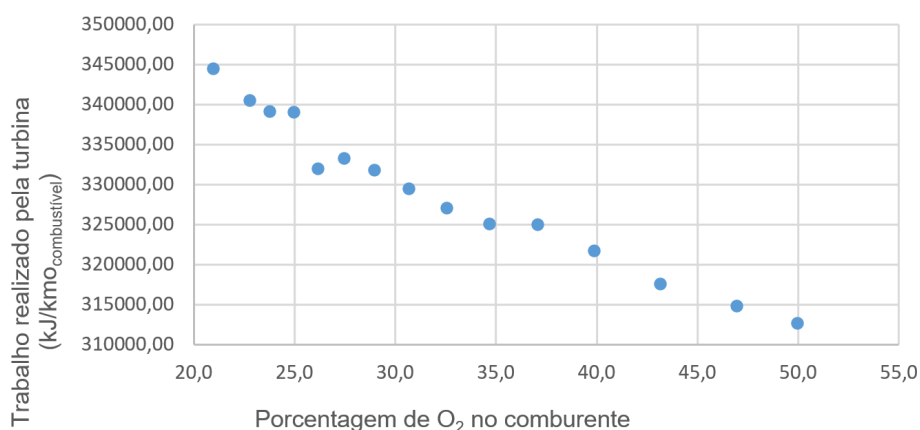
A **Figura 11** apresenta graficamente o trabalho realizado pela turbina a gás, em função da concentração de oxigênio na corrente do comburente, onde maior concentração de oxigênio representa menor concentração de nitrogênio e conseqüentemente menor volume de gás atravessando a turbina.

Como pode ser observado na **Figura 11**, na medida em que se aumenta a concentração de oxigênio na corrente do comburente, o trabalho realizado pela turbina a gás é reduzido, em até 9%. Este efeito pode estar associado ao fato de que, na medida em que a concentração de oxigênio é incrementada, a quantidade de gás que escoou pelo equipamento é menor, em torno de 55%.

Considerando a variação em termos de energia e a redução em termos de massa de gás, pode-se inferir que um aumento na alimentação do combustível é recomendado, sendo que o equipamento ainda deverá operar em condições inferiores quando em condições normais com ar, incluindo o excesso considerado.

A não continuidade verificada em concentrações de oxigênio próximas a 25% é decorrente de utilização de propriedades tabeladas e em condições de variações mais acentuadas das propriedades, quando da mudança de condições termodinâmicas.

Figura 11 - Variação do trabalho líquido produzido pela turbina a gás em função da variação da concentração de oxigênio na corrente do comburente



Fonte: elaborado pelo autor

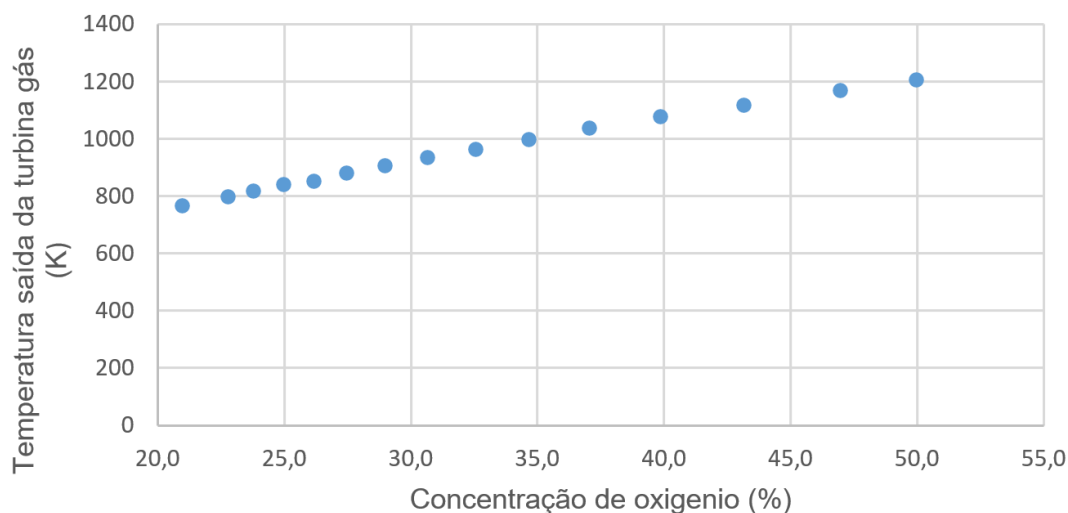
Tabela 9 – Entalpias de entrada e saída da turbina a gás e trabalho realizado, empregando ar padrão.

| Reação | Entalpia na entrada da turbina (kJ/kmol combustível) | Entalpia na saída da turbina (kJ/kmol combustível) | Trabalho realizado com eficiência de 87% (kJ/kmol combustível) |
|--------|--|--|--|
| 1 | 885489,42 | 541130,16 | 344359,26 |
| 2 | 863002,54 | 522580,15 | 340422,39 |
| 3 | 853870,69 | 514879,76 | 338990,92 |
| 4 | 846624,88 | 507713,09 | 338911,79 |
| 5 | 825160,14 | 493249,80 | 331910,33 |
| 6 | 820567,31 | 487374,68 | 333192,63 |
| 7 | 810033,87 | 478293,04 | 331740,84 |
| 8 | 798214,43 | 468849,41 | 329365,02 |
| 9 | 785728,80 | 458774,75 | 326954,05 |
| 10 | 774178,33 | 449188,03 | 324990,30 |
| 11 | 766125,93 | 441268,29 | 324857,65 |
| 12 | 752024,99 | 430418,04 | 321606,95 |
| 13 | 735734,87 | 418219,50 | 317515,37 |
| 14 | 721709,75 | 407014,50 | 314695,24 |
| 15 | 711680,07 | 399156,89 | 312523,18 |

Fonte: elaborado pelo autor

Há de se observar ainda que, mesmo com redução de 9% no trabalho gerado pela turbina, tem-se um aumento de aproximadamente 440° C na temperatura dos gases de saída, favorecendo o ciclo a vapor ou mesmo aumentando a possibilidade de utilização de energia excedente em cogeração ou mesmo em sistemas de regeneração. O aumento da temperatura dos gases de saída da corrente gasosa em função do aumento da concentração de oxigênio, para melhor visualização, é apresentado na **Figura 12**.

Figura 12 – Temperatura dos gases na saída da turbina a gás, em função da concentração do oxigênio na corrente do comburente.



Fonte: elaborado pelo autor

3.5 Trocador de calor e ciclo de potência a vapor

Nestas determinações, foram obtidas as propriedades termodinâmicas apresentadas na **Tabela 10**, que foram determinadas de forma a atender ao critério de escoamento isentrópico, com valores de entropia na entrada da turbina próximos aos valores de saída. O ajuste final da entropia para o escoamento isentrópico consistiu na determinação do título na corrente de saída, uma vez que a entropia de vapor saturado foi apenas empregada como referência para a correta determinação da pressão do vapor superaquecido e como garantia de, em condições reais de operação (eficiência isentrópica), ter-se vapor superaquecido na saída da turbina, evitando com isto, o efeito de cavitação das pás. Assim, o título, as entalpias da corrente na entrada e na saída, considerando escoamento isentrópico e escoamento com eficiência de 89% bem como o trabalho realizado pela turbina são apresentadas na **Tabela 11**.

Tabela 10 – Dados termodinâmicos para determinação da temperatura de entrada da água no trocador de calor, lado vapor

| Reação | A | B | C | D | E | F | G |
|--------|-----|-----|--------|--------|-----|------|--------|
| 1 | 491 | 451 | 6,9919 | 1,6718 | 40 | 3331 | 6,9369 |
| 2 | 522 | 482 | 6,9919 | 1,6718 | 40 | 3403 | 7,0342 |
| 3 | 542 | 502 | 6,9919 | 1,6718 | 60 | 3427 | 6,8859 |
| 4 | 564 | 524 | 6,9919 | 1,6718 | 60 | 3480 | 6,9530 |
| 5 | 577 | 537 | 6,9919 | 1,6718 | 60 | 3509 | 6,9903 |
| 6 | 605 | 565 | 6,9919 | 1,6718 | 80 | 3558 | 6,9220 |
| 7 | 631 | 591 | 6,9919 | 1,6718 | 80 | 3619 | 6,9938 |
| 8 | 658 | 618 | 6,9919 | 1,6718 | 100 | 3669 | 6,9519 |
| 9 | 687 | 647 | 6,9919 | 1,6718 | 120 | 3726 | 6,9345 |
| 10 | 720 | 680 | 6,9919 | 1,6718 | 140 | 3795 | 6,9398 |
| 11 | 761 | 721 | 6,9919 | 1,6718 | 160 | 3887 | 6,9755 |
| 12 | 800 | 760 | 6,9919 | 1,6718 | 200 | 3966 | 6,9550 |
| 13 | 842 | 802 | 6,9919 | 1,6718 | 280 | 4038 | 6,8757 |
| 14 | 892 | 852 | 6,9919 | 1,6718 | 280 | 4171 | 6,9948 |
| 15 | 930 | 890 | 6,9919 | 1,6718 | 280 | 4273 | 7,0853 |

Fonte: elaborado pelo autor

Legenda:

A – Temperatura dos gases na saída da turbina a gás (K)

B – Temperatura do vapor superaquecido na saída do trocador de calor (K)

C – Entropia do vapor na saída da turbina a vapor (3 bar, 133,6 °C) (kJ/kg. K)

D – Entropia do líquido saturado na saída do condensador (3 bar, 133,6 °C) (kJ/kg. K)

E – Pressão do vapor superaquecido na entrada da turbina a vapor (bar)

F – Entalpia do vapor na entrada da turbina a vapor (kJ/kg)

G – Entropia do vapor na entrada da turbina a vapor (kJ/kg. K)

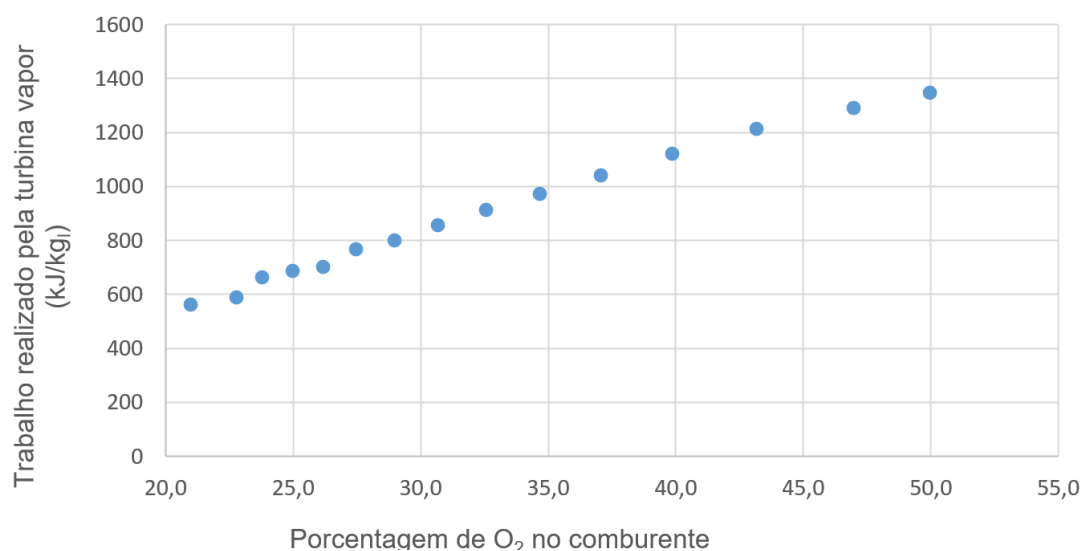
Como pode ser observado na **Tabela 11**, na medida em que se aumenta a concentração de oxigênio na corrente de entrada do comburente, tem-se um aumento no trabalho produzido pela turbina a vapor, decorrente da elevação da temperatura e da pressão do vapor superaquecido que entra na turbina. A **Figura 12** apresenta graficamente esta variação com resultados expressos em energia por massa de vapor e na **Figura 13**, os resultados expressos em energia em função da alimentação de combustível e, conhecimentos das entalpias de entrada e saída nos pontos (A e B) do ciclo a vapor.

Tabela 11 – Dados termodinâmicos para determinação da temperatura de entrada da água no trocador de calor, lado vapor

| Reação | Título | Entalpia entrada kJ/kg | Entalpia saída isentrópico kJ/kg | Entalpia saída eficiência 89% kJ/kg | Wt kJ/kg | Wt kJ/kmol combustível |
|--------|--------|------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------|------------------------|
| 1 | 0,990 | 3331 | 2703 | 2772 | 559 | 46599 |
| 2 | 1,008 | 3403 | 2742 | 2815 | 588 | 48709 |
| 3 | 0,980 | 3427 | 2682 | 2764 | 663 | 55432 |
| 4 | 0,993 | 3480 | 2709 | 2794 | 685 | 57355 |
| 5 | 1,000 | 3509 | 2725 | 2811 | 698 | 57177 |
| 6 | 0,987 | 3558 | 2697 | 2792 | 766 | 63219 |
| 7 | 1,000 | 3619 | 2726 | 2824 | 795 | 64923 |
| 8 | 0,992 | 3669 | 2709 | 2815 | 854 | 69273 |
| 9 | 0,989 | 3726 | 2702 | 2815 | 911 | 73066 |
| 10 | 0,990 | 3795 | 2704 | 2824 | 971 | 76778 |
| 11 | 0,997 | 3887 | 2719 | 2847 | 1040 | 81178 |
| 12 | 0,993 | 3966 | 2710 | 2848 | 1118 | 85520 |
| 13 | 0,978 | 4038 | 2678 | 2828 | 1210 | 90701 |
| 14 | 1,001 | 4171 | 2726 | 2885 | 1286 | 92970 |
| 15 | 1,018 | 4273 | 2763 | 2929 | 1344 | 94499 |

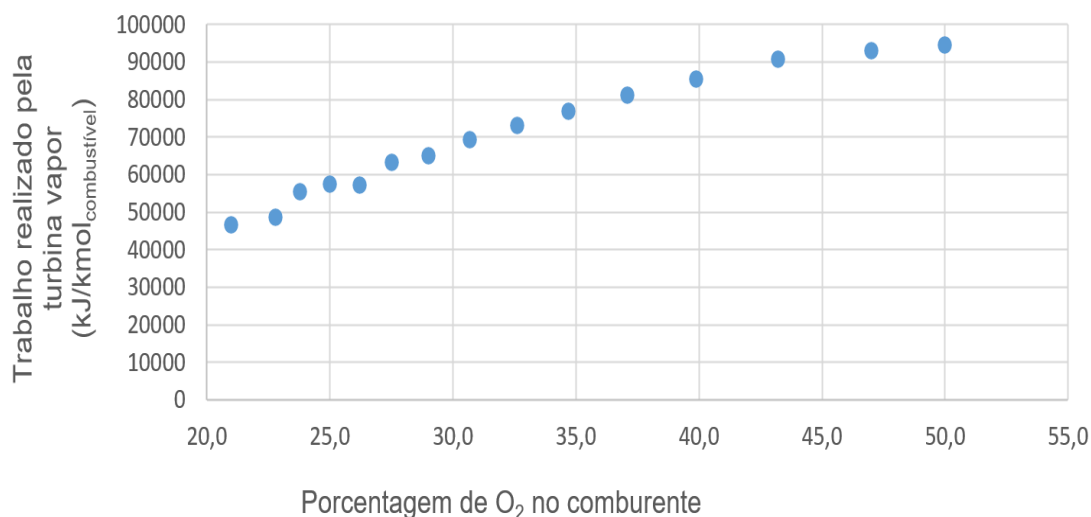
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 13 – Trabalho realizado pela turbina a vapor expressos em kJ/kg de vapor em função da concentração do oxigênio na corrente do comburente



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 14 – Trabalho realizado pela turbina a vapor expressos em kJ/mol combustível em função da concentração do oxigênio na corrente do comburente.



Fonte: elaborado pelo autor

Uma vez estabelecidos os níveis de energia na saída da turbina, conforme apresentado na **Tabela 11**, as correntes foram submetidas ao resfriamento em trocador de calor, até condição de líquido saturado em pressão de 3 bar, apresentando temperatura de 133,6° C, entalpia específica correspondente ao líquido saturado de 561,47 kJ/kg e entropia específica de 1,6718 kJ/kg.

A partir da saída do condensador, o líquido foi bombeado até a pressão correspondente à entrada da turbina a vapor, tendo então uma entalpia específica correspondente ao líquido comprimido em cada nível de pressão, com suas respectivas temperaturas. A etapa de bombeamento foi admitida como isentrópica e os valores correspondentes a cada determinação, em função da variação de oxigênio, são apresentados na **Tabela 12**.

Tabela 12 – Dados termodinâmicos e de energia desde a saída da turbina até etapa final de bombeamento.

| Reação | Entalpia saída turbina kJ/kg | Pressão final bombeamento (bar) | Entalpia saída bomba kJ/kg | Temperatura saída bomba (°C) | Calor removido no condensador (kJ/kg) |
|--------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--|
| 1 | 2772 | 40 | 568 | 134,60 | 2211 |
| 2 | 2815 | 40 | 568 | 134,60 | 2254 |
| 3 | 2764 | 60 | 568 | 134,20 | 2203 |
| 4 | 2794 | 60 | 568 | 134,20 | 2233 |
| 5 | 2811 | 60 | 568 | 134,20 | 2249 |
| 6 | 2792 | 80 | 572 | 134,52 | 2230 |
| 7 | 2824 | 80 | 572 | 134,52 | 2263 |
| 8 | 2815 | 100 | 573 | 134,67 | 2253 |
| 9 | 2815 | 120 | 576 | 134,89 | 2253 |
| 10 | 2824 | 140 | 576 | 134,89 | 2263 |
| 11 | 2847 | 160 | 581 | 135,26 | 2286 |
| 12 | 2848 | 200 | 583 | 135,56 | 2287 |
| 13 | 2828 | 280 | 604 | 138,16 | 2266 |
| 14 | 2885 | 280 | 604 | 138,16 | 2324 |
| 15 | 2929 | 280 | 604 | 138,16 | 2368 |

Fonte: elaborado pelo autor

Determinadas as temperaturas das correntes do lado do vapor, pode-se então obter a temperatura de saída da corrente dos gases (40 °C acima da temperatura do lado vapor, conforme estabelecido) e, a partir desta informação e conhecendo a entalpia da corrente, determinar o calor transferido da corrente gasosa para a água, determinar a massa de água no ciclo em cada composição e o trabalho requerido para bombeamento. Os resultados estão apresentados na **Tabela 13**.

Tabela 13 – Dados termodinâmicos e de energia do trocador de calor (gases e água) e trabalho de bombeamento.

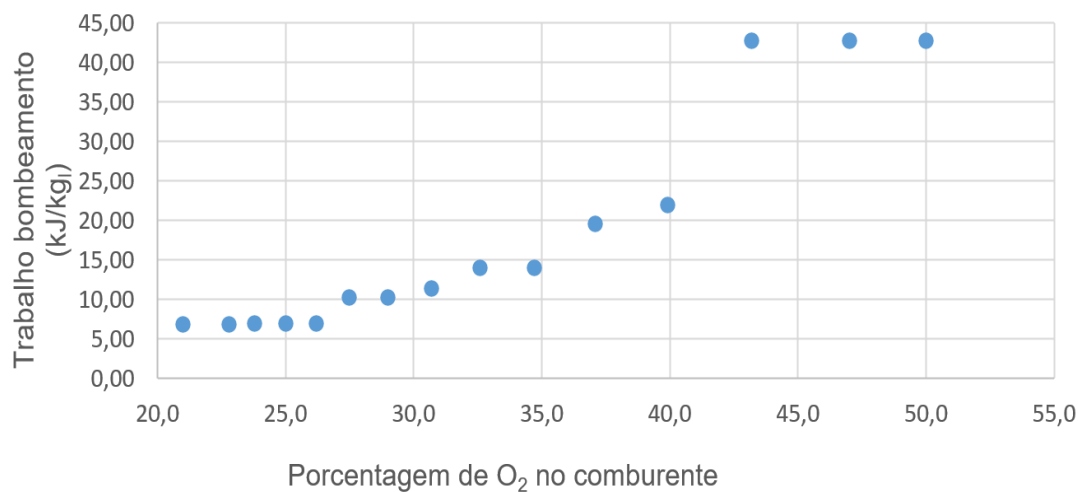
| Reação | Temperatura saída gases (°C) | Entalpia gases de saída kJ/kg | Energia transferida água kJ/kg | Massa de água no ciclo vapor (kg) | Trabalho bombeamento (kJ/kg) |
|--------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| 1 | 447,75 | 450 | 333 | 83,30 | 6,81 |
| 2 | 447,75 | 450 | 367 | 82,88 | 6,81 |
| 3 | 447,35 | 449 | 389 | 83,66 | 6,94 |
| 4 | 447,35 | 449 | 414 | 83,67 | 6,94 |
| 5 | 447,35 | 449 | 428 | 81,86 | 6,94 |
| 6 | 447,67 | 449 | 459 | 82,49 | 10,25 |
| 7 | 447,67 | 449 | 488 | 81,68 | 10,25 |
| 8 | 447,82 | 450 | 518 | 81,07 | 11,40 |
| 9 | 448,04 | 450 | 551 | 80,16 | 14,05 |
| 10 | 448,04 | 450 | 588 | 79,06 | 14,05 |
| 11 | 448,41 | 450 | 635 | 78,09 | 19,52 |
| 12 | 448,71 | 450 | 680 | 76,52 | 21,91 |
| 13 | 451,31 | 453 | 725 | 74,96 | 42,72 |
| 14 | 451,31 | 453 | 784 | 72,30 | 42,72 |
| 15 | 451,31 | 453 | 829 | 70,34 | 42,72 |

Fonte: elaborado pelo autor

A **Figura 14** apresenta o trabalho de bombeamento requerido em função da variação de oxigênio na corrente do comburente. Nota-se que não apresenta um comportamento contínuo decorrente das definições aproximadas das pressões do vapor superaquecido, de modo a se atender aos requisitos de escoamento isentrópico. No entanto, verifica-se que à medida em que a concentração de oxigênio aumenta o trabalho de bombeamento requerido também aumenta decorrente da maior transferência de energia no trocador de calor (**Figura 15**) e maior pressão na entrada da turbina.

