

**POTENCIAL TÉCNICO E ECONÔMICO DA APLICAÇÃO DE ROTAS DE
CAPTURA DE CARBONO EM PROCESSOS INDUSTRIAIS BRASILEIROS**

Camilla Chaves Nunes de Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Planejamento
Energético, COPPE, da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Mestre em
Planejamento Energético.

Orientador: Alexandre Salem Szklo

Rio de Janeiro
Março de 2015

POTENCIAL TÉCNICO E ECONÔMICO DA APLICAÇÃO DE ROTAS DE
CAPTURA DE CARBONO EM PROCESSOS INDUSTRIALIS BRASILEIROS

Camilla Chaves Nunes de Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM PLANEJAMENTO ENERGÉTICO.

Examinada por:

Prof. Alexandre Salem Szklo, D.Sc.

Prof. Roberto Schaeffer, Ph.D.

Profª. Suzana Borschiver, D.Sc.

Dr. Maurício Henriques Jr., D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2015

Oliveira, Camilla Chaves Nunes de
Potencial Técnico e Econômico da Aplicação de Rotas
de Captura de Carbono em Processos Industriais
Brasileiros/ Camilla Chaves Nunes de Oliveira. – Rio de
Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XV, 140 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Alexandre Salem Szklo

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Planejamento Energético, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 129-140.

1. Captura de Carbono.
2. Avaliação técnico-econômica.
3. Processos industriais.

I. Szklo, Alexandre Salem. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Planejamento Energético. III. Título.

*“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”*

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente ao meu orientador Alexandre Szklo, uma das pessoas mais brilhantes que pude conhecer, pela exímia orientação e pelas aulas fantásticas durante o mestrado. Agradeço ainda por toda a disponibilidade, paciência nos momentos difíceis, pelos desafios propostos e pela confiança depositada.

Ao Professor Roberto, à professora Suzana e ao Maurício por terem aceitado o convite para fazer parte desta banca.

Aos Professores do PPE que contribuíram sobremaneira para o meu aprendizado, especialmente ao Roberto, André e Alexandre.

Aos colegas do CENERGIA, em especial ao Pedro, que, com seu grande conhecimento e paciência, me ajudou em diversos pontos desta dissertação. Agradeço também a minha querida amiga-irmã Fernanda, que está ao meu lado em todos os momentos (profissionais e pessoais) desde o início da nossa graduação. Aos queridos Bruno, Mauro, Mariana, Ana Luiza, Lilia e Deco pela amizade durante todo o mestrado e que espero levar comigo para o resto da vida!

A minha mãe, por todo o exemplo de mulher e profissional que é. Por toda a educação, por todos os ensinamentos, todo o amor, e pelo incentivo de também seguir a área acadêmica. Ao meu pai, por todo o amor, todas as conversas longas, pelo incentivo e por me fazer sentir a pessoa mais especial desse mundo.

A minha querida irmã Carol, por cuidar de mim como uma filha, por todo o incentivo, confiança e por ter me dado a honra de ser madrinha das crianças mais lindas que poderiam existir. Aos meus sobrinhos (afilhados) Henrique e Isadora, pela compreensão na minha ausência e por me fazerem a tia mais feliz e orgulhosa deste mundo.

A minha família maravilhosa, em especial Helena, Josefa, Pandora, Vovó Alzira, tio Cid, tio Sérgio, Bruno, Paulo, por todo o incentivo durante a minha vida acadêmica e por todo o carinho comigo. Especialmente à Outra e ao tio Luiz Mauro, que me ensinaram tanto sobre energia e me estimularam a seguir esta área. Ao Guilherme, por todo o amor, toda dedicação, todos os sorrisos e companheirismo.

A vovó Angélica e vovô Paulo, por terem me feito acreditar na minha capacidade, pelo amor incondicional e por terem despertado em mim o amor pela ciência e pela arte.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

POTENCIAL TÉCNICO E ECONÔMICO DA APLICAÇÃO DE ROTAS DE CAPTURA DE CARBONO EM PROCESSOS INDUSTRIAIS BRASILEIROS

Camilla Chaves Nunes de Oliveira

Março/2015

Orientador: Alexandre Salem Szklo

Programa: Planejamento Energético

Este trabalho avaliou o potencial técnico-econômico da aplicação de captura de carbono nos setores da siderurgia, cimento e produção de amônia. Para o setor de cimento, a rota de pós-combustão com absorção química mostrou-se a única aplicável às plantas existentes no Brasil. A simulação apresentou o custo de abatimento de 114 US\$/tCO₂ para as regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste e de 117 US\$/tCO₂ para as regiões Norte e Nordeste, com um potencial de abatimento de 47 MtCO₂/ano. Em relação ao setor de siderurgia, avaliaram-se as seguintes alternativas associadas a plantas integradas a coque de carvão mineral no Brasil: a opção de TGRBF com captura, e a captura via absorção química na planta de cogeração associada à central siderúrgica. Para o TGRBF o custo e o potencial de abatimento estimados foram de, respectivamente 112 US\$/tCO₂ e 24 MtCO₂/ano. Para a captura na cogeração, o potencial de abatimento resultou em 16 MtCO₂/ano a um custo de 116 US\$/tCO₂. Avaliou-se ainda o potencial da captura para as siderúrgicas EAFs, que resultou em um potencial e custo de abatimento de, respectivamente, 0,73 MtCO₂/ano e 152 US\$/tCO₂. Finalmente, para o setor de amônia, considerou-se a produção de hidrogênio necessário à produção da amônia com captura por MDEA e, em outro caso, por Selexol, demandando mudança no processo. Foram avaliadas três opções de captura, conforme as etapas de inserção das opções de captura: o menor custo agregado foi estimado em US\$ 85/ tCO₂ com potencial de 1,2 Mt/ano. Esta opção considera que a mudança de processo e a captura ocorrem simultaneamente.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

TECHNO-ECONOMIC EVALUATION OF CARBON CAPTURE
POTENTIAL IN BRAZILIAN INDUSTRIAL SECTOR

Camilla Chaves Nunes de Oliveira

March/2015

Advisor: Alexandre Salem Szklo

Department: Energy Planning

This study evaluates the potential application of carbon capture in the cement industry, steelmaking industry and ammonia production in Brazil. For the existing Brazilian cement facilities, the route based on chemical absorption is the only available. The simulation found an abatement cost of \$ 114/tCO₂ for southeast, south and midwest of Brazil and \$ 117/tCO₂ for north and northeast. The total potential equaled 47 MtCO₂/year. Regarding the integrated steel mill in Brazil, this study has evaluated two alternatives: capture with the Top Gas Recycle Blast Furnace (TGRBF) technology and capture in the cogeneration plant associated with the steel mill facility (chemical absorption). The abatement cost associated with TGRBF was estimated at US\$ 112 /tCO₂ and the potential was 24 MtCO₂/year. For the capture in the cogeneration plant, the abatement potential was estimated at 16 MtCO₂/year and the abatement cost reached \$ 116 /tCO₂. The abatement potential for EAF steel mill at the abatement cost of 152 US\$/tCO₂ corresponded to 0.73 MtCO₂/year. For the ammonia production, the carbon capture is available in the hydrogen generation unit, and can be based on MDEA (chemical absorption) or SELEXOL (physical absorption), requiring, in the latter case, changes in the industrial process. Three options were considered, according to the steps for introducing industrial changes, and the one with the lowest aggregated cost (US\$ 85.00/tCO₂) had a 1.2 Mt/year. This option introduces simultaneously the carbon capture and the process change.