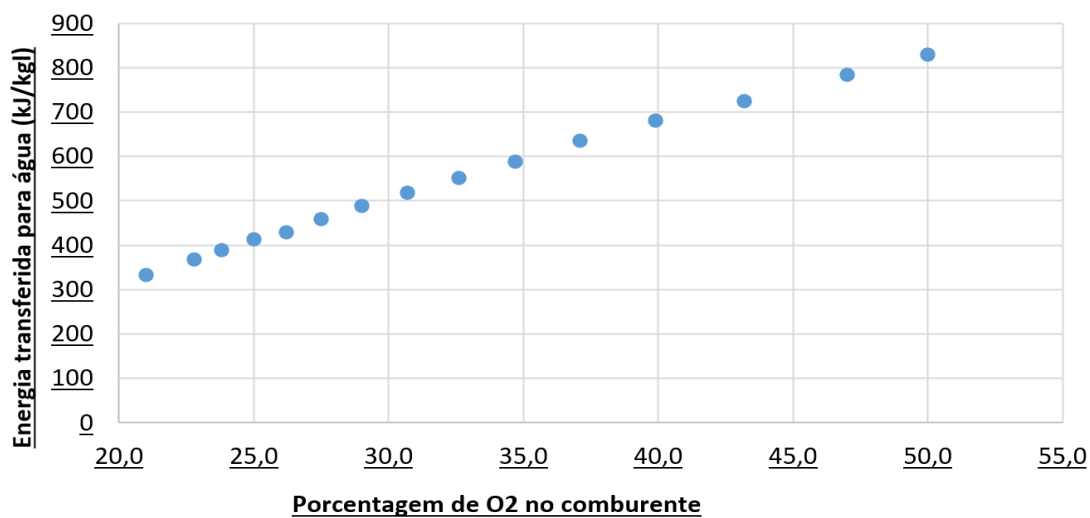
A elevação acentuada do trabalho de bombeamento e posterior manutenção do nível energético é decorrente da variação abrupta da pressão do vapor em condições isentrópicas e manutenção da pressão com o aumento da concentração de oxigênio na corrente.

Figura 15 – Trabalho requerido pela bomba no ciclo a vapor, em função da variação da concentração de oxigênio na corrente de comburente.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 16 – Energia transferida para a água em função da variação da concentração de oxigênio na corrente de comburente



Fonte: elaborado pelo autor

3.6 Eficiência térmica do ciclo combinado

Uma vez determinados os níveis de energia envolvidos em cada ponto do ciclo combinado, pode-se, a partir de uma base comum, avaliar o trabalho produzido em cada uma das turbinas e os trabalhos requeridos, tanto para compressão quanto para bombeamento, para, em função da energia que é adicionada no sistema, avaliar a eficiência do ciclo, quando se promove uma variação na concentração de oxigênio na corrente de comburente. A **Tabela 14** apresenta a energia adicionada no sistema quanto os trabalhos, tanto produzidos quanto requeridos, na avaliação da eficiência do ciclo combinado.

Tabela 14 – Energia fornecida ao sistema, energias geradas nas turbinas, demandadas nas etapas de compressão e bombeamento e eficiência térmica do ciclo combinado.

| A | B | C | D | E | F | G |
|------|--------|-------|------|--------|-------|------|
| 21,0 | 648788 | 85055 | 567 | 344359 | 46599 | 47,1 |
| 22,8 | 652197 | 78368 | 564 | 340422 | 48709 | 47,6 |
| 23,8 | 653901 | 75024 | 581 | 338991 | 55432 | 48,8 |
| 25,0 | 655605 | 71681 | 581 | 338912 | 57355 | 49,4 |
| 26,2 | 657310 | 68337 | 568 | 331910 | 57177 | 48,7 |
| 27,5 | 659014 | 64994 | 845 | 333193 | 63219 | 50,2 |
| 29,0 | 660718 | 61650 | 837 | 331741 | 64923 | 50,6 |
| 30,7 | 662421 | 58310 | 924 | 329365 | 69273 | 51,2 |
| 32,6 | 664134 | 54949 | 1126 | 326954 | 73066 | 51,8 |
| 34,7 | 665829 | 51623 | 1111 | 324990 | 76778 | 52,4 |
| 37,1 | 667534 | 48280 | 1525 | 324858 | 81178 | 53,4 |
| 39,9 | 669238 | 44936 | 1676 | 321607 | 85520 | 53,9 |
| 43,2 | 670943 | 41593 | 3202 | 317515 | 90701 | 54,2 |
| 47,0 | 672647 | 38249 | 3088 | 314695 | 92970 | 54,5 |
| 50,0 | 673808 | 35972 | 3005 | 312523 | 94499 | 54,6 |

Fonte: elaborado pelo autor

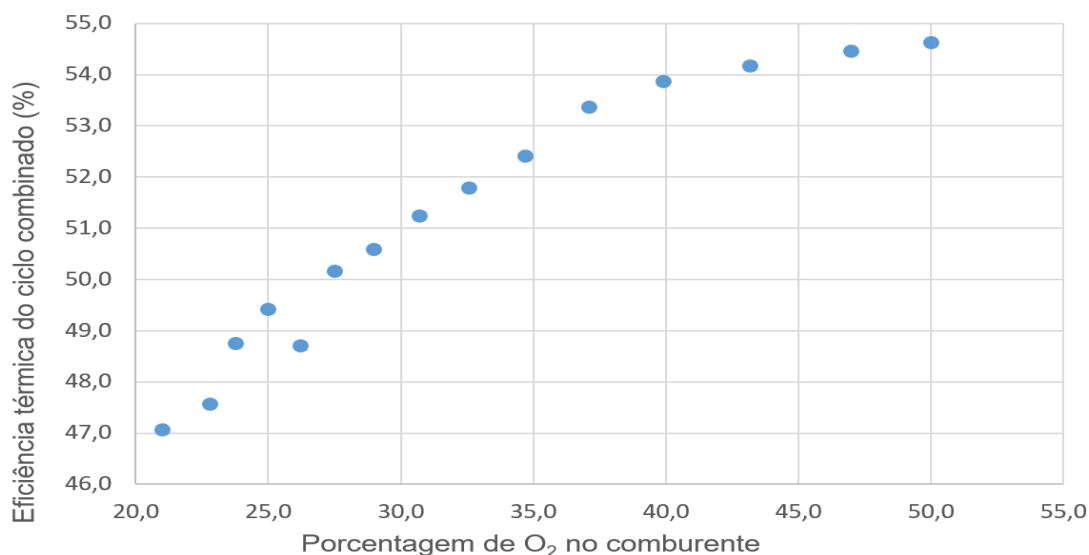
Legenda:

- A – Concentração de oxigênio na corrente do comburente (%)
- B – Energia fornecida ao ciclo combinado (kJ/kmol combustível)
- C – Trabalho de compressão do comburente (kJ/kmol combustível)
- D – Trabalho de bombeamento ciclo vapor (kJ/kmol combustível)
- E – Trabalho produzido turbina a gás (kJ/kmol combustível)
- F – Trabalho produzido turbina a vapor (kJ/kmol combustível)
- G – Eficiência térmica do ciclo combinado (%)

A **Figura 17** apresenta a variação da eficiência térmica do ciclo combinado com a variação da concentração de oxigênio na corrente do comburente.

Como pode ser observada na **Figura 17**, a eficiência térmica do ciclo aumenta na medida em que se aumenta a concentração de oxigênio na corrente do comburente. A variação observada na figura é decorrente dos ajustes manuais de propriedades termodinâmicas para atendimento a critérios e conceitos pré-estabelecidos. Este resultado mostra que, a partir de um sistema de potência existente, pode-se associar um processo de enriquecimento de oxigênio na corrente do comburente, com resultados promissores em termos de aumento de eficiência térmica.

Figura 17 – Variação da eficiência térmica do ciclo combinado em função da variação da concentração de oxigênio na corrente de comburente.



Fonte: elaborado pelo autor

3.7 Energia disponível para cogeração

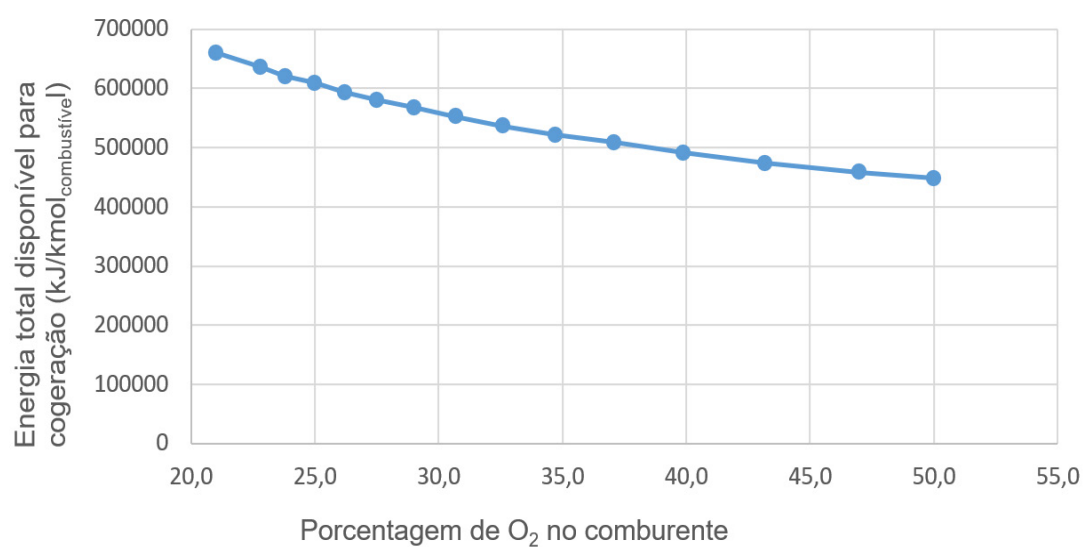
No sistema são verificadas correntes com energia disponível para emprego em sistemas de recuperação de calor (cogeração). A **Tabela 15** apresenta as principais fontes, sendo o calor na combustão, a corrente de gás que sai do trocador de calor e a corrente de água do condensador. A **Figura 18** apresenta graficamente a energia total disponível para cogeração em função da variação da concentração de oxigênio na corrente do gás comburente.

Tabela 15 – Energia disponível para emprego em sistemas de cogeração

| Reação | Concentração oxigênio (%) | Energia combustor kJ/kmolcombustível | Energia gases kJ/kmolcombustível | Energia trocador calor kJ/kmolcombustível | Energia total disponível kJ/kmolcombustível |
|--------|---------------------------|---|-------------------------------------|--|--|
| 1 | 21,0 | 165336 | 310954 | 184144 | 660435 |
| 2 | 22,8 | 161928 | 287661 | 186774 | 636363 |
| 3 | 23,8 | 160223 | 275765 | 184263 | 620251 |
| 4 | 25,0 | 158519 | 264129 | 186810 | 609458 |
| 5 | 26,2 | 156815 | 252493 | 184148 | 593456 |
| 6 | 27,5 | 155110 | 241034 | 183966 | 580111 |
| 7 | 29,0 | 153406 | 229390 | 184817 | 567613 |
| 8 | 30,7 | 151703 | 217831 | 182670 | 552204 |
| 9 | 32,6 | 149990 | 206221 | 180614 | 536825 |
| 10 | 34,7 | 148295 | 194630 | 178892 | 521816 |
| 11 | 37,1 | 146590 | 183130 | 178484 | 508205 |
| 12 | 39,9 | 144886 | 171584 | 174990 | 491461 |
| 13 | 43,2 | 143182 | 160853 | 169867 | 473902 |
| 14 | 47,0 | 141477 | 149113 | 168020 | 458610 |
| 15 | 50,0 | 140317 | 141116 | 166546 | 447979 |

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 18 – Energia total disponível para cogeração, em função da variação da concentração de oxigênio na corrente de comburente.



Fonte: elaborado pelo autor

Como pode ser observado na **Figura 18**, na medida em que se aumenta a concentração de oxigênio na corrente do gás comburente, a energia total disponível para emprego em sistemas de cogeração é reduzida. Neste contexto torna-se importante a avaliação do ponto de vista de objetivo final, se a geração de potência com reaproveitamento em sistemas de cogeração ou o inverso, onde o excedente é empregado para geração de potência.

4 Conclusões

Com base nos resultados apresentados e discutidos e tomando-se como referência os objetivos, conclui-se que:

- I. O trabalho de compressão do comburente é reduzido em nível de até 58%, com o aumento da concentração de oxigênio na corrente de comburente, decorrente da redução de volume demandado para a combustão, considerando ainda o excesso de oxidante.
- II. Um efeito contrário é verificado na turbina a gás, com uma redução de aproximadamente 9% na potência desenvolvida. Efeito pequeno considerando a redução da corrente de gás em torno de 56% do volume de gás que escoou pelo equipamento.
- III. O aumento na pressão de trabalho da turbina a vapor com o aumento da concentração de oxigênio resulta em um aumento da potência desenvolvida em níveis da ordem de 100%.
- IV. No ciclo a vapor, com o aumento da pressão do vapor superaquecido que entra da turbina em função do aumento da temperatura, tem-se um trabalho requerido pela bomba maior em até 400% em relação ao processo operando com ar atmosférico.
- V. O aumento da concentração de oxidante de 21% para 50% na corrente do comburente impacta em uma redução de aproximadamente 32% na energia disponível para uso em sistemas de cogeração.
- VI. A eficiência térmica de um ciclo combinado aumenta com o aumento da concentração de oxigênio na corrente de comburente. Nesta avaliação, foi verificado um aumento de aproximadamente 7,5% da eficiência quando do enriquecimento da corrente do comburente com oxigênio, até níveis de aproximadamente 50%.

5 Referências

BAUKAL, C. Air Products and Chemical, Inc. **Combustion Engineering and Combustion gases-Environmental**, CRC Press LLC, pág. 621, 2013.

BIZZO, W. A. **Geração, distribuição e utilização de vapor**. Apostila do curso EM 722 - Geração, Distribuição e Utilização de Vapor- Faculdade de Engenharia Mecânica. UNICAMP, Pag. 66, 67, 2013.

BOEIRA, W. S. **Análise do comportamento de uma turbina a gás operando com combustão enriquecida com oxigênio**. Trabalho de Graduação. UFRGS. Porto Alegre, pág.29, 2010.

BUOSI, L. **Oportunidade de substituição de turbina a gás por motores de combustão interna aplicados a ciclos combinados em sistemas de potências em operação – Análise técnica e econômica**. São Paulo, 2019. p142.

ÇENGEL Y. A. e BOLES M. A. **Termodinâmica**- Editora McGraw Hill: 7ª edição. 1035p. (2013).

GABRIEL, P.G. **Análise e otimização de ciclo combinado gás-vapor alimentado por biocombustíveis**, Tese de Mestrado, UFRJ, 2015.

HIMMELBLAU, D. M., RIGGS B. J. **Engenharia Química Princípios e Cálculos**. Rio de Janeiro. LTC. 2006. p846. Cap.7.

INCROPERA F. P. DEWITT. D.P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Livros técnicas e Científicos Editora, 2006.

KALATALO, D.N. **Análises Energéticas de Ciclos Combinados**, Projeto de Graduação, UNB Faculdade de Tecnologias Departamento de Engenharia Mecânica, pág. 110. Acesso 14 – 31, 2004.

LEMOS, F. A. - **Análise Energética de uma usina Termelétrica operando em um ciclo combinado**- UFRJ/ Escola Politécnica, RJ. Pág. 75. Acesso pág. 6 – 62, 2018.

MAIDANA, C. F.; CAROTENUTO, A. P. S.; SMITH S. P. **Analysis of Oxygen-Enhanced Combustion of Gas Power** Uberlândia, MG Brazilian: 13th Congresso of Termal Sciences and Engineering, 2010.

MADEIRA, A. C. F. **Avaliação da tecnologia de adsorção "PSA" para remoção de nitrogênio do gás natural** – Tese de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 25. 2008.

MORAN, M.J.; SHAPIRO, H. N.; BOETTNER, D. D.; BAILEY, M. B. **Princípios de Termodinâmica para Engenharia**, 7ª Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos – Editora - S.A. 2015. p. 681.

MÔNICA, M. A. M. S., NEVES, C. F. C., JORDÃO. E. VASCONCELOS, W. L. **Separação do ar através de adsorção em zeólitas**, Artigo - EPEN - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. CDTN. p 1- 6. 2020.

PINHO, T.; CARLOS, M.C.; **Sistemas Térmicos** – Faculdade de Engenharia Universidade do Porto Departamento de Engenharia Mecânica, – pág. 227. Acesso pág. 3 – 12, 2014.

RAYAPROLU K.; **Boiler for Power and Process** –, CRC. Press, Flórida, 1ªed. 2006.

10.29327/2152495.6.21-2



Modelos paramétricos para estimativa de custos de tubulação no Brasil

Parametric models for conceptual cost estimation of industrial tanks and piping: a case study for Brazil

Natalia Beretta Del Corona^a, Eduardo Luiz Machado^{bc}

Resumo

A estimativa de custo de equipamentos por meio de equações paramétricas é uma ferramenta importante para a tomada de decisão do engenheiro durante o projeto de um processo produtivo. Os modelos paramétricos disponíveis hoje na literatura têm base em preços praticados nos Estados Unidos e não refletem custos de fabricantes brasileiros. O presente trabalho usa dados históricos de compra de uma empresa química para reavaliar os parâmetros propostos por Towler e Sinnott (2008) para tubulação, com base em preços praticados no Brasil. Foram gerados conjuntos de parâmetros para os materiais aço carbono e aço inox. A margem de erro do modelo foi medida segundo o Erro Percentual Absoluto Médio, cujo valor máximo buscado é de 40%, correspondente à fase FEL 1 de projeto.

Abstract

Equipment cost estimation using parametric equations is a useful tool for engineer's decision making throughout the process project. Cost models currently available in literature are mainly based on United States' costs and do not represent Brazilian suppliers' prices. This work uses historical data of purchase prices paid by a

^a Mestrado 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 Diretor Técnico em Ensino Tecnológico, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

* E-mail: nataliabdc@hotmail.com

Palavras-chave: estimativa de custo; modelo paramétrico; equipamento industrial; tubulação; fabricante brasileiro.

Keywords: cost estimation; parametric model; piping; Brazilian price.

chemical company to reevaluate the parameters proposed by Towler and Sinnott (2008) for piping cost estimation. Two groups of parameters were generated on Minitab: one for carbon steel and one for stainless steel. The margin of error was measured by the Mean Absolute Percentage Error (MAPE), which maximum target value is 40%, corresponding to FEL 1 phase of project.

1 Introdução

O investimento envolvido e execução de um projeto são estimados desde a sua concepção e normalmente é reavaliado em mais de uma fase, de modo que a precisão da estimativa aumente à medida que as etapas avancem. Projetos cuja ordem de magnitude do investimento está muito acima do retorno esperado não justificam o recurso humano dispendido para seguir até o final do detalhamento. Nesse sentido, uma estimativa de custo eficaz deve equilibrar o grau de precisão requerida com o tempo necessário para elaborá-la: em geral quanto mais simplificada uma estimativa, maior a margem de erro devido à menor disponibilidade de informação.

Uma forma de estimar o custo de equipamentos com base nas informações preliminares de projeto é por meio de equações paramétricas disponíveis na literatura. Modelos que correlacionam o custo de um item com parâmetros simples de projeto – como diâmetro e altura do equipamento – são ferramentas eficientes para que o engenheiro seja capaz de avaliar os custos dos equipamentos projetados, e assim otimizá-los desde a concepção.

O modelo proposto por Towler e Sinnott (2008) para tubulação foi adotado neste trabalho, devido à sua simplicidade. Os parâmetros propostos pelos autores para o modelo estão baseados em preços praticados nos Estados Unidos, de modo que não refletem os custos brasileiros para os equipamentos fabricados nacionalmente.

Este trabalho propõe, para as equações disponíveis na literatura, parâmetros baseados em preços brasileiros de tubulações, item comum para o engenheiro de processo no projeto de qualquer planta química ou petroquímica. A margem de erro admitida para a estimativa de custos é de $\pm 40\%$, compatível com a fase 1 dos projetos que seguem a metodologia Front End Loading (FEL).

Para que esta equação seja útil nos próximos anos, é preciso fazer uma correção temporal dos resultados obtidos. Porém, apesar de a literatura americana definir muito bem o índice a ser usado para esta correção, não está claro na literatura brasileira qual a taxa a ser aplicada a equipamentos da indústria química e petroquímica no país. Nesse sentido, também foram analisados neste trabalho os índices de preços existentes e disponíveis para propor uma forma adequada de correção temporal.

2 Referencial teórico

O objetivo desta seção é apresentar os principais conceitos e metodologias utilizados neste trabalho.

2.1 Metodologia FEL

Uma prática comum de gerenciamento de projeto encontrada na indústria é o *Front End Loading* (FEL), metodologia idealizada pelo *Independent Project Analysis* (IPA) que divide a avaliação do investimento em *gates* (portões) de aprovação. A cada fase, avança-se no aprofundamento do projeto e a estimativa de investimento deve se tornar mais precisa, de modo que ao final da fase de detalhamento o orçamento proposto possa ser cumprido com o menor desvio possível.

O principal objetivo da metodologia é antecipar mudanças de escopo, que são mais custosas à medida que o projeto avança. O número e tamanho das alterações posteriores no projeto são reduzidos se a etapa de definição de escopo for bem caracterizada. Nesse sentido, a metodologia estabelece quais documentos de engenharia devem ser elaborados em cada fase (BARBOSA; PINHEIRO; JUNIOR, 2013). A **Tabela 1** apresenta os principais documentos.

Tabela 1 – Entregáveis de cada fase da metodologia FEL

| Característica | | Entregáveis |
|----------------|-------------------------------|---|
| FEL 1 | Identificação da oportunidade | Declaração de escopo Estudo de alternativas Estimativa de custos inicial |
| FEL 2 | Engenharia conceitual | Análise de risco preliminar <i>Layout</i> Engenharia conceitual ¹ Estimativa de orçamento |
| FEL 3 | Engenharia básica | Especificações de equipamentos Plano de execução e compras Documentos de engenharia básica ² |

Fonte: adaptado de Barbosa *et al.* (2013)

1 Fluxogramas preliminares

2 Fluxogramas de engenharia, folhas de dados, descritivos de controle, entre outros.

Na **Tabela 2** estão indicadas as margens de erro admitidas para cada fase FEL do projeto, porém é importante considerar que estes números podem sofrer pequena variação a depender da empresa que o aplica (GREEN; PERRY, 2008).

Tabela 2 – Classificação FEL das fases de estimativa de investimento

| | FEL 1 | FEL 2 | FEL 3 |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|
| Margem de erro da estimativa de custo | ± 40% | ± 25% | ± 10% |
| Horas acumuladas de engenharia | 1 – 5% | 5 – 15% | 15 – 30% |
| Contingência | 15 – 20% | 10 – 15% | 8 – 12% |

Fonte: Green e Perry (2008)

A estimativa do custo de equipamentos e materiais, que acontece desde FEL 1, pode basear-se em históricos de compra, referências externas ou equações paramétricas; nesta etapa as informações de projeto são insuficientes para realizar uma cotação no mercado.

2.2 Correção temporal do investimento

Se o custo de um ativo é conhecido em certo tempo, ele pode ser estimado em momento futuro usando um fator de multiplicação chamado Índice de Preço. Nos Estados Unidos, o índice mais utilizado é o *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI), publicado mensalmente na revista *Chemical Engineering* cujo histórico breve está exemplificado na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Histórico do índice americano Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI)

| | Jan/18 (preliminar) | Dez/17 | Jan/17 |
|----------------------------------|------------------------|--------|--------|
| Índice CE | 576,4 | 572,9 | 553,1 |
| Equipamento | 567,5 | 691,8 | 664,2 |
| Trocadores de calor e tanques | 606,2 | 604,9 | 578,3 |
| Maquinaria de processo | 697,1 | 694,0 | 669,5 |
| Tubulação, válvulas e acessórios | 910,2 | 893,5 | 835,2 |
| Instrumentos de processo | 416,0 | 410,7 | 398,4 |
| Bombas e compressores | 1.001,0 | 996,4 | 971,3 |
| Equipamentos elétricos | 531,2 | 524,1 | 512,6 |
| Estrutura e suporte | 736,1 | 732,7 | 722,4 |
| Mão de obra de montagem | 328,4 | 330,4 | 324,3 |
| Construções | 570,4 | 567,4 | 550,2 |
| Engenharia e supervisão | 309,2 | 308,9 | 313,5 |

Fonte: Chemical Engineering (2018)

No Brasil, a revista Conjuntura Econômica da Fundação Getúlio Vargas (FGV) publica alguns índices de preços mensalmente. O Índice Geral de Preços (IGP) é calculado desde 1947 pela FGV e trata-se de uma média ponderada de três outros índices:

- Índice de Preços ao Produtor Amplo (IPA), usado para correção de preços de produtos agropecuários e industriais nos estágios de comercialização anteriores ao consumo final – peso 60%;
- Índice de Preços ao Consumidor (IPC), que serve como referência para avaliar o poder de compra do consumidor – peso 30%;
- Índice Nacional da Construção Civil (INCC), que reflete evolução dos custos de construções habitacionais – peso de 10%.

Por sua vez, o IPA é composição do preço de produtos relacionados à agropecuária – cujo peso é de 24% – e de produtos industriais (extração e transformação), que representa 76%. Dentro dos índices de produtos industriais, dois são particularmente interessantes para este trabalho. Estes índices estão relacionados e apresentam breve histórico na **Tabela 4**, na qual a hierarquia "grupo" é uma das partes componentes da "divisão", cujo peso é indicado na segunda coluna.

Apesar de serem pouco representativos dentro de suas divisões, estes são os índices abertos mais acessíveis para os grupos de tubos e tanques.

Tabela 4 – Índices de Preço FGV para Indústria de Transformação

| Hierarquia | Peso | Classe de atividade e descrição dos produtos | Produto | Código DI | Valor Set/15 | Valor Set/16 |
|------------|------|--|----------|-----------|--------------|--------------|
| DIVISÃO | 100% | Metalurgia básica | FGVDADOS | 1420787 | 143,33 | 147,32 |
| GRUPO | 8,8% | Tubos de ferro e aço | PREMIUM | 1420803 | Não disp. | Não disp. |
| DIVISÃO | 100% | Produtos de metal | FGVDADOS | 1420817 | 150,361 | 162,667 |
| GRUPO | 2,1% | Tanques e reservatórios metálicos | PREMIUM | 1420821 | Não disp. | Não disp. |

Fonte: adaptado de Instituto Brasileiro de Economia (2016) e Revista Conjuntura Econômica (2015 -2016)

2.3 Modelos paramétricos

Modelos paramétricos são recursos muito úteis para estimativas preliminares de custo no início de um projeto, quando poucas informações de engenharia estão disponíveis.

O desenvolvimento de um modelo paramétrico requer a definição clara do objeto de estudo e suas características (material, *range* de capacidade, etc.). O uso de dados da própria empresa, que reflitam suas práticas de engenharia, tecnologia e seu *vendor list*, pode resultar em modelos de melhor qualidade (ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF COST ENGINEERING, 2012).

Para cumprir a sua função, um modelo paramétrico deve estar baseado em variáveis - chave - que possam ser definidas desde o início do projeto - e devem permitir o escalonamento temporal do seu resultado.

Exemplos simples de equações paramétricas amplamente usadas são os fatores de capacidade e módulos de custo. A equação mais simples e amplamente utilizada para escalonamento de custo de equipamentos é descrita pela **Equação (1)**:

$$\frac{C_{e,1}}{C_{e,2}} = \left(\frac{S_1}{S_2}\right)^n \quad (1)$$

onde $C_{e,i}$ é o custo do equipamento, S_i é o fator de capacidade do equipamento e n é o expoente de escala.

A primeira menção a esta relação de capacidade foi feita por Williams (1947), quando passou a ser conhecida como "regra dos seis décimos" (*six-tenths rule*), pois o valor sugerido de n era 0,6. Chilton (1950) mais tarde confirmou a aplicação da regra inclusive para unidades produtivas inteiras. Posteriormente o expoente de escala 0,6 foi questionado e Guthrie (1969) propôs expoentes diferentes para os principais equipamentos industriais.

O expoente n é determinado empiricamente com base em dados históricos de preços e teoricamente pode assumir qualquer valor real que explique a relação de custos de equipamentos de diferentes capacidades. Apesar de ser expresso como uma constante, o expoente n tende a ser maior com o aumento da capacidade da unidade/ equipamento. Por exemplo, n pode valer 0,70 entre as capacidades A e B, mas entre as capacidades C e D seu melhor valor seria de 0,75 (ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF COST ENGINEERING, 2012).

Ao longo dos anos, outros autores também sugeriram expoentes revisados para cada equipamento em particular. Na **Tabela 5** estão relacionados alguns valores de n indicados por Perry e Green (1997).

Tabela 5 – Coeficiente de capacidade para diferentes equipamentos

| Tipo de equipamento | Range de correlação | Unidade de capacidade | n |
|---|---------------------|-----------------------|--------|
| Compressor recíproco movido a motor (< 1000 lbf/in ²) | 0,75 - 1490 | kW | 0,84 |
| Trocador de calor casco e tubo em AC | 1,9 - 1860 | m ² | 0,59 |
| Bomba centrífuga em AC, excluindo motor | 30 - 300 | kW | 0,67 |
| Tanque atmosférico vertical em AC | 0,4 - 76 | m ³ | 0,30 |
| Ventilador centrífugo | 0,24 - 71 | N m ³ /s | 0,60 |
| Tubulação em AC (instalada: x 6 - 7) | 1 - 24 | pol | 0,0093 |

Fonte: Perry e Green (1997)

A generalização da **Equação (1)** resulta no modelo (2).

$$C_e = bS^n \quad (1)$$

Assim como n , b é um parâmetro empírico do modelo, que representa a constante de regressão correspondente a $C_{e,2}/S_2^n$.

Ao longo dos anos alguns autores sugeriram o acréscimo de mais parâmetros ao modelo, mas hoje a **Equação (1)** ainda é amplamente usada para cálculos rápidos do custo de ativos devido à sua simplicidade.

Towler e Sinnott (2008) propuseram uma modificação simples à **Equação (1)**, acrescentaram mais um parâmetro a à correlação, resultando na **Equação (2)**.

$$C_e = a + bS^n \quad (2)$$

Particularmente para tubulação, Towler e Sinnott (2008) sugerem que $a = 0$ e o fator de capacidade $S =$ diâmetro D da tubulação. Os parâmetros b e n dependem do material e *schedule* (espessura) da tubulação. Por fim, o custo da tubulação instalada – incluindo acessórios e montagem –, segundo os autores, é calculado conforme **Equação (3)**.

$$C_{tub} = bD^n \quad (3)$$

Para diâmetro em polegadas, os parâmetros b e n sugeridos pelos autores constam na **Tabela 6**. Os resultados, em dólares por pé de tubulação, têm base na Costa do Golfo (Estados Unidos) em Janeiro de 2006, quando o CEPCI valia 478,6.

Tabela 6 – Parâmetros de custo de tubulação por Towler e Sinnott

| Material | Range de diâmetro | b | n |
|------------------|-------------------|------|------|
| Aço carbono A106 | 1 a 8" | 17,4 | 0,74 |
| | 10 a 24" | 1,03 | 1,73 |
| Aço inox 304 | 1 a 8" | 24,5 | 0,9 |
| | 10 a 24" | 2,74 | 1,7 |

Fonte: Towler e Sinnott (2008)

Apesar de não apresentar nenhuma medida de precisão ou qualidade de ajuste do modelo, Towler e Sinnott (2008) pontuam que as equações propostas são simplificadas e devem ser aplicadas apenas em estimativas preliminares.

2.4 Itens de tubulação e montagem

Segundo Conforto e Spranger (2008), o item "Materiais" representa cerca de 20% do custo total de uma instalação industrial. Destes, aproximadamente 47% equivalem à disciplina de tubulação: os demais estão distribuídos entre instrumentação, eletricidade, estruturas metálicas, entre outras.

Entende-se como elementos de tubulação: tubos, flanges, válvulas, conexões, parafusos/porcas, juntas/ gaxetas e suportes.

As válvulas fazem o controle da circulação do fluido nas linhas e podem ser de diversos tipos, a depender de sua função: bloqueio ou regulação. As conexões compreendem curvas, reduções, tês, etc. Conforto e Spranger (2008) sugerem os percentuais de custo de conexões sobre o custo de tubos segundo **Tabela 7**

Tabela 7 – Percentual do custo de conexões sobre tubulação

| Material | Diâmetro | % do custo dos tubos |
|------------------|-------------|----------------------|
| Aço carbono | Até 2 1/2" | 102,7 |
| | De 3 a 6" | 64,3 |
| | De 8 a 14" | 33,3 |
| | De 16 a 20" | 17,2 |
| Aço-liga ou inox | Até 2 1/2" | 45,4 |
| | De 3 a 6" | 36,1 |
| | De 8 a 14" | 5,4 |

Fonte: Conforto e Spranger (2008)

O recurso humano necessário para a pré-montagem, montagem e testes hidráulicos de tubos, válvulas, conexões e acessórios em aço carbono, segundo Conforto e Spranger (2008), pode ser calculado conforme **Tabela 8**.

Tabela 8 – Mão de obra direta para montagem de tubulação

| Diâmetro | Índice |
|----------|-----------|
| 3/4" | 6,7 hh/m |
| 1" | 7,2 hh/m |
| 2" | 8,7 hh/m |
| 3" | 10,1 hh/m |
| 4" | 12,5 hh/m |
| 6" | 16,2 hh/m |
| 8" | 16,8 hh/m |

Fonte: Conforto e Spranger (2008)

A dificuldade em avaliar a complexidade de montagem e pré-fabricação dos itens de tubulação reflete na margem de erro das estimativas de custo de tubulação. Caddell *et al.* (1999) usaram um projeto conduzido segundo a metodologia FEL como um estudo de caso para comparar as técnicas de estimativa de custos disponíveis na literatura até então com aquelas efetivamente executadas por uma empresa em contrato *Engineering, Procurement and Construction* (EPC). Como resultado, os autores encontraram valores de homem-hora entre 39 – 62% inferior ao efetivamente realizado no projeto, concluindo que estas referências devem ser usadas com cautela. Segundo os autores, a montagem de tubulação representa uma parcela relevante de 30 – 45% do custo total de instalação de um projeto industrial de plantas petroquímicas.

3 Metodologia

Foram usados dados históricos de compras e cotações como entradas dos modelos paramétricos. Os dados referem-se a custos orçados por fornecedores brasileiros (ou com produção no Brasil) para uma empresa multinacional química com atuação global.

A entrada do modelo foi o preço de tubo por metro (apenas a peça, sem acessórios), fornecido para fábricas localizadas nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste do Brasil entre 2010 e 2016. Valores considerados *outliers*, provenientes de negociações na compra de grande quantidade de material, foram excluídos da amostra.

Cada dado coletado refere-se a uma ordem de compra: um total de 1.011 pontos foram analisados, dos quais 544 referem-se a tubos de aço carbono (representando 33.284 metros) e 467 a tubos de aço inox (representando 20.403 metros).

Um comparativo entre os custos de tubos e o custo total de material de tubulação (incluindo válvulas, conexões e acessórios) foi realizado para 11 projetos implementados analisando apenas itens em aço carbono e 9 outros projetos analisando apenas itens em aço inox, entre os anos de 2007 e 2015. Dentro de cada projeto, filtraram-se os materiais de tubulação referentes a cada material (todos os diâmetros) e comparou-se a parcela de custos referentes exclusivamente a tubos com o custo total da disciplina tubulação. Entende-se como conexões e acessórios: tês, redução/ expansão, *nipples*, juntas, flanges, curvas, válvulas e luvas. Foram excluídos da amostra mangotes, *tubings*, filtros e outros itens especiais. O custo de válvulas, conexões e acessórios foi tratado como um fator multiplicativo ao resultado da **Equação (3)**. O fator multiplicativo será denotado pela letra grega γ .

A **Equação (3)** expressa o custo total de tubulação instalada representando apenas o preço de compra de tubos em função do diâmetro nominal em polegadas (D) do mesmo, sem instalação.

Os parâmetros b e n do modelo serão definidos após a linearização da **Equação (3)**, conforme rearranjo indicado na **Equação (4)**:

$$\ln(C_{tub}) = \ln b + n \ln D \quad (4)$$

O método dos mínimos quadrados foi aplicado à **Equação (4)** obtendo-se os parâmetros a e b que são aqueles que minimizam a função objetivo indicada na **Equação (5)**.

$$\varphi = \sum_1^k \{[\ln(C_{tub})] - \ln b + n \ln D\}^2 \quad (5)$$

O ajuste do modelo exponencial e a qualidade dos parâmetros b e n foi validada conforme métodos da análise de regressão, com nível de confiança de 95% e p -valor $< 0,05$, derivando-se desta forma parte do custo pelo modelo paramétrico a seguir:

$$C_{tub} = bD^n \quad (3)$$

Os demais custos desta disciplina, bem como o de montagem, são adicionados ao modelo na forma de fatores aditivos e multiplicativos. O custo de válvulas, conexões e acessórios foi tratado como um fator multiplicativo ao resultado da **equação (3)**. O fator multiplicativo será denotado pela letra grega γ .

O custo de montagem foi adicionado ao modelo paramétrico através de uma reta de regressão linear a qual se baseou na média dos orçamentos de 6 empresas diferentes, realizados no ano de 2017 para projetos nos estados de São Paulo e Bahia. Os preços, cotados em R\$/kg, foram convertidos em custos médios por metro de tubulação, considerando as médias das espessuras mais comuns de tubos, equivalentes aos schedules 40 e 80. Esta componente do custo total é adicionada ao modelo paramétrico a partir da equação linear

$$f_{p1} + f_{p2}$$

A correção temporal dos dados foi realizada com o Índice Nacional de Preços ao Consumidor Amplo (IPCA), disponível na literatura aberta. O desempenho deste índice foi comparado com o índice Metalurgia Básica (código DI 1420787) elaborado pela Fundação Getúlio Vargas (FGV) pertencente ao subgrupo "Indústria de Transformação", componente do grupo "Produtos Industriais" do Índice de Preços ao Produtor Amplo – Disponibilidade Interna (IPA – DI). Todos os custos foram corrigidos para Julho de 2017 usando o IPCA.

A margem de erro ao se estimar uma componente do custo pela reta da regressão foi medida com base no Erro Percentual Absoluto Médio (MAPE), representado pela **Equação (7)**.

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \times 100 \quad (7)$$

onde y_i = valor medido C_{tub} e \hat{y}_i = valor ajustado do Custo pela regressão.

O modelo paramétrico final (equação 10 a seguir), composição de vários custos, será considerado válido para estimativas em FEL 1 se a margem de erro total for $\leq 40\%$.

$$C_{tub} = f_{p1} + f_{p2}D + \gamma bD^n$$

A margem de erro total resulta das simplificações adotadas na FEL 1 que propagam erros nos resultados das estimativas de custo final. As fontes de erros consideradas estão listadas na **Tabela 15** com as respectivas contribuições na margem de erro total.

4 Resultados

A fim de definir o índice de preço utilizado, 83 compras do mesmo tipo de tubo (em aço carbono, schedule 40, diâmetro 2", sem costura) foram ordenadas da mais antiga para a mais recente. Cada ponto foi comparado com o predito pela correção do imediatamente anterior via índice de preço. Os dois índices de preço comparados foram o índice Metalurgia Básica e o IPCA, divulgado mensalmente pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2017). Os erros relativos ao preço real de compra estão indicados na **Tabela 9**.