Sumário

1. Introdução	1
1.1. Objetivo	2
1.2. Relevância	2
1.2.1. Revisão bibliográfica das tecnologias de captura	2
1.2.2. Panorama Brasileiro	5
1.3. Procedimento metodológico	8
2. Rotas e tecnologias de captura de carbono	10
2.1. Rotas	10
2.1.1. Pós-combustão	10
2.1.2. Pré-combustão	11
2.1.3. Oxi-combustão	11
2.1.4. <i>Looping</i> Químico	12
2.2. Tecnologias de captura de carbono	14
2.2.1. Absorção Química	14
2.2.2. Absorção Física	18
2.2.3. Membranas	20
2.2.4. Adsorção	23
2.2.5. Destilação Criogênica	24
3. Aplicação das rotas de captura nos setores industriais brasileiros	26
3.1 Captura de Carbono no Setor de Cimento	26
3.1.1 Rota de Captura de Carbono na Pré-combustão	26
3.1.2 Rota de Captura na Pós-combustão	27
3.1.2.1. Absorção Química	27
3.1.2.2. Absorção Física	30
3.1.2.3. Adsorção	31
3.1.2.4. Membranas	31
3.1.2.5 Destilação criogênica	34
3.1.3 Rota de Captura na Oxi-combustão	35
3.1.3.1. Destilação criogênica	37
3.1.4 <i>Looping</i> Químico	37
3.1.5 Custos	40

3.2 Captura de Carbono no Setor de Siderurgia	41
3.2.1 Alto-forno convencional	42
3.2.2 <i>Top Gas Recycling Blast Furnace (TGRBF)</i>	47
3.2.3 <i>Smelting Reduction</i>	50
3.2.4 <i>Direct Reduced Iron (DRI)</i>	52
3.2.5 Processo HIIsarna	53
3.2.6 Custos da Captura na Siderurgia	54
3.3 Captura de Carbono na Produção de Amônia.....	55
3.3.1 Custos da Captura na Produção de Amônia	56
4. Descrição de setores industriais brasileiros aptos à captura de carbono	58
4.1 Cimento.....	58
4.1.1 Processo Produtivo do Cimento	58
4.1.2 Características Gerais do Setor de Cimento	61
4.1.3. Consumo de Energia e Emissões do Setor de Cimento	62
4.2 Siderurgia.....	69
4.2.1 Processo Produtivo do Ferro e Aço.....	69
4.2.2 Características Gerais do Setor de Siderurgia	72
4.2.3. Consumo de Energia e Emissões do Setor de Siderurgia	73
4.3 Amônia.....	76
4.3.1 Processo Produtivo da Amônia	76
4.3.2 Características Gerais do Setor de Produção de Amônia	78
4.3.3. Consumo de Energia e Emissões do Setor de Produção de Amônia	79
5. Avaliação do potencial de captura de carbono nos setores industriais selecionados	
81	
5.1 Potencial da aplicação de rota de pós-combustão nas fábricas de cimento existentes.....	81
5.1.1. Criticidade da Água.....	92
5.3 Potencial da Aplicação da Captura de Carbono para as plantas de amônia.....	109
5.3.3 Potencial da Aplicação da Captura de Carbono para as plantas de amônia futuras	119
5.4 Síntese dos Resultados.....	122
6. Conclusão e Recomendações	124
Referências	129

Lista de Figuras

Figura 1: Distribuição percentual das emissões de CO ₂ eq nos setores brasileiros em 2010	6
Figura 2: Emissões de CO ₂ eq em milhões de toneladas dos subsetores industriais brasileiros em 2010.....	7
Figura 3: Diagrama de Blocos da Metodologia.....	8
Figura 4: Diagrama conceitual de um CLC.....	13
Figura 5: Diagrama do processo de absorção química com MEA.....	15
Figura 6: Esquema de formação das etanolaminas.....	16
Figura 7: Comparação qualitativa do comportamento de solventes químicos e físicos.....	19
Figura 8: Mecanismos de separação em membranas	21
Figura 9: Modelo de um módulo de membranas de folha espiralada.....	22
Figura 10: Comparação de <i>footprint</i> requerido por unidades de membranas e absorção de aminas	22
Figura 11: Fluxograma de Processo de uma ASU Criogênica convencional.....	25
Figura 12: Exemplo de esquema de uma planta de cimento com captura na pós-combustão.....	28
Figura 13: Esquema do <i>design 1</i> , com base em fluxogramas comuns de separação de gás natural	33
Figura 14: Esquema do <i>design 2</i>	34
Figura 15: Esquema de uma planta cimenteira com captura na oxi-combustão.....	36
Figura 16: Esquema de uma planta de cimento com <i>chemical looping</i>	38
Figura 17: Fluxograma da captura aplicada ao alto-forno convencional	43
Figura 18: Fluxograma da planta siderúrgica com a aplicação da rota de pós-combustão.	45
Figura 19: Fluxograma do TGRBF	50
Figura 20: Fluxograma da captura aplicada à tecnologia COREX.	51
Figura 21: Fluxograma do processo DRI.	52
Figura 22: Fluxograma da captura aplicada à tecnologia <i>advanced smelting reduction</i>	53
Figura 23: Esquema da produção de uma planta de cimento.	59
Figura 24: Produções de cimento e de clínquer, e conteúdo de clínquer no cimento.	60
Figura 25: Produção anual de cimento Portland no Brasil.....	62
Figura 26: Emissões de CO ₂ da produção de cimento no Brasil, de 1990 a 2010.	64
Figura 27: Fatores de emissão para as emissões CO ₂ referentes à produção de cimento e de clínquer.....	64
Figura 28: Distribuição do consumo de energia no processo de cimento por etapas.....	66
Figura 29: Consumo específico de energia térmica na indústria de cimento.	67
Figura 30: Consumo específico de energia elétrica na indústria de cimento.	68
Figura 31: Esquema do processo produtivo de ferro-gusa e aço.....	72
Figura 32: Estrutura de Consumo do Setor de Ferro e Aço Brasileiro.....	75
Figura 33: Intensidade energética média na siderurgia mundial.....	76
Figura 34: Diagrama simplificado da produção de amônia.....	77
Figura 35: Processo de produção de amônia segundo o licenciador UHDE GMBH.	78
Figura 36: Tecnologias de controle emissão de poluentes consideradas para a captura na planta cimenteira no IECM.....	84
Figura 37: Fluxograma do balanço de energia da caldeira a gás natural no IECM.....	85

Figura 38: Criticidade da água segundo capacidade produtiva de cimenteiras brasileiras.....	94
Figura 39: Emissões de CO ₂ de uma usina siderúrgica integrada típica.	95
Figura 40: Emissões de CO ₂ de uma usina com tecnologia TGRBF.	96
Figura 41: Experimento TGRBF em Luleå, Suécia.	97
Figura 43: Tecnologias de controle emissão de poluentes consideradas para a captura na usina siderúrgica no IECM.	101
Figura 44: Fluxograma do balanço de energia da caldeira a gás natural no IECM.....	102
Figura 45: Fluxograma da produção de hidrogênio sem captura.	109
Figura 46: Fluxograma da produção de hidrogênio com captura para o caso base.	110
Figura 47: Fluxograma da produção de hidrogênio com captura para o caso 2a.	111
Figura 48: Fluxograma da produção de hidrogênio com captura para o caso 2b.	111
Figura 49: Fluxograma da produção de hidrogênio com captura para o caso 3.....	112
Figura 50: Gráfico apresentado as opção A, B e C.	119
Figura 50: Preços de carbono do mercado EU ETS em €/tCO ₂	123