Tabela 9 – Erro relativo absoluto dos índices IPCA e Metalurgia Básica para correção de preços de tubos

| Erro relativo (83 pontos) | IPCA | Metalurgia Básica |
|---------------------------|---------|-------------------|
| Média do erro (ε) | 11,50 % | 11,61 % |
| Desvio padrão do erro | 17,98 % | 17,92 % |
| 1º quartil | 1,32 % | 1,55 % |

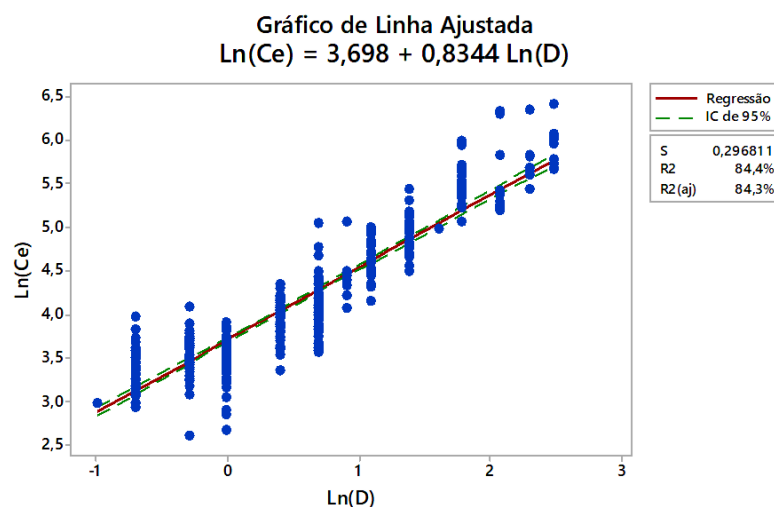
Fonte: elaborado pelos autores

Nota-se que a assertividade dos dois índices é equivalente, de modo que o IPCA será usado como base para correção de custos neste trabalho por ser um índice mais acessível para consulta futura.

4.1 Estimativa dos parâmetros do modelo Brasil

Como entrada da **Equação (4)**, foram usados dados de compra de tubos corrigidos para o período de referência (Julho de 2017). A primeira linearização realizada foi para tubos de aço carbono (AC), um total de 544 dados (pedidos). Dessa amostra, os *schedules* representados por menos de 10 pontos foram excluídos da análise, por se tratarem de itens incomuns e distorcerem o custo unitário médio. Assim, foram excluídos os *schedules* (SCH) 10, 30, 100 e 160. O Gráfico 1 contém os dados restantes – no total de 532 –, sem fazer distinção entre o schedule (20, 40 e 80) do tubo.

Gráfico 1 – Linearização de custos de tubos em AC

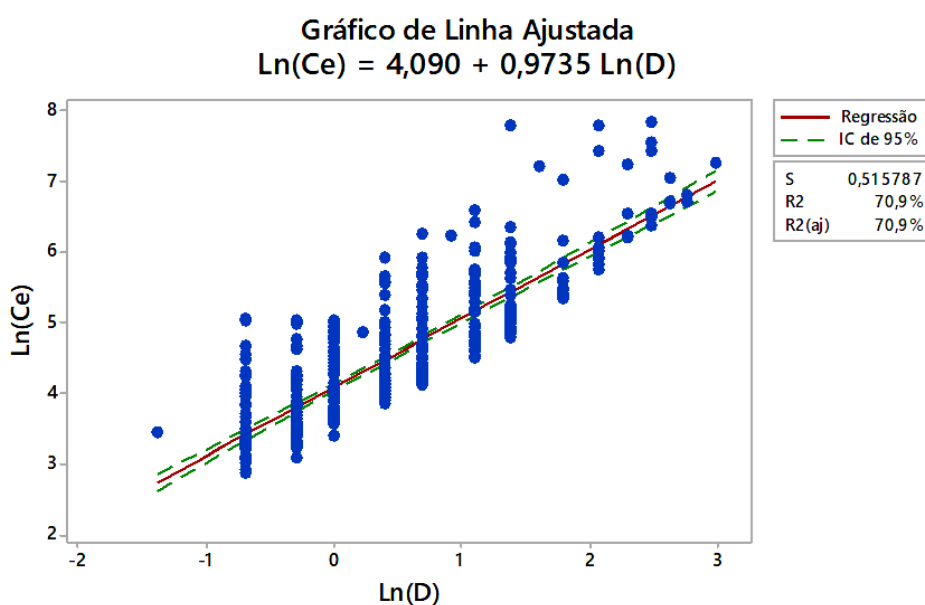


Fonte: elaborado pelos autores

A mesma regressão foi realizada para tubos de aço inox (AI), um total de 462 pontos – considera-se aqui como aço inox: AI 304, 304L, 316 e 316L. Analogamente ao exercício anterior, os dados referentes a SCH 5S foram excluídos por serem poucos representativos (< 10 pontos) para a amostra. O **Gráfico 2** apresenta o resultado da linearização para os SCH 10S, 40S e 80S.

Gráfico 2 - Linearização de custos de tubos em AI

Gráfico 2 - Linearização de custos de tubos em AI



Fonte: elaborado pelos autores

O R^2 ajustado (71%) indica que o modelo é menos preciso para o aço inox do que para o aço carbono. Na **Tabela 10** apresentam-se os parâmetros regredidos para o custo de tubos de aço carbono e inox.

Tabela 10 - Parâmetros de regressão para o modelo de tubos

| Validade | b | n |
|---|------|------|
| Aço carbono $20 \leq \text{SCH} \leq 80$ $3/8'' \leq D \leq 12''$ | 40,3 | 0,83 |
| Aço inox SCH 10S, 40S e 80S $1/4'' \leq D \leq 16''$ | 59,7 | 0,97 |

Fonte: elaborado pelos autores

O Erro Percentual Absoluto Médio (MAPE) mede o erro decorrente do ajuste dos dados à reta de regressão, e seus resultados constam na **Tabela 11**

Tabela 11 – MAPE do modelo de regressão de tubo

| Material | MAPE |
|----------|-------|
| AC | 6,0 % |
| Al | 8,9 % |

Fonte: elaborado pelos autores

O p-valor calculado para os parâmetros b e n foi < 0,001, significando que para ambos os modelos (aço carbono e aço inox) o risco de se cometer um erro ao afirmar que os parâmetros estimados são verdadeiros é muito pequeno, para o nível de confiança adotado de 95%. Isto é, considera-se que os parâmetros foram estimados com qualidade.

Os parâmetros da **Tabela 11** foram calculados apenas com o custo de compra dos tubos. Os custos dos demais componentes da tubulação (válvulas, acessórios e conexões) e o custo de instalação e montagem serão acrescentados como fatores multiplicativos para compor o custo total dessa disciplina. Entende-se como conexões e acessórios: tês, redução/ expansão, juntas, *niple*, flanges, curvas, válvulas e luvas. Estão excluídos: purgadores, parafusos, filtros, entre outros itens.

O custo de acessórios será aqui denominado de fator γ , a ser acrescentado à **Equação (3)**, resultando na **Equação (9)**.

$$C_{tub} = \gamma b D^n \quad (9)$$

Os valores médios dos fatores de custo sobre acessórios, válvulas e conexões estão listados na **Tabela 12**.

Tabela 11 – MAPE do modelo de regressão de tubo

| Material | Nº projetos analisados | Valor médio de γ | Erro absoluto médio (Z) |
|----------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| AC | 11 | 3,45 | 18,3% |
| Al | 9 | 3,39 | 31,6% |

Fonte: elaborado pelos autores

Um dos principais fatores contribuintes ao valor de γ é o layout do projeto: em áreas mais "congestionadas", as tubulações tendem a apresentar mais acidentes e menos trechos retos, incorrendo um valor mais alto de conexões.

O custo de montagem de tubulação geralmente é apresentado em função do peso da tubulação, o que dificulta o uso pelo engenheiro de processo. Os custos de montagem, em R\$/kg, foram convertidos em custos médios por metro de tubulação. A fim de ganhar simplicidade no cálculo, a conversão de peso para comprimento de tubulação considerou as médias das espessuras mais comuns de tubos, equivalentes aos SCH 40 e 80. Esta generalização de um custo médio independente da espessura do tubo também agrega uma margem de erro, conforme pode ser constatado na **Tabela 13**.

Tabela 13 – Peso por metro de tubulação

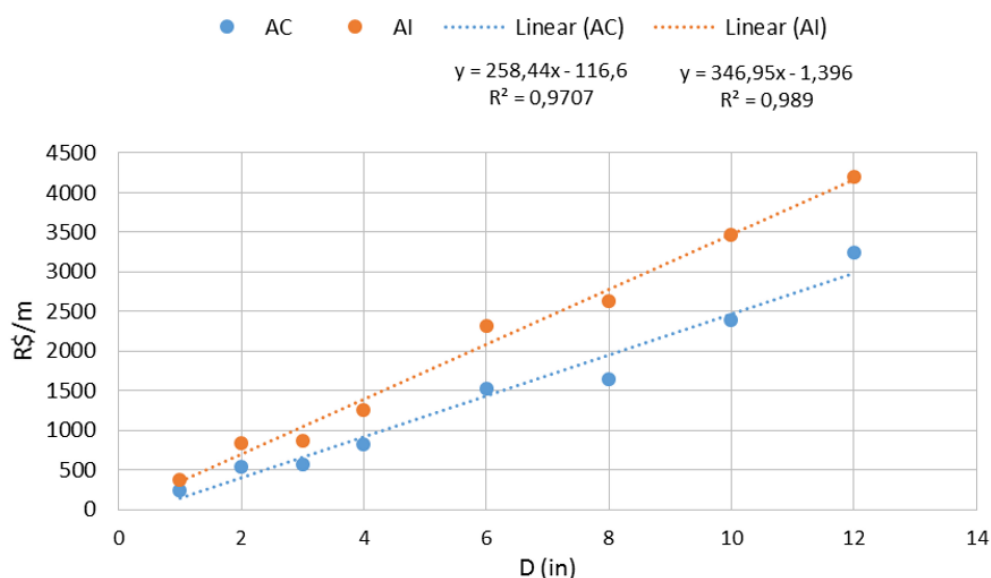
| D (in) | SCH | Peso por metro (kg/m) | | Peso médio (kg/m) | | Erro Padrão Y | |
|--------|-----|-----------------------|-------|-------------------|----------|---------------|-----|
| | | AC | AI | AC | AI | AC | AI |
| 1 | 40 | 2,5 | 2,55 | 2,865 | 2,925 | 15% | 15% |
| | 80 | 3,23 | 3,3 | | | | |
| 2 | 40 | 5,43 | 5,54 | 6,45 | 6,585 | 19% | 19% |
| | 80 | 7,47 | 7,63 | | | | |
| 3 | 40 | 11,3 | 11,51 | 13,3 | 13,54 | 18% | 18% |
| | 80 | 15,3 | 15,57 | | | | |
| 4 | 40 | 16,1 | 16,38 | 19,2 | 19,565 | 19% | 19% |
| | 80 | 22,3 | 22,75 | | | | |
| 6 | 40 | 28,2 | 28,8 | 35,35 | 36,085 | 25% | 25% |
| | 80 | 42,5 | 43,37 | | | | |
| 8 | 40 | 42,5 | 43,36 | 53,55 | 54,615 | 26% | 26% |
| | 80 | 64,6 | 65,87 | | | | |
| 10 | 40 | 60,2 | 61,46 | 78 | 72,28 | 30% | 18% |
| | 80 | 95,8 | 83,1 | | | | |
| 12 | 40 | 79,7 | 75,28 | 105,85 | 87,29745 | 33% | 16% |
| | 80 | 132,0 | 99,31 | | | | |
| Média | | | | | | 23% | 19% |

Fonte: elaborado pelos autores

A relação linear entre os custos de montagem e o diâmetro da tubulação está ilustrada no **Gráfico 3**. Assim, o custo de instalação, em R\$/m, será representado por uma reta, acrescentando os coeficientes f_{p1} e f_{p2} ao modelo, resultando na **Equação (10)**.

$$C_{tub} = f_{p1} + f_{p2}D + \gamma bD^n \tag{10}$$

Gráfico 3 – Custo de montagem de tubulação



Fonte: elaborado pelos autores

A relação dos coeficientes f_p e a margem de erro da reta constam na **Tabela 14**.

Tabela 14 – Coeficientes para composição do custo de montagem de tubulação

| Material | Nº empresas cotadas | f_{p1} | f_{p2} | Erro absoluto médio da reta (ER) |
|----------|---------------------|----------|----------|----------------------------------|
| AC | 6 | -116,6 | 258,44 | 16,1% |
| AI | 6 | -1,396 | 346,95 | 8,8% |

Fonte: elaborado pelos autores

É importante notar que o custo de montagem apresenta maiores variações que o custo de material, pois cada projeto apresenta particularidades de layout, principalmente com relação a montagem em altura e necessidade de suportes. Além disso, a remuneração em cada região do país é significativamente diferente o que contribui para a grande variação dos valores levantados.

Os parâmetros das **Tabelas 10, 12 e 14** têm como referência o mês de julho de 2017. O custo total por metro de tubulação pode ser calculado conforme **Equação (10)** e corrigido temporalmente pelo IPCA segundo **Equação (11)**.

$$C_{tub_{futuro}} = C_{tub_{Jul/17}} \times \frac{IPCA}{4843,87} \quad (11)$$

4.2 Margem de erro do modelo

A margem de erro total do modelo é uma composição de diversas fontes, conforme descrito na **Tabela 15**.

Tabela 15 – Margem de erro composta do modelo de tubulação

| | Fonte do erro | AC | AI |
|------------|---|------|------|
| MAPE | - Ajuste dos dados de tubos à reta de regressão | 6,0 | 8,9 |
| ϵ | - Pouca representatividade da variação de preços do item "tubos" à composição do índice de preços IPCA - Diversidade de fornecedores e localidades envolvidos nos dados (compras) analisados | 11,5 | 11,5 |
| z | - Generalização do fator γ (válvula, conexões e acessórios), que é fortemente dependente do layout do projeto | 18,3 | 31,6 |
| Y | - Uso de um peso médio para cada diâmetro da tubulação | 23,0 | 19,4 |
| E_R | - Ajuste dos custos médios de montagem de tubulação a uma reta de regressão | 16,1 | 8,8 |

Fonte: elaborado pelos autores

Assim, a composição de incertezas das fontes associadas (U) será o resultado da **Equação (12)**.

$$U = \sqrt{MAPE^2 + \epsilon^2 + z^2 + Y^2 + E_R^2} \quad (12)$$

Os resultados finais de margem de erro do modelo proposto encontram-se na **Tabela 16**.

Tabela 16 – Incerteza composta do modelo de tubulação

| | AC | AI |
|---|-------|-------|
| U | 35,9% | 40,8% |

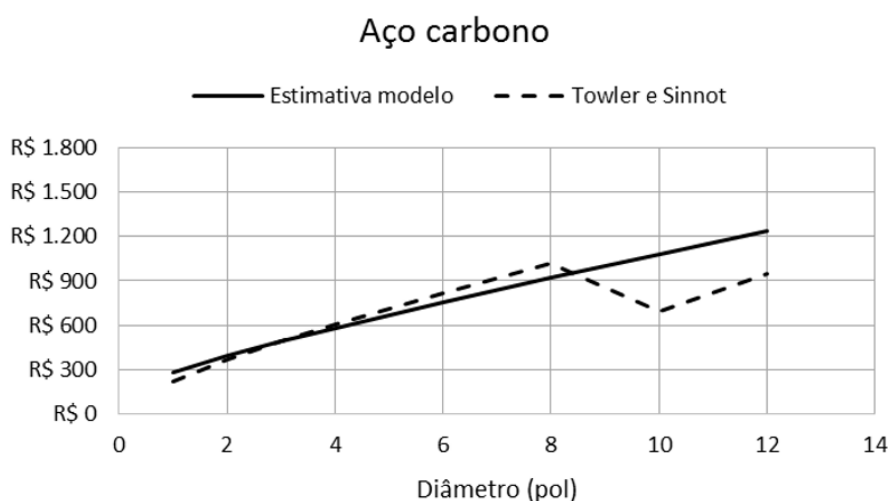
Fonte: elaborado pelos autores

Pela análise da **Tabela 15** pode-se concluir que em ambos os casos (AC e AI), a maior contribuição para os erros tem origem no fator γ , no uso do peso médio para cada diâmetro da tubulação e no ajuste dos custos médios de montagem somando 87% de contribuição a margem de erro. O resultado indica que a margem de erro do modelo proposto para tubulação está satisfatoriamente de acordo com a margem de erro admitida para uma estimativa FEL 1 ($\leq 40\%$). Assim, com o resultado encontrado recomenda-se o prosseguimento do projeto, uma vez que foi validado o alinhamento estratégico e a análise de mercado.

4.3 Comparativo com a literatura

O comparativo do modelo deste trabalho com o de Towler e Sinnott (2008) para tubulações de aço carbono e aço inox encontra-se no **Gráfico 4** e **Gráfico 5**. Percebe-se que os dois modelos mostram boa aderência entre os diâmetros 2 e 8" (discrepância entre 1 e 23%), apresentando diferenças maiores na inflexão entre 8 e 10" (23 – 36%).

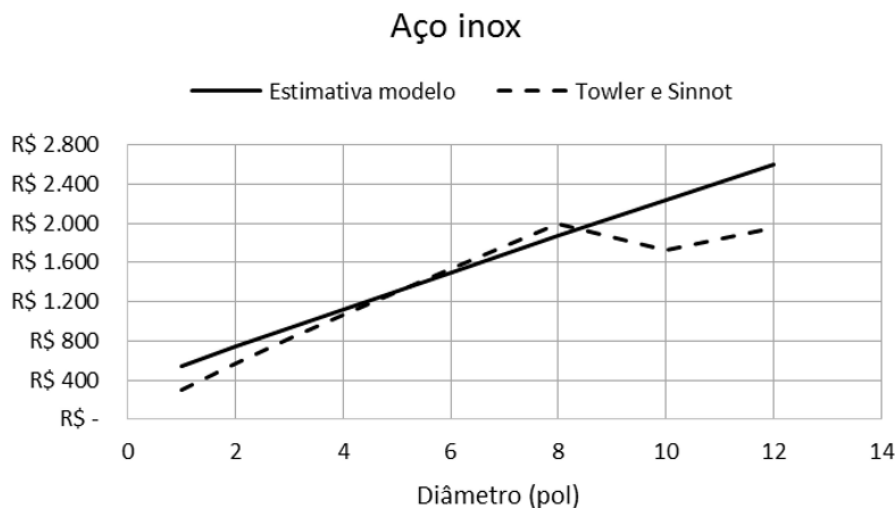
Gráfico 4 – Comparativo entre o modelo de tubulação AC e o de Towler e Sinnott, em R\$/m³



Fonte: elaborado pelos autores

3 O custo de Towler e Sinnott foi corrigido de 2008 para 2017 utilizando o Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI).

Gráfico 5 – Comparativo entre o modelo de tubulação AI e o de Towler e Sinnott, em R\$/m



Fonte: elaborado pelos autores

A inflexão no modelo dos autores reflete a mudança de parâmetros entre as duas faixas de diâmetros (1" – 8" e 10"- 24"). O uso deste artifício se fez necessário por Towler e Sinnott (2008) para cobrir todo o range de abrangência do modelo. Apesar da vantagem de incluir diâmetros maiores (> 12"), o modelo da literatura apresenta a desvantagem, em comparação ao deste trabalho, de apresentar esta anomalia entre 8" e 10", uma vez que na realidade os custos continuam aumentando de um diâmetro para o outro.

A discrepância apresentada entre as curvas, apesar de pequena, é esperada devido às particularidades de custos de material e montagem no Brasil e nos Estados Unidos. Estas diferenças motivaram o presente estudo, para que se dispusesse de parâmetros representativos de preços brasileiros.

5 Conclusões

Os resultados da linearização indicam que o modelo da **Equação (3)** representa adequadamente a relação entre custo e diâmetro da tubulação. O R^2 ajustado da regressão (R^2 ajustado = 84% para AC; R^2 ajustado = 71% para AI) mostra que os dados se ajustam bem à reta da **Equação (4)**.

Como resultado da reavaliação dos parâmetros do modelo por regressão linear foram gerados dois conjuntos de parâmetros: um para tubos de aço carbono e um para tubos em aço inox. Para

compor os demais custos de tubulação, foram sugeridos coeficientes que contabilizem os custos de acessórios, conexões e válvulas sobre tubos. O custo de montagem foi computado na forma de uma relação linear entre o diâmetro da tubulação e seu custo linear total.