Lista de Tabelas

Tabela 1: Estado da arte das pesquisas sobre captura de carbono no setor de cimento.	3
Tabela 2: Preços relativos de diferentes alcanolaminas Tabela 3: Composição do gás de combustão de um forno de cimento.....	17 32
Tabela 4: Parâmetros e custos de diversas opções de captura de CO ₂ no cimento encontradas na literatura técnico-científica.	41
Tabela 5: Comparação entre as tecnologias maduras de captura de CO ₂ na indústria siderúrgica.	42
Tabela 6: Comparação da captura baseada em amina e amônia ¹	46
Tabela 7: Características das fontes de emissão de CO ₂ de uma planta integrada e uma EAF.....	47
Tabela 8: Emissões de CO ₂ antes e após a captura.....	49
Tabela 9: Parâmetros e custos de diversas opções de captura de CO ₂ em plantas siderúrgicas.....	54
Tabela 10: Custos da captura de CO ₂ na produção de amônia.....	56
Tabela 11: Concentrações típicas de gases de correntes industriais e respectivos custos de captura.....	57
Tabela 12: Especificações e tipos de cimento Portland no Brasil.	60
Tabela 13: Produção anual em milhões de toneladas dos maiores produtores de cimento.	61
Tabela 14: Evolução da participação relativa dos energéticos utilizados no setor (%). ..	63
Tabela 15: Principais equipamentos das cimenteiras e seus usos finais de energia	65
Tabela 16: Energia elétrica requerida por etapas do processo produtivo do cimento.	68
Tabela 17: Evolução do consumo de energia térmica e elétrica no setor de cimento brasileiro	69
Tabela 18: Produção da Siderurgia Mundial e Brasileira de Aço Bruto – Milhões de toneladas.	73
Tabela 19: Consumo Energético da Indústria de Ferro e Aço Brasileira em ktep.	74
Tabela 20: Maiores plantas de amônia e ureia brasileiras e suas respectivas produções em 2013	78
Tabela 21: Consumo energético específico do processo de produção de amônia.....	79
Tabela 22: Consumo energético por utilidade e processo e emissões de CO ₂ na produção de amônia no Brasil em 2006.	80
Tabela 23: Fator de emissão das plantas de cimento no Brasil.	81
Tabela 24: Quantidade de fábricas, produção de cimento, clínquer, emissão de CO ₂ e fator de emissão por região no Brasil.	82
Tabela 25: Tipo de combustíveis e geração de vapor e/ou eletricidade consideradas no estudo.....	85
Tabela 26: Custos relativos à captura de carbono por região brasileira.	88
Tabela 27: Custos relativos à opção A.	89
Tabela 28: Custos relativos à opção B.....	89
Tabela 29: Custos relativos à opção C.....	89
Tabela 30: Custos relativos à opção D.	90

Tabela 31: Analise elementar do coque de petróleo assumido no IECM.....	90
Tabela 32: Custo total relativo a opções A, B, C e D.....	91
Tabela 33: <i>Footprint</i> de sistemas de captura em plantas cimenteiras por região.....	92
Tabela 34: Classificação dos Índices de Retirada de Água.....	93
Tabela 35: Classificação dos níveis de planejamento do projeto de acordo com o EPRI.....	98
Tabela 36: A classificação de maturidade das tecnologias de acordo com a EPRI.....	98
Tabela 37: Matriz para avaliar o intervalo de precisão das estimativas de custo de acordo com as EPRI. Dados em%.....	99
Tabela 38: Emissões da cogeração de usinas integradas a carvão mineral.	99
Tabela 39: Custos relativos à captura do CO ₂ emitido pela cogeração de usinas siderúrgicas.....	103
Tabela 40: Custos e emissões relativos à caldeira adicional.	104
Tabela 41: Custos de abatimento para a captura na cogeração de usinas integradas a carvão mineral.	104
Tabela 42: Fator de emissão e emissões de CO ₂ referentes à tecnologia TGRBF.	105
Tabela 43: Usinas EAF brasileiras, fator de emissão para o processo EAF e emissões para o cenário base.	105
Tabela 44: Custos relativos à captura por usina EAF.....	107
Tabela 45: Custos e desempenho relativos à captura com a cogeração – EAF.....	108
Tabela 46: Custo de abatimento para as usinas EAFs.	108
Tabela 47: Casos de Captura em UGH por Absorção Química.	112
Tabela 48: Consumo de energia e de H ₂ para produção de amônia e CO ₂ capturado para a produção de hidrogênio.	113
Tabela 49: Emissões de CO ₂ para as plantas de amônia brasileiras, sem considerar a captura para ureia.	113
Tabela 50: Emissões de CO ₂ por planta de amônia, antes da produção de ureia.	114
Tabela 51: Produção de ureia por planta, consumo de CO ₂ por tonelada de ureia produzida e consumo de CO ₂ anual para a produção de ureia.	114
Tabela 52: Emissões de CO ₂ anuais após a captura para a produção de ureia.	115
Tabela 53: Emissões de CO ₂ para captura na produção de amônia utilizando Selexol como solvente.	116
Tabela 54: Custos para produção de hidrogênio utilizando MDEA e Selexol.	117
Tabela 55: Potenciais e custos de abatimento para a captura na produção de amônia no Brasil.....	118
Tabela 56: Plantas de amônia e/ou ureia no plano de expansão de fertilizantes.	120
Tabela 57: Emissões de CO ₂ para a planta de amônia UFN V para o processo de produção de hidrogênio usando MDEA.	120
Tabela 58: Emissões de CO ₂ para a planta UFN V para o processo de produção de hidrogênio usando Selexol.	120
Tabela 59: Custos para produção de hidrogênio utilizando MDEA e Selexol.	121
Tabela 60: Resumo dos potenciais e custos de abatimentos calculados para cada setor analisado.	122