O modelo final proposto segue a forma da **Equação (10)**, corrigido pelo Índice de Preços IPCA e os parâmetros regredidos encontram-se na **Tabela 10, 12 e 14**.

A margem de erro do modelo proposto (35,9 para aço carbono e 40,8% para aço inox) atendeu o critério requerido em FEL 1 ($\leq 40\%$) para estimativa custo de tubulação no Brasil, conforme objetivo deste trabalho. A margem de erro do modelo, composta de diversas fontes de incerteza, está caracterizada na **Tabela 15**.

A comparação do custo total da disciplina de tubulação com os resultados convertidos do modelo de Towler e Sinnott (2008) mostrou que o modelo disponível na literatura não representa adequadamente os custos nacionais para tubos entre 8 e 10", onde foram observadas diferenças de 23 – 36% para o modelo proposto.

Alguns pontos de atenção discutido ao longo do trabalho devem ser ressaltados:

- Um fator importante na estimativa de custos no Brasil é a região onde o projeto está sendo realizado: devido à heterogeneidade do país, o impacto das diferenças de remuneração pode ser significativo no custo de montagem;
- O poder de compra da empresa e o tamanho do projeto têm papel relevante no custo final: grandes volumes de compra tendem a conferir poder de negociação ao comprador e reduzir o preço de material/ montagem;
- Uma generalização feita neste trabalho refere-se à unificação de materiais de nobrezas diferentes (A1 304/304 L/316/316 L) dentro de uma mesma categoria "aço inox". Isso foi feito com objetivo de ganhar simplicidade e representatividade do modelo, porém sabe-se que há pequenas diferenças no custo de cada um destes aços;
- Por último, sabe-se que os modelos de custo devem ser reavaliados eventualmente, mesmo que corrigidos por índices adequados, uma vez que mudanças tecnológicas, novos métodos de fabricação ou leis trabalhistas do setor podem afetar demasiadamente a precisão dos resultados.

Conclui-se que o objetivo deste trabalho foi atingido: obter modelos simples e de rápida aplicação para estimativa de custos de tubulação no Brasil, que usasse apenas fatores de capacidade familiares ao engenheiro de processo, com precisão coerente com a fase FEL 1 de projeto.

6 Referências

ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF COST ENGINEERING-AACE. **Skills & knowledge of cost engineering**. 5. ed. Morgantown: AACE International, 2012.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Taxas de câmbio**. Disponível em: <http://www4.bcb.gov.br/pec/taxas/port/ptaxnpesq.asp>. Acesso em: 02 set. 2017.

BARBOSA, P. T.; PINHEIRO, N. P. M.; SANTOS JUNIOR, W L. Metodologia FEL: sua importância na avaliação de riscos e redução de impactos em escopo, tempo e custo de projetos complexos de engenharia. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 33, 2013, Salvador. **Anais...** Salvador: ENGEPE, 2013. p. 1 - 17.

CHEMICAL ENGINEERING: **essentials for the CPI professional**. Albany: Elsevier, Apr. 2018.

CHILTON, C. H. Six-tenths Factor Applies to Complete Plant Costs. **Chemical Engineering**, v. 57, p. 112-114, Apr. 1950.

CONFORTO, S; SPRANGER, M. **Estimativas de custos de investimentos para empreendimentos industriais**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2008. 332p.

CONJUNTURA ECONÔMICA. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 2015 - 2016. (Mensal).

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

GUTHRIE, K M. Capital cost estimating. **Chemical Engineering**, [s.l.], v. 76, n. 6, p.114-142, Mar. 1969.

INSTITUTO BRASILEIRO DE ECONOMIA. Fundação Getúlio Vargas. **IGP**. Disponível em: <http://portalibre.fgv.br/main.jsp?lumChannelId=402880811D8E34B9011D92B6B6420E96>. Acesso em: 05 nov. 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Série histórica do IPCA**. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/precos/inpc_ipca/defaultseriesHist.shtm. Acesso em: 24 abr.2017.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. **Chemical engineering design: principles, practices and economics of plant and process design**. Burlington:[s.n.] , 2008. 1237 p.

WILLIAMS, R. Six-tenths factor aids in approximating costs. **Chemical Engineering**, [s.l.], v. 54, p.124-125, Dec. 1947

10.29327/2152495.6.21-3



Artigo técnico

Determinação experimental de parâmetros cinéticos em reação catalítica de oxidação do etilbenzeno

Experimental determination of kinetic parameters in catalytic reaction of ethylbenzen oxidation

Olyverson Lyra Porto^a, Wagner Aldeia^{bc}

^a Mestrado 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, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo

* E-mail: olyverson@gmail.com

Palavras-chave: catalisador; compostos orgânicos voláteis; parâmetros cinéticos; oxidação; etilbenzeno.

Keywords: Catalyst, Volatile Organic Compounds, Kinetic Parameters, Oxidation, Ethylbenzene.

Resumo

O controle das emissões de compostos orgânicos voláteis (Volatile Organic Compounds - VOC's) pode ser realizado por oxidação, tanto normal como catalítica, sendo que a última normalmente é conduzida em menores temperaturas e, desta maneira, requerendo menores investimentos em equipamentos, além de redução de consumo energético. Neste contexto é apresentada a avaliação de parâmetros cinéticos da reação de oxidação catalítica, mais especificamente do etilbenzeno, empregando como oxidante o ar atmosférico e catalisador de platina. A metodologia encadeou uma série de etapas: definição de protocolo para preparação do catalisador; caracterização do suporte e do catalisador preparado; definição e montagem do sistema reacional; análise quantitativa por cromatografia em fase gasosa; operação do sistema reacional e levantamento de dados de processo e de reação e por fim, tratamento dos dados para levantamento dos parâmetros cinéticos da reação. Nestas determinações, a vazão de ar no sistema de saturação foi de 10 L/min e a vazão de ar para diluição foi de 40 L/min. A massa de catalisador usada foi de 13,5 gramas. A ordem de reação determinada para a reação foi de 0,74. A energia de ativação aparente em regime de cinética química, obtida através da determinação da equação de reta entre as temperaturas de 100 e 170 °C, foi de aproximada-

mente 37,96 kJ/mol. Já entre as temperaturas de aproximadamente 170 e 570°C foi possível determinar a energia de ativação aparente quando ocorrem limitações difusionais internas e externas, estando na ordem respectivamente de 19,34 e 6,67 kJ/mol.

Abstract

The control of emissions of Volatile Organic Compounds (VOCs) can be carried out by oxidation, both normal and catalytic, the latter usually being conducted at lower temperatures and, thus, requiring less investment in equipment as representing a reduction in consumption energetic. In this development, the evaluation of kinetic parameters of the catalytic oxidation reaction is presented, more specifically of ethylbenzene, using atmospheric air and platinum catalyst as oxidizer. The methodology chaired a series of steps: definition of a protocol for preparing the catalyst; characterization of the support and the prepared catalyst; definition and assembly of the reaction system; quantitative analysis by gas chromatography, operation of the reaction system and collection of process and reaction data and finally, treatment of the data to survey the kinetic parameters of the reaction. For the surveys presented, a reaction system was installed with the possibility of varying the hydrocarbon concentration in the gas stream and humidity control of the air stream, thus maintaining the hydrocarbon concentration at the reactor inlet and the temperature was varied, in different levels, ranging from 100 to 570°C. In these determinations, the air flow in the saturation system was 10 L / min and the air flow for dilution was 40 L / min. The mass of catalyst used was 13.5 grams. As a result, it was observed that the reaction showed a variation in speed as a function of the temperature corresponding to the chemical kinetics regime in the range of approximately 100 to 170°C, with the presence of diffusion limitations (both internal and external) starting at 300°C up to the evaluated temperature of approximately 570°C. The reaction order determined for the reaction was 0.74. The apparent activation energy in a chemical kinetics regime, obtained by determining the line equation between the temperatures of 100 and 170°C, was approximately 37.96 kJ / mol. Between temperatures of approximately 300 and 570°C it was possible to determine the apparent activation energy when diffusion limitations occur, being in the order of approximately 19.34 kJ / mol.

1 Introdução

A cinética química trata da velocidade das reações químicas, assim como dos fatores que a influenciam, ou seja, toda reação química apresenta determinada velocidade de reação em condições de operação específicas e nesta reação, é necessária uma energia para que ocorra, denominada de energia de ativação.

A energia de ativação é característica de cada tipo de reação e, além das principais variáveis que interferem na velocidade (pressão, temperatura, superfície de contato e concentração de reagentes), a energia de ativação característica da oxidação do etilbenzeno pode ser reduzida através de emprego de catalisadores, aumentando deste modo a velocidade de formação dos produtos, trazendo, do ponto de vista energético, ganhos nos processos químicos.

Nesse contexto, este trabalho apresenta uma avaliação de reação catalítica heterogênea para obtenção de parâmetros cinéticos, utilizando como modelo a reação de oxidação de etilbenzeno e empregando catalisador de platina em leito fixo.

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver uma avaliação cinética da reação catalítica de oxidação do etilbenzeno com ar atmosférico, efetuando o levantamento de parâmetros cinéticos de reação.

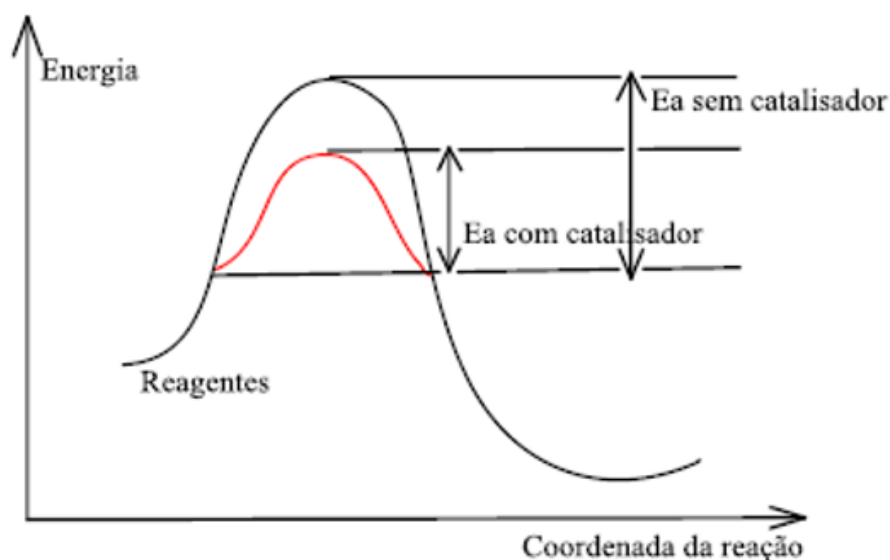
2 Abordagem da literatura para contexto de estudo do tema

A oxidação catalítica é similar ao processo térmico. A principal diferença é que o sistema catalítico opera em menores temperaturas, entre 300 e 500°C e pode alcançar uma velocidade de reação superior à do processo térmico, pelo uso de catalisadores que diminuem a energia da reação de oxidação. Os incineradores catalíticos são tipos especiais de incineradores, em que uma corrente gasosa passa através de uma camada de catalisadores denominada leito catalítico, que pode ser fixo ou fluidizado. A capacidade destes equipamentos é de 1000 a 100.000 ft³/min para concentrações entre 100 a 2000 ppm (KHAN e GOSHAL, 2000). A principal vantagem do incinerador catalítico sobre o incinerador térmico é o baixo custo operacional devido a menor quantidade de combustível auxiliar requerida (pelo uso de temperaturas inferiores). As desvantagens são problemas de disponibilidade do catalisador, redução ou perda de atividade catalítica, que é sensível a temperaturas superiores a 650°C.

A catálise é um fenômeno no qual um catalisador, em pequena quantidade, aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

A introdução de um catalisador em um sistema reacional proporciona um caminho energeticamente mais favorável, geralmente com redução na energia de ativação e consequente aumento na velocidade da reação, como apresentado na **Figura 1**. Além disso, os catalisadores permitem que as reações ocorram em temperaturas mais baixas, em comparação ao caminho convencional, são utilizados em baixas concentrações e podem ser recuperados ao término da reação (DIAS; FERREIRA; CUNHA, 2012; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Figura 1 – Diagrama da variação de energia de ativação (E_a) de uma reação com e sem a utilização de catalisador



Fonte: DIAS; FERREIRA; CUNHA (2012)

A oxidação catalítica é uma das técnicas mais efetivas e viáveis para promover a oxidação de compostos orgânicos voláteis em CO_2 , água e outros compostos relativamente menos nocivos do que os produtos da incineração térmica, que pode levar a uma combustão incompleta e gerar dioxinas e monóxido de carbono como subproduto. A oxidação catalítica visa à destruição completa dos VOC's (compostos orgânicos voláteis) ao invés de transferi-los para outra fase como ocorre em outras técnicas de tratamento de tais compostos, como condensação e adsorção. Nessa técnica, os VOC's são oxidados na presença de um catalisador adequado e em temperaturas mais baixas (250 – 500°C), em comparação com a incineração térmica que opera com temperaturas elevadas (acima de 1000°C).

É considerado um processo termicamente mais eficiente do que outros processos de oxidação não catalítica e pode ser aplicado para correntes diluídas de efluentes com VOC's (< 1 %). Apesar da efetividade da oxidação catalítica para o tratamento de correntes gasosas com diferentes concentrações de VOC's e taxas de fluxos, é considerada mais adequada para taxas de fluxo moderadas e baixa concentração de VOC's (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016). Em resumo, a oxidação catalítica em relação à oxidação térmica comum se distingue pela baixa emissão térmica de NO_x , alta eficiência e destruição, baixo custo de energia e flexibilidade relativamente elevada (SHIM; LEE; KIM, 2008).

Segundo KAMAL, RAZZAK e HOSSAIN (2016), um dos principais desafios para a destruição catalítica de VOC é a seleção do catalisador adequado dentro das diferentes opções de catalisadores disponíveis. Existem diferentes tipos e misturas de VOC's que são provenientes de diferentes

fontes, incluindo compostos halogenados, aldeídos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, álcoois e cetonas, e os compostos aromáticos, o que também torna difícil a identificação do melhor catalisador para o tratamento do efluente gasoso.

A superfície do sólido é responsável pela atividade catalítica, portanto, é necessário que o catalisador (fase ativa) tenha uma elevada área superficial e seja acessível aos componentes a serem oxidados. Áreas específicas com a ordem requerida para catalisadores estão associadas a partículas com dimensões da ordem de dezenas de nanômetros, cuja utilização direta seria impraticável. Para contornar tal limitação, o catalisador na forma nanoparticulada é disperso sobre um suporte poroso. Este método é principalmente empregado quando a fase ativa é um metal (metais suportados) (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

É importante que o catalisador seja suportado em material refratário para evitar a sinterização da fase ativa com conseqüente redução de atividade e seletividade. Para a maioria das aplicações, os metais de transição do grupo 11 devem ser suportados por questão de temperatura de fusão. Os metais nobres têm pontos de fusão mais elevados, no entanto, são suportados por razões de economia (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Os metais nobres suportados, especialmente platina em alumina, têm sido largamente empregados e apresentam alta eficiência na oxidação de compostos orgânicos voláteis a baixas temperaturas (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016; LIOTTA, 2010).

Os catalisadores baseados em platina são largamente empregados em processos de oxidação de compostos orgânicos voláteis, devido sua alta atividade e estabilidade (ABBASI *et al.*, 2011). Os catalisadores baseados em platina em comparação aos de paládio, exibem atividade catalítica superior para hidrocarbonetos de cadeia longa e compostos aromáticos.

O suporte também tem a função de conferir porosidade e resistência mecânica ao catalisador, podendo ser inativo do ponto de vista catalítico e o catalisador será monofuncional, ou ativo e o catalisador será bifuncional (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

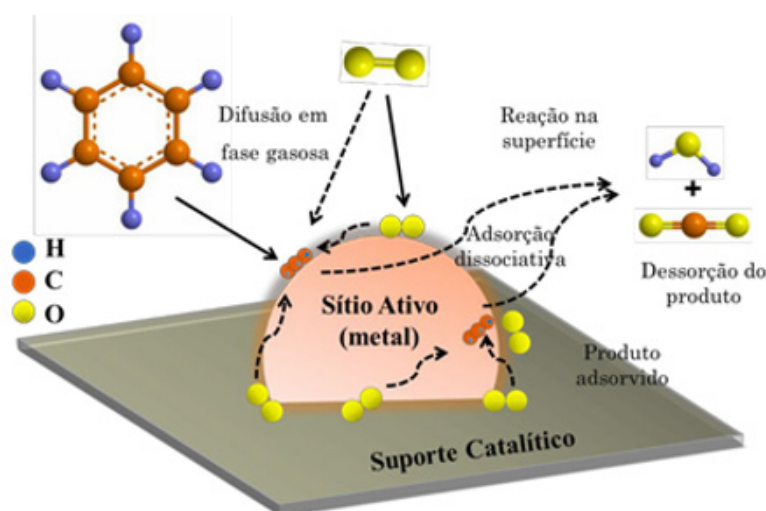
Os suportes para catalisador comumente utilizados são alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), sílica-alumina, zircônia (ZrO_2), óxido de cério (CeO_2), titânia (TiO_2), óxido de estanho (SnO_2), óxido de cobre (CuO), óxido de ferro II (Fe_2O_3), óxido de magnésio (MgO), óxido de lantânio (La_2O_3), montmorilonita, zeólitas e carvão ativado (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989; KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016). Elementos metálicos como prata, cobre, platina, paládio, ferro, níquel são empregados como fase ativa e utilizados em reações de oxidação. Alumina, ou óxido de alumínio, é um composto de fórmula química Al_2O_3 , massa molecular 101,96 g/mol, densidade 3,94 g/cm³, ponto de fusão em torno de 2050 °C, além de ser insolúvel em água.

As aluminas têm estrutura complexa além de diferentes formas alotrópicas e apresentam propriedades que as tornam adequadas para aplicações em catálise heterogênea, sendo frequentemente empregadas como catalisador ou suporte de catalisador multifásico (SILVA, 1996). As formas mais utilizadas em catálise são:

- γ -alumina: alumina com propriedades ácidas fracas, área superficial específica e estabilidade térmica elevadas. Este óxido geralmente apresenta uma área superficial específica e volume de poros abaixo de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Esta forma cristalina é metaestável e em condições ordinárias não se converte em sua fase mais estável (γ -alumina). A elevada área superficial específica deste tipo de alumina é importante, pois garante uma boa dispersão do material suportado. No entanto, a área sofre uma considerável redução quando os catalisadores são utilizados em operações que desenvolvem altas temperaturas (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989; TRUEBA; TRASATTI, 2005).
- η -alumina: possui maior acidez do que a γ -alumina e é usada como suporte de catalisadores que promovem reações de caráter ácido, como por exemplo, isomerização de olefinas.
- α -alumina: alumina com empacotamento hexagonal, apresenta a forma estável do trióxido de alumínio, além de ser um material muito duro e refratário. Este tipo de alumina em geral não é um bom suporte para catálise, mas pode ser útil em determinadas reações em que é requerido um catalisador com suporte inerte do ponto de vista catalítico. Um exemplo de aplicação importante desta alumina é como suporte de platina para oxidação de etileno.
- Outra característica importante no suporte é a granulometria final no processo de moagem, que deve ser manual e classificado em peneiras para que suas partículas tenham relação entre o diâmetro do reator e o diâmetro médio das partículas superior a 8, admitindo que as partículas possuem predominantemente formato de lascas. Esta relação de diâmetro do reator e diâmetro médio das partículas visa diminuir eventuais gradientes radiais de porosidade no leito, evitando a formação de caminhos preferenciais (ZOTIN *et al*, 1997 e ZOTIN & FREIRE, 1997, *apud* ALDEIA, 1999).
- A utilização de um suporte catalítico proporciona maior resistência mecânica e uma distribuição homogênea da fase ativa, possibilitando a obtenção de elevados valores de área superficial. Existem diversas técnicas de incorporação da fase ativa ao suporte: impregnação, precipitação, co-precipitação, fusão e mistura física (PEREIRA, 2005).
- Segundo BALZER (2014) a **Figura 2** representa de forma esquemática as etapas que correm durante o processo das reações de oxidação e a conversão dos compostos BTX em CO_2 e H_2O .
- SCHMAL (2010) verifica que existem duas maneiras experimentais de determinar os efeitos de difusão nos poros do catalisador:

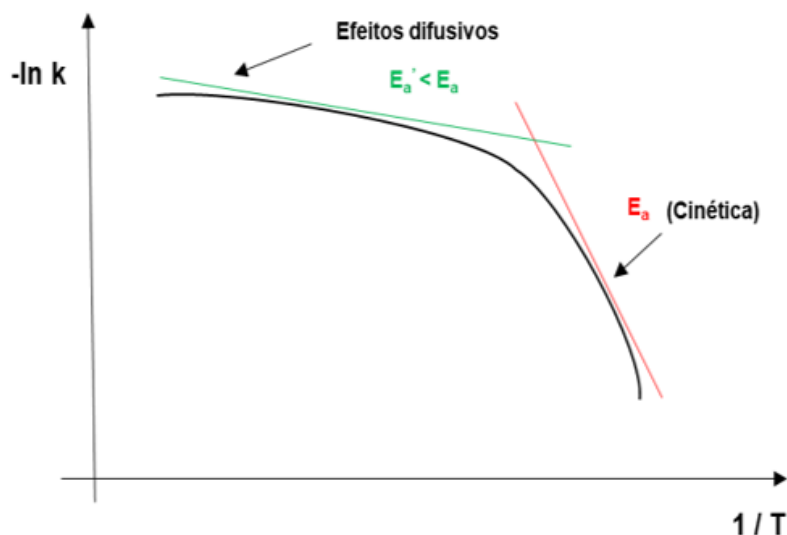
- Conversão em função do diâmetro de partícula - A reação é feita variando-se o diâmetro da partícula do catalisador d_p , medindo-se a conversão, porém mantendo-se constantes as demais variáveis operacionais (temperatura, pressão, vazão, massa total de catalisador). Quando há limitações difusionais, a conversão aumenta com a sucessiva diminuição de d_p , até atingir um valor constante. Qualquer diâmetro de partícula menor ou igual elimina efeitos difusivos e conseqüentemente atinge-se o regime cinético como etapa limitante.
- Energia de ativação da reação, a partir das constantes cinéticas a diferentes temperaturas - O gráfico de $\ln(k)$ vs. $1/T$, onde k é a constante de velocidade e T é a temperatura em grau Kelvin, permite determinar a energia de ativação. Com o aumento da temperatura obtém-se uma energia de ativação bem menor que a da energia de ativação determinada a temperaturas mais baixas. Nesta faixa de temperatura há limitações difusionais internas e, portanto, deve ser evitada para eliminar os efeitos de difusão nos poros, como mostra a **Figura 3**.

Figura 2. Representação esquemática da ocorrência das reações



Fonte: BALZER (2014)

Figura 3 – Diagrama de Arrhenius $\ln(k)$ vs. $1/T$ (para a hidrogenação do benzeno)



Fonte: SCHMAL (2010), adaptado pelo autor, 2021.

Portanto, de acordo com SCHMAL (2010), devem-se evitar medidas cinéticas na faixa de temperaturas mais altas, eliminando os efeitos difusivos.

Segundo Levenspiel (2000), para um reator diferencial contínuo, considera-se a taxa constante em todos os pontos dentro do reator. Visto que as taxas dependem da concentração, essa suposição é geralmente razoável para pequenas conversões ou para reatores de pequena profundidade. Porém, isto não é sempre necessário, como por exemplo, reações lentas onde o reator pode ser grande, ou para cinética de ordem zero, onde a variação na composição pode ser grande.

Para cada corrida em um reator diferencial, a **Equação 1**, de desempenho do escoamento pistonado, pode ser assim expressa:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{X_{A \text{ Entrada}}^{X_{A \text{ saída}}} \frac{dX_A}{r_A} = \frac{l}{(-r_A)_{\text{médio}}} \int_{X_{A \text{ Entrada}}^{X_{A \text{ saída}}} dX_A = \frac{X_{A \text{ saída}} - X_{A \text{ Entrada}}}{(-r_A)_{\text{médio}}} \quad (1)$$

Onde:

W : massa de catalisador no reator (kg)

F_{A0} : taxa de alimentação (mol/s ou kg/s)

X_A : fração convertida do componente A

r_A : Taxa de reação (mols do reagente/kg s)

A **Equação 1** permite calcular a taxa média para cada corrida. Logo, cada corrida fornece diretamente um valor para a taxa na concentração média do reator. Uma série de corridas fornece uma série de dados de taxa-concentração, que pode ser então analisada para a equação de taxa.

Primeiro, deve-se selecionar um componente da reação e definir a taxa em termos deste componente i . Se, devido à reação, a taxa de variação no número de mols deste componente for $\frac{dN_A}{dt}$ então a

taxa de reação baseada na unidade A e na massa do catalisador, em sistemas gás-sólido, é definida como:

$$-r_A = \frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = k C_A \frac{\text{mol reagidos}}{\text{kg de catalisador} * s} \quad (2)$$

Onde:

N_A : mols do componente A (mols)

dt : variação do tempo da reação (s)

k : constante de taxa de reação $(\text{mol}/\text{m}^3)^{1-n} \text{ s}^{-1}$

C_A : Concentração Molar do reagente A (mol/m^3)

A queda progressiva na concentração à medida que o reagente se move para o interior do poro depende da quantidade adimensional Φ , chamada de Módulo de Thiele. Para medir o quanto a taxa de reação diminui por causa da resistência à difusão no poro, define-se a quantidade chamada de fator de efetividade:

$$\xi = \frac{\text{taxa média real de reação no interior do poro}}{\text{taxa se não for retardada pela difusão}} = \frac{C_A}{C_{A_s}} = \frac{r_A \text{ com difusão}}{r_A \text{ sem resistência a difusão}} \quad (3)$$

Em particular, para reações de primeira ordem, o fator de efetividade é proporcional à taxa de concentração de entrada e saída. Os valores podem ser obtidos experimentalmente a partir da relação entre a taxa de reação química e a taxa de difusão, como apresentado na **Equação 3**:

Uma vez que a energia de ativação para reações em fase gasosa é normalmente bem alta, em tomo de 80 a 240 kJ/mol, para a difusão ela é pequena (cerca de 5 kJ/mol em temperatura ambiente ou 15 kJ/mol à 1.000°C). A energia de ativação observada para reações influenciadas pela forte resistência à difusão nos poros é aproximadamente metade da energia verdadeira de ativação.

O módulo de Thiele pode ser definido como apresentado na **Equação 4**:

$$\phi = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{k \rho}{D_e}} \quad (4)$$

Onde:

Φ – Módulo de Thiele (adimensional)

V – Volume geométrico da partícula de catalisador em m^3

S – Superfície geométrica do catalisador em m^2

L – Diâmetro da partícula $L = V/S = R/3$ (esferas) em m

D_e – Difusividade efetiva em m^2/s

ρ – Densidade do catalisador em kg/m^3

k – Constante de taxa de reação por massa de catalisador em $m^3gás/m^3catalisador \cdot s$.

Da mesma forma, através da equação (4) é possível determinar a difusividade efetiva, através do conhecimento do fator de efetividade para valores grandes de Φ , ou seja, $\Phi > 0,4$, onde $\xi = 1/\phi$ que foram determinadas na literatura por WEISZ & PRATER (1954) na faixa de $10^{-2}cm^2/s$ para gás em meio poroso com difusão aparente para uma reação de 1ª ordem.

3 Metodologia

São apresentados os materiais e métodos empregados para o desenvolvimento do trabalho, podendo ser agrupados em atividades como: i) definição de protocolo para preparação do catalisador; ii) caracterização do suporte e do catalisador preparado; iii) definição e montagem do sistema reacional; iv) análise quantitativa por cromatografia em fase gasosa e levantamento da curva analítica; v) operação do sistema reacional e obtenção de dados de processo e de reação e tratamento dos dados para determinação dos parâmetros cinéticos aparentes da reação.

3.1 Definição de protocolo para preparação do catalisador

O modo de preparação do catalisador interfere diretamente na dispersão da fase ativa do metal na superfície do suporte, como também pelo emprego do material precursor para obtenção do sítio ativo. Além da dispersão, uma maior área contendo os sítios ativos é desejada, feito que afeta diretamente a reatividade e conseqüentemente na redução e volume de leito catalítico, com conseqüente redução de consumo energético.

Considerando o emprego de metal nobre como fase ativa do catalisador (platina), dois métodos são considerados adequados para a preparação, sendo: impregnação do catalisador via seca (*spray*) ou via úmida (solução). O primeiro consiste na adição de solução contendo o reagente precursor, através de pulverização da solução na superfície dos sólidos em sistema rotativo, para uma melhor distribuição no material.

O segundo consiste na imersão do suporte em solução contendo o reagente precursor da fase ativa e, através de aplicação de vácuo no sistema e/ou levar a solução à ebulição, pode-se garantir que o ar contido no interior dos poros seja removido e a solução ocupe o espaço no interior deles, onde, após evaporação do solvente (normalmente água), tem-se o reagente precursor impregnado na superfície interna dos poros do suporte. Após a aplicação dos procedimentos descritos, o sólido é separado da solução e submetido à secagem em estufa com circulação forçada de ar. Após secagem, o material resultante deve ser submetido ao processo de calcinação, normalmente em condições controladas. Esta etapa de calcinação tem o objetivo de promover a decomposição do reagente precursor que se encontra na superfície do suporte e se obter, como produto resultante, a platina na forma metálica.

A metodologia adotada para a preparação do catalisador utilizado neste trabalho foi a de impregnação via úmida que consistiu na adição sobre o suporte de alumina de uma solução aquosa de ácido hexacloroplatinico ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) em concentração pré-definida para obtenção do catalisador com teor nominal de platina na ordem de 1%, agitação, aplicação de vácuo, aquecimento, filtração, secagem e calcinação.

3.2 Caracterização do suporte e do catalisador preparado

Os materiais, suporte catalítico e o catalisador foram caracterizados para determinação da área superficial específica. A variação da área superficial do suporte foi determinada à medida em que o mesmo era submetido a tratamentos térmicos, tais como calcinação e após emprego no sistema reacional. O catalisador, após preparação e calcinação foi caracterizado para determinação aproximada da porcentagem de fase ativa resultante no suporte. As seguintes técnicas foram empregadas para estas determinações:

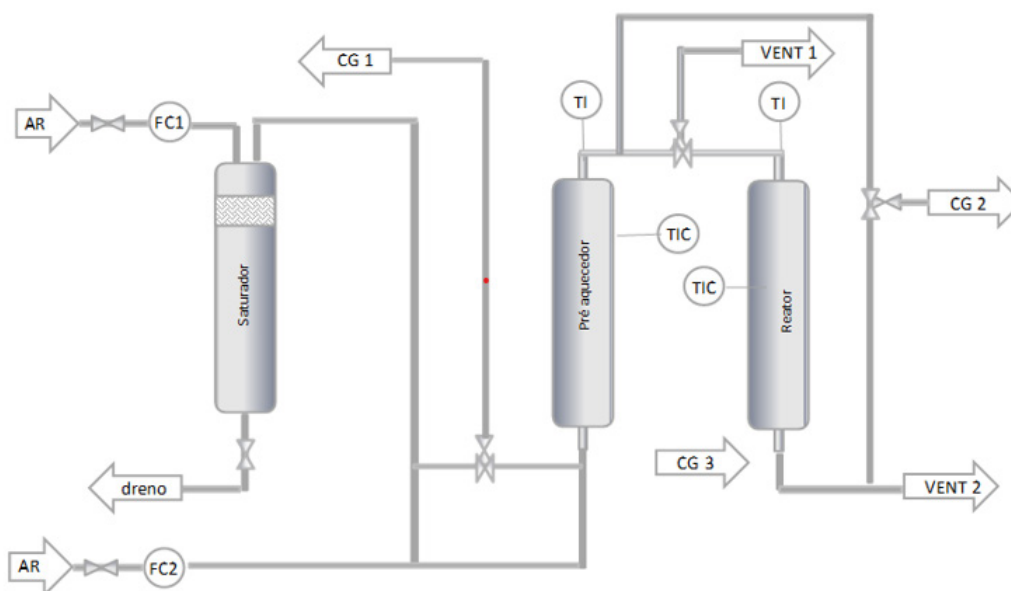
- Área superficial específica (BET - Brunauer, Emmett, Teller): Os materiais foram caracterizados quanto a esta propriedade empregando para tratamento da superfície (remoção de umidade e outros contaminantes gasosos) o equipamento VacPrep 061 (Sample Degas System), em temperatura de 300 °C, por um período de 2 horas, considerando desde o aquecimento, tendo-se como referência a pressão final do sistema após secagem (20 mTorr). Após tratamento das superfícies, as isotermas de adsorção foram obtidas no equipamento Micromeritics, modelo Gemini V, através da determinação do volume de nitrogênio adsorvido na superfície dos materiais, em diferentes relações de pressões parciais entre o nitrogênio e o hélio (limitada a 0,3 de modo a se evitar a condensação do nitrogênio nos poros do catalisador). Os resultados foram tratados empregando-se a Teoria de Adsorção Multimolecular – Método de BET (Brunauer, Emmett, Teller) – e a área superficial específica determinada.
- Porcentagem de fase ativa no produto: A porcentagem de fase ativa aproximada na superfície dos sólidos foi determinada pela técnica de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) em equipamento marca PANalyticalMalvern. Cabe salientar que se trata de uma análise

qualitativa, a qual indica a ordem de grandeza das concentrações (semiquantitativa), sem, no entanto, tratar-se de concentração definitiva. Considerando que não ocorre homogeneidade em toda a extensão da superfície do catalisador, os resultados obtidos por esta técnica são adequados para avaliação final da concentração média de fase ativa na superfície do suporte catalítico.

3.3 Definição e montagem do sistema reacional

O processo em escala laboratorial empregado para obtenção de dados e levantamento de parâmetros cinéticos é apresentado esquematicamente na **Figura 4**.

Figura 4 – Esquema simplificado do processo empregado para obtenção de dados reacionais



Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Para operação do sistema, inicialmente o saturador foi carregado com o hidrocarboneto (Etilbenzeno) e uma corrente de ar (FC1) passou através do mesmo, saindo com a corrente próxima à saturação. Esta corrente foi diluída através da adição da segunda corrente de ar (FC2) de modo a se obter a concentração final de Etilbenzeno na faixa desejada. O resultado da diluição e a concentração de hidrocarboneto na entrada do sistema foram efetuados pelo ponto de amostragem CG1.

Durante este procedimento, a corrente passou pelo pré-aquecedor para aquecimento e foi desviada pelo VENT 1 até ajuste e posta em regime de concentração. Após ajuste, foi efetuada uma avaliação de possível reação de craqueamento no interior do pré-aquecedor através da análise das concentrações de entrada e saída do mesmo, alternando-se análises dos pontos CG1 e CG2.

Uma vez em regime e sem a presença de reações secundárias indesejáveis antes do reator, este, já aquecido na temperatura de avaliação, recebeu então a corrente proveniente do pré- aquecedor e teve-se início a reação. Após estabilização da temperatura do leito e da reação, através de análises consecutivas da corrente de saída do reator (CG3), foram efetuadas as análises para emprego no tratamento de dados. Os pontos TI fornecem a exibição da temperatura do leito catalítico, considerada a temperatura de reação e os TIC realizam o controle dessas temperaturas no processo.

3.4 Análise quantitativa por cromatografia em fase gasosa e levantamento da curva analítica

O equipamento empregado para realização das análises das correntes gasosas foi o Cromatógrafo marca Varian, modelo CP-3380, contando com uma interface tipo Star 800, para transmissão de sinal e posterior tratamento de dados em microcomputador Semp Toshiba ES-1682 E-5429 2010. Foi utilizada uma coluna capilar VF-1ms (PN CP 8907) com 15 metros de comprimento. A injeção da amostra gasosa no aparelho foi realizada pneumaticamente por um sistema Varian A-60.

Para levantamento da curva analítica foram produzidos padrões com massas conhecidas do hidrocarboneto, diluídas em metanol e estas submetidas a análise no equipamento. O equipamento foi ajustado em diferentes níveis de sensibilidade, dependente do nível de concentração do hidrocarboneto e a coluna de separação operou no método isotérmico em temperatura de 120°C.

3.5 Operação do sistema reacional e levantamento de dados de processo e de reação

Uma vez definidas as condições da reação como concentração de reagente, vazão total da corrente gasosa, temperatura de pré-aquecimento e temperatura de reação, a operação do sistema reacional consistiu em dar partida nos equipamentos e sistemas de controle e acompanhar o momento de entrada em regime permanente através da análise contínua das correntes ao longo do tempo.

Quando não observadas variações representativas nas correntes, foi admitido que o sistema se encontrava em regime permanente e deste modo os resultados analíticos observados foram considerados para tratamento de dados.

Importante salientar que o acompanhamento da entrada em regime permanente ocorreu em duas etapas: a primeira onde o controle ocorreu até a saída do pré-aquecedor, com a corrente de saída deste sendo desviada para tratamento de gases e, quando em regime, o segundo momento com o envio da corrente para o reator já aquecido e o acompanhamento da concentração do hidrocarboneto na saída do reator.

3.6 Tratamento dos dados para levantamento dos parâmetros cinéticos da reação

Os dados obtidos para levantamento de parâmetros cinéticos (SCHMAL 2010) foram gerados e agrupados em duas categorias: dados para determinação da energia aparente de ativação e limitações difusionais e dados para definição de ordem aparente de reação.

Na primeira categoria, foram fixadas as vazões das duas correntes gasosas (corrente de saturação e corrente de diluição), mantendo-se desta forma a concentração de hidrocarboneto na entrada do reator e a temperatura variada em diferentes níveis, compreendendo-a no intervalo entre 100 e 570 °C. Nestas determinações, a vazão de ar no sistema de saturação foi de 10 L/min e a vazão de ar para diluição foi de 40 L/min. A massa de catalisador usada foi de 13,5 gramas.

Os dados desta categoria foram tratados segundo as expressões:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{X_{A \text{ Entrada}}^{X_{A \text{ saída}}} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{1}{(-r_A)_{\text{médio}}} \int_{X_{A \text{ Entrada}}^{X_{A \text{ saída}}} dX_A = \frac{X_{A \text{ saída}} - X_{A \text{ Entrada}}}{(-r_A)_{\text{médio}}} \quad (1)$$

$$r = kC_A^n \quad (5)$$

sendo:

$$k = k_0 e^{-Ea/RT} \quad (6)$$

Combinando-se (5) e (6), tem-se:

$$r = k_0 e^{-Ea/RT} C_A^n \quad (7)$$

Onde se escrevendo a expressão utilizando logaritmo natural e rearranjando resulta em uma equação linear do tipo:

$$\ln r = \ln k_0 + n \ln C_A - \frac{Ea}{RT} \quad (8)$$

Deste modo obtém-se a energia de ativação da reação através do coeficiente angular da representação gráfica de $\ln(r)$ versus $1/T$ (definida como representação de Arrhenius). Através desta representação, também é possível identificar a temperatura onde a reação passa a apresentar limitações difusionais. Quando ocorrem fortes limitações difusionais internas, ocorre alteração na energia de ativação, segundo a expressão:

$$\sqrt{k} = \sqrt{k_0} e^{-\frac{Ea}{2RT}} \quad (9)$$

Deste modo a energia de ativação para presença de limitações difusionais internas é igual a $E/2$.

Há de se considerar ainda que a energia de ativação para reação com hidrocarbonetos, em presença de limitações difusionais externas varia entre 2,5 a 5 kcal/mol (FIGUEIREDO E RAMÔA, 1989).

Para a realização dos experimentos relativos a segunda categoria (avaliação da ordem de reação), a temperatura da reação foi fixada e as correntes de entrada foram variadas para alteração da concentração de reagentes. Importante salientar que a vazão total de entrada foi mantida, sendo adicionada em uma das correntes, a taxa volumétrica reduzida na outra (lembrando que se trata de corrente de saturação e corrente de diluição).

Uma vez variando-se a concentração do hidrocarboneto na entrada do reator e avaliadas as velocidades de reação, pode-se obter a ordem de reação a partir da linearização da **equação 7**, conforme apresentado na **equação 8**.

Para medir o quanto a taxa de reação diminui decorrente da resistência à difusão nos poros, define-se a relação entre as velocidades observadas e as velocidades que seriam obtidas quando em regime de cinética química, denominada de fator de efetividade, como apresentado **Equação 3**.

Em particular, para reações de primeira ordem, a taxa é proporcional à concentração, podendo ser expressa como:

$$\xi = \frac{C_A}{C_{A_s}} = \frac{r_A \text{ com difusão}}{r_A \text{ sem resistência a difusão}} \quad (3)$$

Para medir o quanto a taxa de reação diminui por causa da resistência à difusão no poro, define-se o fator de efetividade " ξ ", porque a taxa é proporcional à concentração. Conforme exposto em Levenspiel (2000), quando um reagente invade completamente a partícula e "banha" todas as superfícies, então a partícula está no regime livre de resistência à difusão. Isto ocorre quando Módulo de Thiele é menor que 0,4. No outro extremo, quando o centro da partícula está ávido por reagente e não é usado, então a partícula está no regime de forte resistência à difusão nos poros. Isto ocorre quando Módulo de Thiele é maior que 4.