Lista de Siglas

ATR: Reforma autotérmica
BF: *Blast Furnace*
CCS: *Carbon Capture and Storage*
CFB: *Circulating Fluidized Bed*
CHP: *Combined Heat and Power*
CL: *Calcium Looping*
CLC: *Chemical Looping Combustion*
CNI: Confederação Nacional das Indústrias
COFs: *Covalent Organic Frameworks*
DEA: Dietanolamina
DGA: Diglicolamina
DIPA: Diisopropanolamina
DOE: *U.S. Department of Energy*
DRI: *Direct Reduced Iron*
EAF: *Electric Arc Furnace*.
EBF: *Experimental Blast Furnace*
EOR: *Enhanced Oil Recovery*
SNIC: Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento
EPRI: *Electric Power Research Institute*
FE: Fator de Emissão
FGD: *Flue Gas Desulphurisation*
GHG: *Greenhouse gas*
GPU: *Gas Permeation Unit*
IEA: International Energy Agency
IECM: *Integrated Environmental Control Model*
IGCC: *Integrated Gasification Combined Cycle*
MCTI: Ministério da Ciência e Tecnologia e Inovação
MDEA: Metildietanolamina
MEA: Monoetanolamina
MMA: Ministério do Meio Ambiente
MME: Ministério de Minas e Energia
MOFs: *Metal Organic Frameworks*
NETL: *National Energy Technology Laboratory*
OBF: *Oxygen Blast Furnace*
OCC: *Oxy-fuel Combustion Capture*
PC: Poder calorífico
PCC: *Post Combustion Capture*
PSA: *Pressure Swing Adsorption*
SCR: *Selective Catalytic Reduction*
TEA: Trietanolamina
TGRBF: *Top Gas Recycling Blast Furnace*

TSA: *Temperature Swing Adsorption*

VSA: *Vacuum Swing Adsorption*

ULCOS: *European Ultra Low CO₂ Steelmaking*

UTE: Usinas Termoelétricas

VPSA: *Vacuum Pressure Swing Adsorption*

ZMOFs: *Zeolite-like MOFs*

1. Introdução

Carbon capture and storage (CCS) tem sido foco de atenção por parte dos formuladores de políticas públicas em tempos em que as mudanças climáticas devem ser amenizadas para limitar o aumento da temperatura do planeta.

De acordo com IEA (2014), esta tecnologia é atualmente a única opção de mitigação de larga escala disponível para atingir reduções de emissões de mais de 50% de seus níveis atuais em alguns setores. Visto que alguns processos industriais geram CO₂ a partir de reações químicas (como cimento, por exemplo), a ausência de projetos de CCS impossibilita a descarbonização destes setores¹.

A maioria dos estudos sobre CCS focou em plantas termelétricas, especialmente a carvão, no entanto, é previsto que, em 2050, 50% do CO₂ capturado e estocado será oriundo de plantas industriais (IEA, 2013a). Os setores industriais identificados como prioridade para aplicação de CCS são: cimento, siderurgia, refino e química (IEA, 2013).