O fator de efetividade representa a influência dos fenômenos de difusão porosa na taxa global da reação. Em geral, tais fenômenos tendem a reduzir a taxa efetiva de reação, já que no interior dos poros, o reagente será rapidamente consumido, formando um gradiente de concentrações e conforme já mencionado, a taxa é proporcional à concentração de reagentes

Para uma reação de 1ª ordem, grandes diâmetros de pellet e pequena difusividade e rápida reação química, o fator de efetividade pode ser determinado por: $\xi = 1/\phi$.

Como exposto anteriormente, para pequenas grandezas de difusividade no catalisador, o módulo de Thiele é aproximadamente o inverso do fator de efetividade. Desse modo, em regime de limitações difusionais externas, onde a difusividade é desprezível, pode-se admitir esta relação e se determinar o módulo de Thiele nessas condições. Adicionalmente, conhecendo-se a constante da taxa de reação e a geometria e tamanho das partículas do catalisador, pode-se determinar a difusividade aparente para a reação, sendo posteriormente possível determinar todas as grandezas do módulo de Thiele para todas as temperaturas, empregando-se a **Equação 4**, uma vez que a constante k pode ser determinada a partir de ajustes lineares na representação de Arrhenius.

4 Resultados e discussão

São apresentados os resultados obtidos nas diversas atividades realizadas e discutidos, quando pertinente.

Os resultados são apresentados quanto ao catalisador obtido e suas características quanto à área superficial específica e concentração da fase ativa por análise qualitativa, apresentação do processo após montagem, dados da curva analítica para procedimentos de análise do hidrocarboneto, dados de processo e tratamento destes dados para levantamento dos parâmetros cinéticos.

4.1 Catalisador e suas principais características

O suporte previamente caracterizado quanto à área superficial específica apresentou um resultado da ordem de $350 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ (resultado médio de três determinações) e, após preparação até calcinação, apresentou um resultado da ordem de $180 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta variação de área é esperada considerando que o tipo de alumina utilizada foi fabricado para uso em sistemas de secagem para aplicação até temperatura da ordem de $315 \text{ }^\circ\text{C}$ e, deste modo, provavelmente calcinada em temperatura inferior àquela empregada no processo ($500 \text{ }^\circ\text{C}$). Temperaturas superiores reduzem a área do material decorrente do rearranjo cristalino.

Parte do catalisador que foi utilizado em temperaturas superiores a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (até 564°C), no levantamento de dados cinéticos também foi submetido à avaliação da área superficial específica, apresentando resultado da ordem de $125 \text{ m}^2/\text{g}$ (determinação única), confirmando o discutido anteriormente.

Os resultados obtidos na análise qualitativa da composição, obtidos pela técnica de fluorescência de raios X são apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Resultado da análise qualitativa da composição do catalisador

| Composto | % massa | Composto | % massa |
|--------------------------------|---------|--------------------------------|---------|
| Al ₂ O ₃ | 95,92 | SiO ₂ | 0,09 |
| Cl | 1,77 | CaO | 0,03 |
| PtO ₂ | 1,65 | SO ₃ | 0,03 |
| Na ₂ O | 0,28 | Fe ₂ O ₃ | 0,02 |
| MgO | 0,13 | CuO | 0,02 |
| BiO ₃ | 0,10 | TiO ₃ | 0,03 |

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Considerando os resultados, pode-se estimar que a concentração de fase ativa (Pt) dispersa na superfície do catalisador é da ordem de 1,4%.

4.2 Processo em escala laboratorial para obtenção de dados

O processo em escala laboratorial empregado para obtenção de dados e levantamento de parâmetros cinéticos foi apresentado esquematicamente na **Figura 4**.

As **Figuras 5 a 7** apresentam as imagens do sistema reacional, de controle e analítico do processo após montagem no laboratório.

4.3 Levantamento da curva analítica (padronização externa)

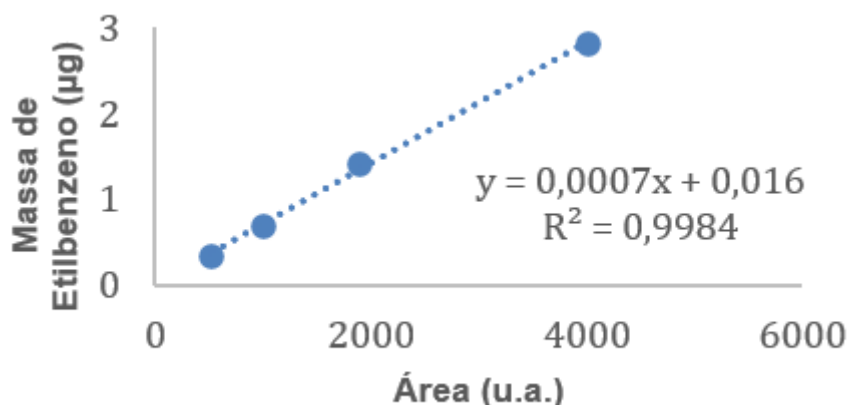
Conforme explanado em metodologia, foi apresentado o procedimento de diluição para obtenção da massa de Etilbenzeno (µg). A curva analítica foi determinada para o nível de sensibilidade empregado, onde através da variação da concentração de Etilbenzeno em metanol, obteve-se as áreas correspondentes, expressas em unidades arbitrárias. Os resultados obtidos nas determinações são apresentados na **Tabela 2** e representados na **Figura 8**.

Tabela 2 – Áreas dos cromatogramas em função da massa de etilbenzeno Sensibilidade 12

| Área (u.a.) | Massa etilbenzeno (µg) |
|-------------|------------------------|
| 4001 | 2,81 |
| 1886 | 1,41 |
| 993 | 0,70 |
| 512 | 0,35 |

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Figura 8 – Representação gráfica dos resultados de calibração do etilbenzeno – Sensibilidade 12



Fonte: elaborado pelo autor, 2021

A partir dos resultados da **Tabela 2** obtêm-se a seguinte equação da reta:

$$y = 0,0007x + 0,016 \quad (R^2=0,9984) \quad (10)$$

Onde x corresponde a "área" (unidade arbitrária) determinada pelo equipamento na análise do hidrocarboneto e y corresponde à massa proporcional à área do Etilbenzeno.

O coeficiente de correlação (R^2) com o valor aproximado da unidade (0,9984) representa um bom ajuste dos resultados, ou seja, a equação representa adequadamente a determinação da massa de etilbenzeno em função da área do cromatograma.

4.4 Tratamento dos dados e determinação dos parâmetros cinéticos

4.4.1 Energia de Ativação

As temperaturas em que a reação foi avaliada e os resultados das concentrações expressos em área, em unidade arbitrária (u.a.), tanto na entrada do reator como na saída, são apresentados na **Tabela 3**, assim como a taxa de conversão do hidrocarboneto. Estes resultados foram considerados para determinação da energia de ativação e avaliação das possíveis limitações difusionais. A massa de entrada de Etilbenzeno foi obtida (µg) através da expressão da curva de calibração expressa na **Equação 10**.

Tabela 3 – Temperaturas de reação avaliadas no sistema, resultados analíticos das correntes de entrada e saída do reator e taxa de conversão.

| Temperatura da Reação (°C) | Entrada - Área (u.a.) | Saída - Área (u.a.) | Taxa de conversão |
|----------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------|
| 127 | 4341 | 4237 | 0,02 |
| 142 | 4480 | 4310 | 0,04 |
| 170 | 4253 | 3998 | 0,06 |
| 170 | 5033 | 4631 | 0,08 |
| 235 | 5431 | 4861 | 0,10 |
| 267 | 5391 | 4442 | 0,18 |
| 295 | 4998 | 4032 | 0,19 |
| 330 | 5298 | 3539 | 0,33 |
| 355 | 4801 | 3049 | 0,36 |
| 380 | 4994 | 2786 | 0,44 |
| 404 | 4790 | 2640 | 0,45 |
| 428 | 4543 | 2554 | 0,44 |
| 453 | 4486 | 2118 | 0,53 |
| 478 | 4239 | 2005 | 0,53 |
| 482 | 4383 | 1841 | 0,58 |
| 509 | 3910 | 1670 | 0,57 |
| 539 | 3529 | 1525 | 0,57 |
| 564 | 3572 | 1526 | 0,57 |

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Estes dados foram tratados conforme apresentado em materiais e métodos, para determinação da energia de ativação, conforme **Equação 8**.

Deste modo obtém-se a energia de ativação da reação através do coeficiente angular da representação gráfica de $\ln(r)$ versus $1/T$ (definida como representação de Arrhenius). Através desta representação, também é possível identificar a temperatura onde a reação passa a apresentar limitações difusionais. Quando ocorrem limitações difusionais internas, ocorre alteração na energia de ativação, segundo a equação 10, apresentada anteriormente.

Desse modo a energia de ativação aparente para presença de limitações difusionais internas é igual a $E/2$.

Nos experimentos realizados, a determinação da velocidade de reação em cada temperatura foi obtida através da vazão molar de entrada (mol de Etilbenzeno/s) aplicada à taxa de conversão em relação e massa de catalisador (0,0135 kg), cujos resultados são apresentados na **Tabela 4**, conforme **Equação 2**.

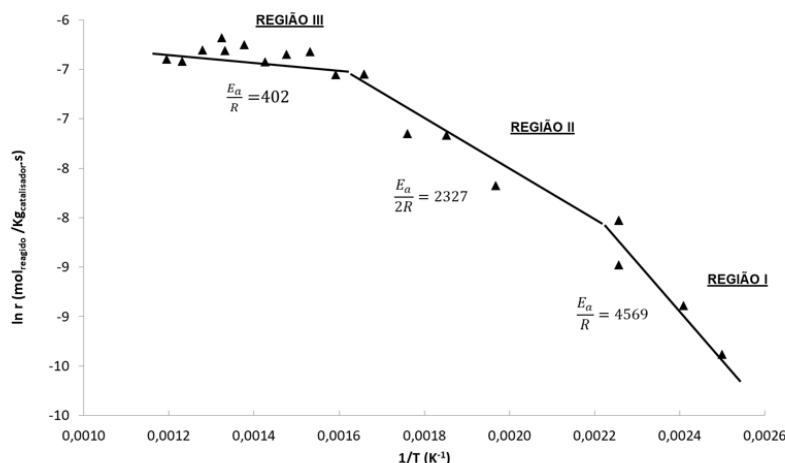
Tabela 4 – Resultados de velocidade de reação obtida nas diferentes temperaturas avaliadas.

| Temperatura da reação (°C) | 1/T (1/K) | Vazão Molar de Entrada (mol de etilbenzeno/s) | Taxa de conversão | r (mol de etilbenzeno/ kg de catalisador * s) | ln r (mol de etilbenzeno/ kg de catalisador * s) |
|----------------------------|-----------|---|-------------------|---|--|
| 127 | 0,00250 | 4,8E-05 | 0,02 | 8,42E-05 | -9,3818 |
| 142 | 0,00241 | 4,9E-05 | 0,04 | 1,38E-04 | -8,8891 |
| 170 | 0,00226 | 4,7E-05 | 0,06 | 2,08E-04 | -8,4785 |
| 170 | 0,00226 | 5,6E-05 | 0,08 | 3,27E-04 | -8,0259 |
| 235 | 0,00197 | 6,0E-05 | 0,10 | 4,63E-04 | -7,6771 |
| 267 | 0,00185 | 6,0E-05 | 0,18 | 7,73E-04 | -7,1657 |
| 295 | 0,00176 | 5,5E-05 | 0,19 | 7,86E-04 | -7,1482 |
| 330 | 0,00166 | 5,8E-05 | 0,33 | 1,43E-03 | -6,5491 |
| 355 | 0,00159 | 5,3E-05 | 0,36 | 1,43E-03 | -6,5531 |
| 380 | 0,00153 | 5,5E-05 | 0,44 | 1,80E-03 | -6,3215 |
| 404 | 0,00148 | 5,3E-05 | 0,45 | 1,75E-03 | -6,3481 |
| 428 | 0,00143 | 5,0E-05 | 0,44 | 1,62E-03 | -6,4259 |
| 453 | 0,00138 | 5,0E-05 | 0,53 | 1,93E-03 | -6,2515 |
| 478 | 0,00133 | 4,7E-05 | 0,53 | 1,82E-03 | -6,3097 |
| 482 | 0,00132 | 4,8E-05 | 0,58 | 2,07E-03 | -6,1805 |
| 509 | 0,00128 | 4,3E-05 | 0,57 | 1,82E-03 | -6,3071 |
| 539 | 0,00123 | 3,9E-05 | 0,57 | 1,63E-03 | -6,4185 |
| 564 | 0,00119 | 4,0E-05 | 0,57 | 1,67E-03 | -6,3977 |

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

A partir destes resultados a energia de ativação e as limitações difusionais foram avaliadas, através da análise gráfica destes, conforme apresentado na **Figura 9**.

Figura 9 – Representação gráfica dos resultados de velocidade de reação em função do inverso da temperatura



Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Como pode ser observado na **Figura 9**, a reação ocorre em regime de cinética química até o inverso de temperatura de aproximadamente $0,00226 \text{ K}^{-1}$, correspondendo a uma temperatura aproximadamente de 170°C . A partir desta temperatura, pode ser verificada a existência de limitações difusionais internas até $0,00166 \text{ K}^{-1}$ (329°C) passando a ser observado a partir dessa temperatura, a existência de limitações difusionais externas.

Através da linearização das retas apresentadas nas diferentes regiões, identificadas na representação gráfica da equação de Arrhenius, foi possível identificar a existência de difusão externa, difusão interna e a cinética da reação. Desta forma, obteve-se três equações de reta, sendo uma na região da reta III, para a difusão externa, na região II, para difusão interna e na região I para a cinética química, expressa pelas equações:

Limitações difusionais externas – Região III

$$y = -401,61x - 5,8063 \quad (11)$$

Coeficiente de determinação (R^2) com o valor de aproximadamente 0,28.

Limitações difusionais internas – Região II

$$y = -2327,4x - 2,894 \quad (12)$$

Coeficiente de determinação (R^2) com o valor de aproximadamente 0,90.

Cinética Química – Região I

$$y = -4568,5x - 2,0662 \quad (13)$$

Coeficiente de determinação (R^2) com o valor de aproximadamente 0,89.

Os coeficientes angulares obtidos a partir da linearização das equações das diferentes regiões apresentadas, carrega o termo de energia de ativação, portanto, tem-se nas **Equações 14 e 15**, os valores correspondentes de energia de ativação:

$$-\frac{Ea}{2R} = -2327,5 K$$

$$\underline{Ea/2} = 8,31 (J/mol \cdot K) * 2.327,4 K = 19,34 kJ/mol \quad (14)$$

$$-\frac{Ea}{R} = -4568,5 K$$

$$\underline{Ea} = 8,31 (J/mol \cdot K) * 4.568,5 K = 37,96 kJ/mol \quad (15)$$

A energia de ativação aparente em regime de cinética química, obtida através da determinação da equação de reta entre as temperaturas de 127 e 169 °C, foi de aproximadamente -37,96 kJ/mol. Já entre as temperaturas de aproximadamente 169 e 329 °C foi possível determinar a energia de ativação aparente quando ocorrem limitações difusionais internas, estando na ordem de aproximadamente na metade da energia de ativação quando em regime de cinética química (-19,34 kJ/mol).

Considerando ainda os resultados apresentados, pode-se definir o fator de efetividade, obtido pela expressão da **Equação 3**, determinando-se as velocidades apresentadas a partir das **Equações 12 e 13**, apresentadas anteriormente.

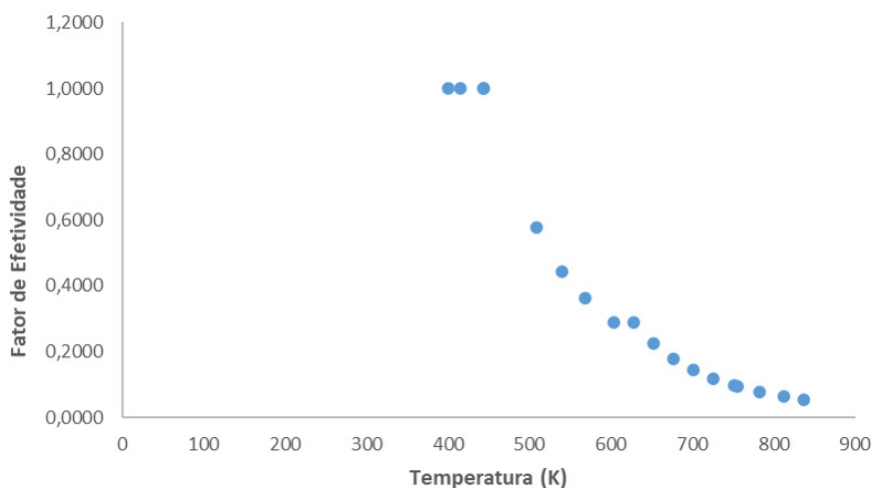
A variação do fator de efetividade em função da temperatura é apresentada na **Figura 10** e na **Tabela 5**, encontram-se os valores tabelados.

Tabela 5 – Determinação das velocidades nos diferentes regimes, fatores de efetividade e concentração de reagente na entrada

| Temperatura da reação ⁻¹ (1/K) | Massa Entrada em 0,5 mL (µg) | Vazão Molar de Entrada (mol de etilbenzeno/s) | r (mol de etilbenzeno/kg de catalisador * s) com difusão | r (mol de etilbenzeno/kg de catalisador * s) em cinética química | Fator de Efetividade | C _A (mol de etilbenzeno/m ³) |
|---|------------------------------|---|--|--|----------------------|---|
| 0,0025 | 3,06 | 4,80E-05 | 8,69E-05 | 8,42E-05 | 1 | 5,80E-02 |
| 0,00241 | 3,15 | 4,90E-05 | 1,31E-04 | 1,38E-04 | 1 | 5,90E-02 |
| 0,00226 | 2,99 | 4,70E-05 | 2,63E-04 | 2,08E-04 | 1 | 5,60E-02 |
| 0,00226 | 3,54 | 5,60E-05 | 2,63E-04 | 3,27E-04 | 1 | 6,70E-02 |
| 0,00197 | 3,82 | 6,00E-05 | 5,68E-04 | 4,63E-04 | 0,5777 | 7,20E-02 |
| 0,00185 | 3,79 | 6,00E-05 | 7,44E-04 | 7,73E-04 | 0,4443 | 7,10E-02 |
| 0,00176 | 3,52 | 5,50E-05 | 9,21E-04 | 7,86E-04 | 0,3622 | 6,60E-02 |
| 0,00166 | 3,73 | 5,80E-05 | 1,17E-03 | 1,43E-03 | 0,2881 | 7,00E-02 |
| 0,00159 | 3,38 | 5,30E-05 | 1,59E-03 | 1,43E-03 | 0,2897 | 6,40E-02 |
| 0,00153 | 3,51 | 5,50E-05 | 1,63E-03 | 1,80E-03 | 0,2247 | 6,60E-02 |
| 0,00148 | 3,37 | 5,30E-05 | 1,66E-03 | 1,75E-03 | 0,1793 | 6,30E-02 |
| 0,00143 | 3,2 | 5,00E-05 | 1,70E-03 | 1,62E-03 | 0,1452 | 6,00E-02 |
| 0,00138 | 3,16 | 5,00E-05 | 1,73E-03 | 1,93E-03 | 0,1183 | 5,90E-02 |
| 0,00133 | 2,98 | 4,70E-05 | 1,76E-03 | 1,82E-03 | 0,0978 | 5,60E-02 |
| 0,00132 | 3,08 | 4,80E-05 | 1,77E-03 | 2,07E-03 | 0,0949 | 5,80E-02 |
| 0,00128 | 2,75 | 4,30E-05 | 1,80E-03 | 1,82E-03 | 0,0785 | 5,20E-02 |
| 0,00123 | 2,49 | 3,90E-05 | 1,83E-03 | 1,63E-03 | 0,0645 | 4,70E-02 |
| 0,00119 | 2,52 | 4,00E-05 | 1,86E-03 | 1,67E-03 | 0,0553 | 4,70E-02 |

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Figura 10 – Representação gráfica da variação do fator de efetividade em função da temperatura



Fonte: elaborado pelo autor, 2021

4.4.2 Ordem de Reação

A ordem de reação foi avaliada a partir dos resultados obtidos na Tabela 6 e expressa pela sua representação gráfica do $\ln CA$ versus $\ln r$ (Figura 11). A ordem da reação foi determinada através da reação do Etilbenzeno sobre o catalisador em temperatura de aproximadamente 300°C.

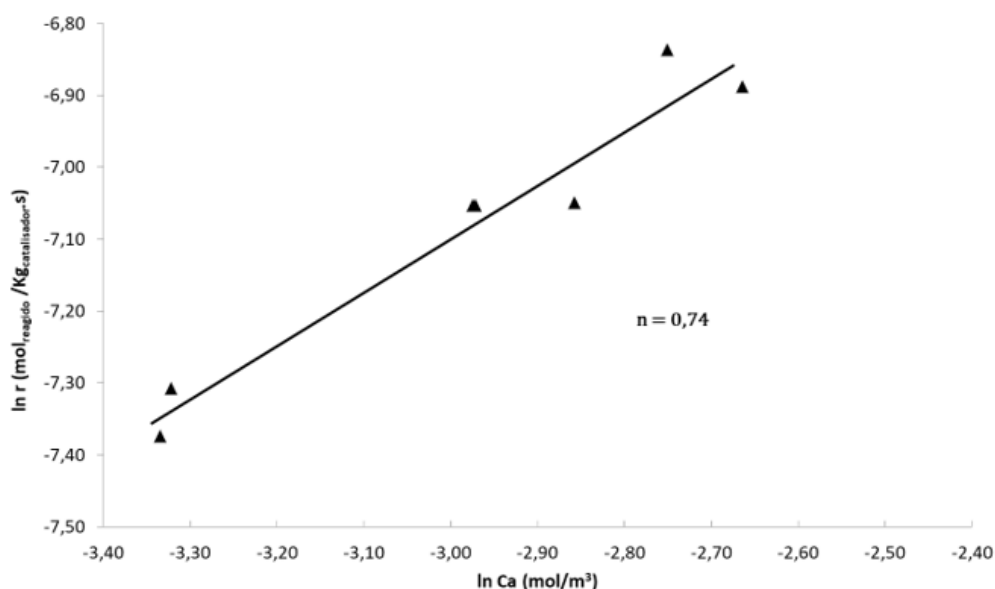
O valor da concentração do etilbenzeno (Ca) expressa em (mol/m^3) foi determinado pela vazão de entrada ($\text{mol}/0,5\text{mL}$ de etilbenzeno) e a massa de entrada (μg) conforme apresentado na Tabela 6. A representação gráfica da variação da velocidade em função da concentração de etilbenzeno é apresentada graficamente na Figura 11:

Tabela 6 – Velocidades de reação determinadas a partir da variação da concentração de etilbenzeno na entrada do reator.

| Entrada de etilbenzeno (mol/s) | Massa Entrada (μg) | Entrada ($\text{mol}/0,5 \text{ mL}$ de gás) | CA (mol/m^3) | $\ln (CA)$ (mol/m^3) | r (mol de etilbenzeno/ kg de catalisador*s) | $\ln r$ (mol de etilbenzeno/ kg de catalisador*s) |
|--|---------------------------------|---|----------------------------------|--|--|--|
| 5,8E-05 | 3,70 | 3,5E-08 | 6,96E-02 | -2,66 | 1,02E-03 | -6,9 |
| 5,3E-05 | 3,39 | 3,2E-08 | 6,39E-02 | -2,75 | 1,07E-03 | -6,8 |
| 4,8E-05 | 3,05 | 2,9E-08 | 5,74E-02 | -2,86 | 8,68E-04 | -7,0 |
| 4,3E-05 | 2,71 | 2,6E-08 | 5,11E-02 | -2,97 | 8,65E-04 | -7,1 |
| 4,3E-05 | 2,72 | 2,6E-08 | 5,12E-02 | -2,97 | 8,65E-04 | -7,1 |
| 3,0E-05 | 1,91 | 1,8E-08 | 3,61E-02 | -3,32 | 6,71E-04 | -7,3 |
| 3,0E-05 | 1,89 | 1,8E-08 | 3,56E-02 | -3,34 | 6,28E-04 | -7,4 |

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Figura 11 – Representação gráfica da variação da velocidade de reação em função da concentração de entrada de reagente



Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Como pode ser observado na **Figura 11**, os resultados apresentaram uma boa correlação e a ordem de reação estimada a partir da determinação da equação da reta foi de 0,74.

$$y = 0,7374x - 4,881 \quad (16)$$

A ordem da reação foi determinada através da reação do etilbenzeno sobre o catalisador em temperatura de aproximadamente 300°C, o que aparentemente não está adequado, já que corresponde a faixa de temperatura com limitações difusionais internas. Como não foi possível o retorno ao laboratório para efetuar experimentos em temperaturas correspondentes à cinética química, buscou-se a compreensão da ordem de reação esperada de acordo com conceitos fundamentais. Esses conceitos fundamentais apontam que a ordem de reação é a soma dos expoentes dos reagentes, sendo estes expoentes correspondentes ao número de mols envolvidos na reação, quando balanceada quimicamente. No entanto, no caso de um dos reagentes se encontrar em bastante excesso em relação ao outro (no caso o Oxigênio), a ordem de reação correspondente ao número de mols envolvidos na reação, referente ao reagente em experimento, no caso o hidrocarboneto, etilbenzeno, no caso 1 mol de etilbenzeno, sendo, deste modo, uma ordem de reação unitária.

Sabendo-se que a expressão obtida na corresponde a um resultado obtido em regime de limitações difusionais internas, a constante de velocidade foi determinada segundo este regime, e tendo-se como partida a expressão:

$$\ln r = \ln k + \ln \xi + n \ln C_A \quad (8)$$

onde n é o coeficiente angular da reta e a soma $\ln k + \ln \xi$ é o coeficiente linear.

Assim tem-se os seguintes valores extraídos da **Equação 8**:

$\ln r = 0,7374$ e $\ln C_A = -4,8810$, onde $n=0,74$ e a soma de $\ln k + \ln \xi = -4,8810$, desta forma:

$\ln k = -4,8810 - e^{(\xi)}$, onde $\xi=0,5272$ obtido da Tabela 7 então:

$\ln k = -4,8810 + 1,6942 = -3,187$, logo,

$k = e^{-3,187} = 0,0413$ para temperatura de 303 °C a expressão da constante cinética em presença de limitações difusionais internas é:

$\sqrt{k} = \sqrt{k_0} e^{-Ea/2RT}$ então,

$\sqrt{0,0413} = \sqrt{k_0} e^{(-2327/(303+273,15))}$, onde $\frac{Ea}{2R} = 2327$ logo,

$k_0 = 133,0809 \text{ m}^3 \text{ gás/kg catalisador*s}$

Por outro lado, tendo-se como base a ordem de reação unitária e o tratamento dos dados forem efetuados a partir da região em que a reação ocorre em cinética química, tem-se:

$\ln r = \ln k_0 + n \ln C_A - \frac{Ea}{RT}$, então:

onde $\ln k_0 + n \ln C_A = 2,0062$ (Coeficiente linear), $n = 1$,

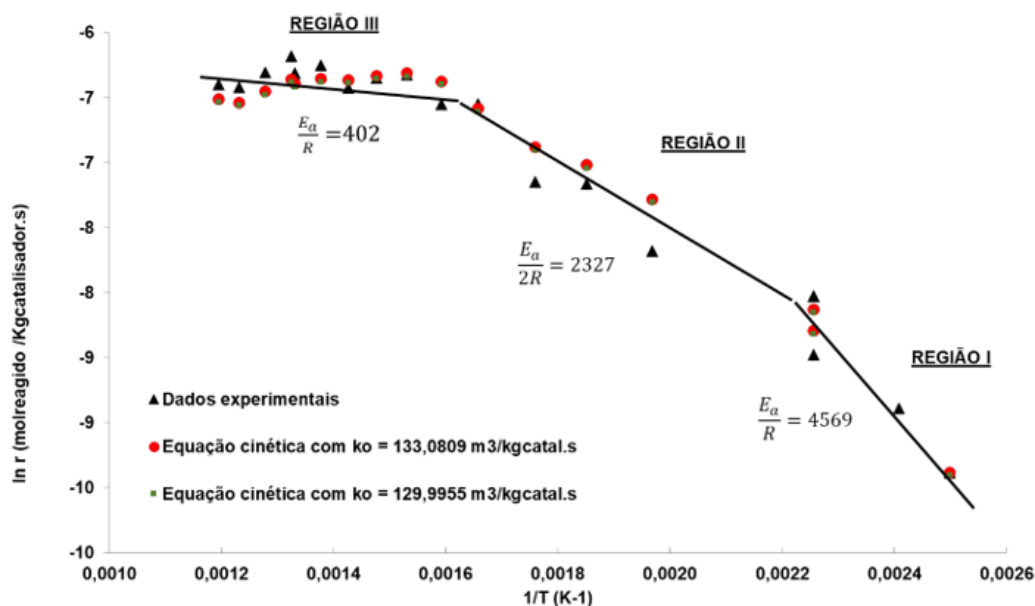
com $C_{A_{\text{médio}}} = 0,0607 \text{ mol/m}^3$, obtido da **Tabela 8**, logo:

$\ln k_0 = 4,8675$, resultando em $k_0 = 129,99 \text{ m}^3/\text{kg catalisador s.}$

Dessa forma, a constante de velocidade pode ser determinada tanto em regime de cinética química quanto em presença de limitações difusionais internas, desde que se tenha definidas estas condições e ensaios suficientes para que se obtenha o fator de efetividade na região com limitações difusionais.

A **Figura 12** representa essa convergência dos resultados obtidos para os cálculos de k_0 tanto experimental como calculado.

Figura 12 – Representação gráfica dos resultados de velocidade de reação em função do inverso da temperatura com os pontos para obtenção de k_0 experimental e calculado



Fonte: elaborado pelo autor, 2021

4.4.3 Fator de Efetividade, Módulo de Thiele e Difusividade

Tomando-se como base o fator de efetividade correspondente a cada temperatura, apresentados na **Tabela 5** e, de acordo com Levenspiel (2000), para fatores de efetividades inferiores a 0,1 o módulo de Thiele é aproximadamente o inverso deste. Esta relação ocorre quando não se tem efeitos de difusão em poros, ou quando estes efeitos são desprezíveis.

Deste modo, pode-se determinar o Módulo de Thiele e condições de limitações difusionais externas e, a partir da **Equação 17**, determinar a difusividade efetiva.

$$\phi = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{\bar{k} \rho}{D_e}} \quad (17)$$

Deste modo, a difusividade foi calculada pela expressão, onde $L = 0,15$ cm, para esferas $L = \frac{R}{3}$, sendo $\frac{V}{S} = \frac{R}{3}$, definido pela espessura da alumina com densidade de $3,95$ g/cm³. Estes valores foram empregados para determinação de k , em m³gás/m³catalisador *s.

Os resultados de difusividade efetiva obtidos são apresentados na **Tabela 7**

Tabela 7 –Difusividade efetiva determinada em regime de difusão externa.

| Fator de Efetividade (ξ) | Módulo de Thiele ($1/\xi$) | k para as temperaturas (m ³ /kg de catalisador * s) | k para as temperaturas (m ³ gás/m ³ catalisador *s) | Difusividade determinada (m ² /s) |
|--------------------------------|------------------------------|--|---|--|
| 0,0978 | 10,23 | 0,3037 | 1199,61 | 2,86668E-06 |
| 0,0949 | 10,53 | 0,3136 | 1238,89 | 2,79158E-06 |
| 0,0785 | 12,74 | 0,3865 | 1526,66 | 2,35022E-06 |
| 0,0645 | 15,52 | 0,4796 | 1894,33 | 1,96739E-06 |
| 0,0553 | 18,08 | 0,5673 | 2240,88 | 1,71305E-06 |

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

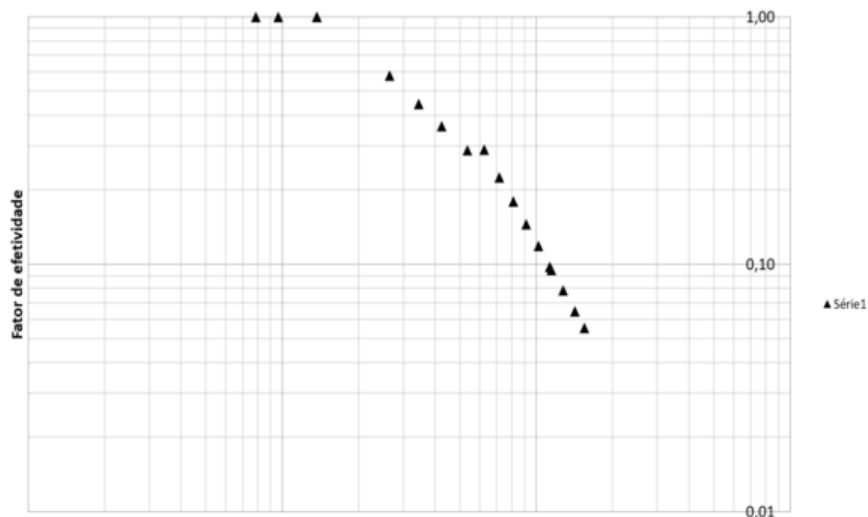
Levenspiel (2000) apresenta a escala de valores médios na ordem de 10^{-6} m²/s para difusividade efetiva, corroborando com os valores obtidos nos resultados apresentados na **Tabela 7**. WEISZ E PRATER (1954) também apresentam valores de difusividade efetiva na faixa de 10^{-2} cm²/s para gás em meio poroso com difusão aparente para uma reação de 1ª ordem.

A partir da difusividade determinada, pode-se definir o Módulo de Thiele para todas as temperaturas, conforme apresentado na **Tabela 8**.

Como pode ser observado nos valores obtidos do Módulo de Thiele, as limitações difusionais passam a ser mais representativas em temperatura da ordem de 300 °C, correspondendo a um Módulo de Thiele superior a 3, o que corrobora também com FIGUEIREDO E RAMÔA (1989), que valores do Módulo superiores a 3 indicam a predominância de limitações difusionais internas frente à cinética química.

Os resultados obtidos são representados graficamente na **Figura 13**, apresentando comportamento semelhante ao verificado em literatura VAZZOLER (2019) e LEVENSPIEL (2000).

Figura 13 – Representação gráfica do fator de efetividade (η) como função do módulo de Thiele (Φ)



Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Tabela 8 – Constantes cinéticas e Módulo de Thiele em diferentes temperaturas.

| Fator de efetividade a partir das regressões | Determinação de k em todas as temperaturas (m^3/kg catalisador * s) | Determinação de k em todas as temperaturas (m^3 gás/ m^3 catalisador * s) | Módulo de Thiele |
|--|--|--|------------------|
| 1 | 0,0015 | 5,78 | 7,86E-03 |
| 1 | 0,0022 | 8,73 | 9,66E-03 |
| 1 | 0,0044 | 17,5 | 1,37E-02 |
| 1 | 0,0044 | 17,5 | 1,37E-02 |
| 0,5777 | 0,0166 | 65,43 | 2,65E-02 |
| 0,4443 | 0,0282 | 111,46 | 3,45E-02 |
| 0,3622 | 0,0428 | 169,11 | 4,25E-02 |
| 0,2881 | 0,0683 | 269,67 | 5,37E-02 |
| 0,2897 | 0,0923 | 364,56 | 6,24E-02 |
| 0,2247 | 0,1219 | 481,59 | 7,18E-02 |
| 0,1793 | 0,1562 | 617,1 | 8,12E-02 |
| 0,1452 | 0,1968 | 777,43 | 9,12E-02 |
| 0,1183 | 0,2463 | 972,96 | 1,02E-01 |
| 0,0978 | 0,3037 | 1199,61 | 1,13E-01 |
| 0,0949 | 0,3136 | 1238,89 | 1,15E-01 |
| 0,0785 | 0,3865 | 1526,66 | 1,28E-01 |
| 0,0645 | 0,4796 | 1894,33 | 1,42E-01 |
| 0,0553 | 0,5673 | 2240,88 | 1,55E-01 |

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

5 Conclusões

De acordo com os resultados apresentados e discutidos, é possível concluir que:

- O processo utilizado para obtenção de dados reacionais e determinação de parâmetros cinéticos se mostrou adequado para estes fins;
- A reação de oxidação do etilbenzeno empregando um catalisador de platina apresenta uma velocidade correspondente ao regime de cinética química no intervalo de temperatura de 100 a 170°C, passando a ser observada a presença de limitações difusionais a partir de 170°C até a temperatura avaliada de aproximadamente 570°C.
- A ordem de reação aparente determinada experimentalmente para a oxidação do etilbenzeno foi da ordem de 0,74.
- A energia de ativação aparente determinada experimentalmente para a reação de oxidação do etilbenzeno foi da ordem de aproximadamente -37,96 kJ/mol, em regime de cinética química e, na presença de limitações difusionais internas, foi da ordem de aproximadamente -19,34 kJ/mol.
- A partir de 300 °C, as limitações difusionais internas podem ser consideradas importantes, ou seja, a partir dessa temperatura, a difusão de gases no interior do sólido pode se tornar parâmetro limitante ao avanço da reação.
- A difusividade efetiva para a reação avaliada foi de aproximadamente: $2,34 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, condizente com os valores observados na literatura.
- Por fim o experimento teve sucesso e alcançou os objetivos que foram: produzir um catalisador à base de platina para emprego nas avaliações do processo, assim como realizar a montagem de experimento em escala laboratorial e realizar a avaliação dos parâmetros cinéticos de reação através de variações de temperatura e concentração de reagentes.

6 Agradecimentos

As empresas ESTRE e SUEDO pelo incentivo em melhorar o processo do equipamento. Aos professores doutores do mestrado do IPT pela transmissão de preciosos conhecimentos durante o curso, assim como essa Instituição de renome estadual e nacional. À EMBRAPPII e SEBRAE que sempre fomentam inovação, incentivo e pesquisa a indústria e microempresários brasileiros.

Por fim ao BRASIL que busque sempre a Hélice Tríplice na dinâmica da Inovação: Universidade X Governo X Empresa.

7 Referências

- ALDEIA, W. **Estudo experimental da cinética da reação de ativação do carvão da casca de coco de babaçu**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999. 150p.
- BALZER, R. **Síntese e Caracterização de Catalisadores Óxidos Metálicos para Oxidação Catalítica Total de BTX (Benzeno, Tolueno e orto-xileno) e Transformação Química de Monoterpenos**, 2014, 165p. Tese de Doutorado em Química – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.
- DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. **Uma visão geral dos diferentes tipos de catálise em síntese orgânica**. Rev Virt Quim, v. 4, n. 6, p. 840–871, 2012.
- FIGUEIREDO, J. L.; Ribeiro, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2 ed. Ed Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- FIGUEIREDO, J.L et al. **Modification of the surface chemistry of activated carbons**. Carbon, v. 37, n. 9, p.1379–1389. 1999.
- KAMAL, M. S.; RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, M. M. **Catalytic oxidation of volatile organic compounds (COV's) – A review**. Atm Env, v. 140, p. 117–134, Set 2016.
- KHAN, F.I., GHOSHAL, A.K. **Removal of volatile organic compounds from polluted air**. Journal of loss prevention in the process industries, v.13, n. 6, p. 527-545. Nov 2000.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. da tradução americana. São Paulo: Ed Blucher, 2011. 581 p. São Paulo,
- LIOTTA, L. F. **Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals**. Appl. Catal. B: Environ, v. 100, n. 3–4, p. 403–412, Out 2010.
- PEREIRA, L.G. **Catalisadores para HDS de combustíveis obtidos pelo método dos precursores poliméricos**. João pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2005. Tese de Doutorado,147p
- SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química**, teoria e exercícios. 3. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2017. 679 p.
- SHIM, W. G.; LEE, J. W.; KIM, S. C. **Analysis of catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported palladium catalyst with different pretreatments based on heterogeneous adsorption properties**. Appl. Catal. B: Environ, v. 84, n. 1–2, p. 133–141, Out 2008.

SILVA, M. A. M. **ALUMINAS E MISTURAS ALUMÍNAS-CERINAS COMO SUPORTE PARA CATALISADORES HETEROGÊNEOS: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**, 1996, 101 p. Dissertação (mestrado em ciências) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P. **γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects**. European Journal of Inorganic Chemistry, v. 2005, n. 17, p. 3393–3403, Set 2005.

VAZZOLER, A. **Cálculo de reatores catalíticos gás-sólido: Volume I. Cinética heterogênea e fenômenos de transferência**. Vitória: edição do autor. 2019

ZOTIN, F.M.Z.; FREIRE, J. T. **Efeito de parede no escoamento monofásico IV: Estudo hidrodinâmico**, in: Coletânea dos resumos dos trabalhos de autoria do Prof. José Teixeira Freire, Ed. A.M. Silveira, São Carlos, p. 54, 1997.

10.29327/2152495.6.21-4