O estudo *Technology Roadmap: Carbon Capture and Storage* (IEA, 2013b) lista sete ações chaves que devem ser tomadas no curto prazo, a fim de estabelecer as bases para a implantação do CCS até 2020. As ações se dirigem aos governos e à indústria:

- Introdução de mecanismos de apoio financeiro a demonstração e implementação de CCS para impulsionar o financiamento privado de projetos;
- Implantação de políticas públicas que estimulem a exploração de armazenamento, caracterização e desenvolvimento de projetos de CCS;
- Desenvolvimento de regulação nacional, bem como provisão de financiamento multilateral para as plantas *capture ready*²;
- Demonstrações em escala piloto em aplicações industriais;
- Aumento dos esforços para melhorar o entendimento da sociedade e dos *stakeholders* sobre a tecnologia de CCS e a importância de sua implementação;

¹ A descarbonização de alguns setores também é possível a partir de troca de matéria-prima.

² Uma planta *capture ready* é aquela capaz de incluir as etapas necessárias para a captura e armazenamento de carbono quando as estruturas regulatórias e econômicas estiverem disponíveis, e, ao mesmo tempo, evitar o "lock-in" de carbono e custos afundados (ROCHEDO, 2011).

- Redução de custos de energia elétrica de plantas equipadas com a captura através de desenvolvimento tecnológico e uso de ciclos geradores de potência com a maior eficiência possível;
- Incentivo ao desenvolvimento eficiente de infraestrutura de transporte de CO₂, antecipando locais dos futuros centros de demanda e os futuros volumes de CO₂.

1.1.Objetivo

Esta dissertação tem como objetivo elaborar uma revisão de literatura das rotas tecnológicas já estudadas de captura de CO₂ em processos industriais e avaliar o potencial técnico e econômico de suas aplicações no Brasil nos setores da siderurgia, cimento e produção de amônia. Neste sentido, esta dissertação visa testar a hipótese de que existe um potencial tecnicamente viável de captura de carbono em plantas industriais existentes no Brasil.

1.2.Relevância

1.2.1.Revisão bibliográfica das tecnologias de captura

As emissões de CO₂ provenientes da indústria corresponderam em 2013 a 20% das emissões globais deste gás de efeito estufa (GEE) (IEA, 2013a). Segundo Henriques Jr. (2010), o modelo de desenvolvimento econômico atual aponta na direção de um crescimento dessas emissões nas próximas décadas. Ademais, o problema do aumento da temperatura do planeta se agrava, visto que determinadas medidas de mitigação têm implementação lenta e gradual. A tecnologia de CCS aparece como a única, além das medidas de eficiência energética e redução do nível de atividade operacional, capaz de mitigar o CO₂ sem a necessidade de substituição dos combustíveis fósseis.

Esta dissertação dirige-se aos setores industriais brasileiros devido às suas emissões significantes e crescentes de CO₂. Estudos com a mesma ênfase têm sido elaborados em países desenvolvidos para setores como cimento, siderurgia, petroquímica, refino e papel e celulose (JOHANSSON *et al.*, 2012; VATOPOULUS e TZIMAS, 2012; BENHELAL *et al.*, 2012; KURAMOCHI *et al.*, 2011; JONSSON e ALGEHED, 2010).

No entanto, ainda não foi elaborado um estudo específico das rotas de captura de CO₂ para a indústria brasileira.

Atualmente, o Brasil tem uma matriz elétrica majoritariamente renovável, representada principalmente pelas hidrelétricas. Neste cenário, os principais agentes que sofrerão pressão para reduzir suas emissões pertencem a outros setores industriais e não ao setor elétrico, como é na Europa. Além disso, o Brasil não possui obrigatoriedade de redução de emissões de GEE, no entanto, isto não impede o desenvolvimento do CCS, já que esta tecnologia traria benefícios como venda de créditos de emissões evitadas ou a possibilidade de determinação de metas voluntárias para redução de emissão (ROCHEDO, 2011).

Os estudos apresentados na tabela 1 são muito recentes, apresentam compilação de outros estudos, muitos não têm clareza da melhor rota para cada processo e nenhum deles engloba todas as rotas ou todos os processos com perspectiva de aplicação de captura de carbono. Ademais, nota-se que nenhum estudo foi feito para o caso brasileiro.

Tabela 1: Estado da arte das pesquisas sobre captura de carbono no setor de cimento.

Autor	Setor/ Rotas	Objetivo	Resultados
Vatopoulos e Tzimas (2012) (Holanda)	Oxi-combustão, pós-combustão e CL ³ no setor de cimento	Análise comparativa das rotas de oxi-combustão, pós-combustão com absorção por MEA e CL. As tecnologias foram analisadas a partir de 5 critérios: consumo de matéria-prima, consumo energético, penalidade energética, CO ₂ footprint ⁴ e potencial de recuperação de calor.	A tecnologia CL apresenta vantagem em relação a pós-combustão nos seguintes aspectos: menor impacto na redução do CO ₂ footprint, menor consumo e penalidade energética, maior potencial de recuperação de calor. Oxi-combustão reduz o consumo energético e resulta em penalidade energética negativa. A estratégia de CCS foi considerada eficaz, no entanto, foram enfatizadas as barreiras e desafios que explicam o porquê desta tecnologia ainda não ter sido aplicada nas plantas de cimento.
Benhelal <i>et al.</i> (2012) (Malásia e Austrália)	Pós-combustão no setor de Cimento	Revisão de 3 estratégias de redução de CO ₂ : economia de energia, CCS e uso de combustível alternativo.	O estudo analisou 3 estratégias de redução de CO ₂ : economia de energia, CCS e uso de combustível alternativo. A estratégia de CCS foi considerada eficaz, no entanto, foram enfatizadas as barreiras e desafios que explicam o porquê desta tecnologia ainda não ter sido aplicada nas plantas de cimento.
Ozcan <i>et al.</i> (2013) (Reino Unido)	CL no setor de cimento.	Análise da integração do processo CL a uma planta de cimento. Foram feitas	O processo de produção de cimento simulado no estudo foi considerável

³ Chemical Looping

⁴ Não considera o CO₂ capturado pelas tecnologias apresentadas, mas apenas as emissões evitadas deste gás.

Liang e Li (2012) (Reino Unido)	Pós- combustão no setor de Cimento	simulações por Matlab e Unisim para modelar um gasificador de uma planta com produção via seca.	confiável em termos de consumo de energia, pois o valor está na faixa reportada em literatura. A corrente de gás de combustão que deixa o terceiro pré-aquecedor foi considerada como a ótima para alimentar a unidade de Ca-looping.
Li <i>et al.</i> (2013) (Reino Unido e Filipinas)	Pós-combustão, oxi-combustão e CL no setor de cimento.	Avaliação técnica e econômica para o retrofitting de uma planta de cimento, com estudo de caso de uma planta moderna via seca localizada na China.	O custo de CO ₂ evitado foi de US\$70/tCO ₂ e com uma taxa de 85% de captura. O valor do retrofitting numa planta de cimento é de US\$1.2 milhões com probabilidade de 7% deste ser economicamente viável.
Bosoaga <i>et al.</i> (2009) (Reino Unido)	Pós-combustão, oxi-combustão e CL no setor de cimento.	Comparação das rotas de pós-combustão, oxi-combustão e chemical looping para o processo de captura de carbono em plantas de cimento e análise econômica da aplicação do CCS.	Apresenta panorama tecnológico e econômico, desafios financeiros e potencial de retrofitting de plantas de cimento.
Naranjo <i>et al.</i> (2011) (EUA)	Cimento	Resume os processos de captura de oxi-combustão, pós-combustão e CL.	CL tem a vantagem de ter uma penalidade na eficiência menor que na dos outros processos, de apenas 6% , pelo fato do calor requerido na calcinação ser compensado pelo liberado na carbonatação.
Arasto <i>et al.</i> (2013) (Finlândia)	Pós-combustão e uso de oxigênio em alto forno no setor siderúrgico.	Apresentação do desenvolvimento e demonstração de um projeto em escala comercial de CCS de uma planta de cimento da CEMEX, com análise de critérios para a escolha da melhor tecnologia para captura.	O projeto em escala comercial ainda está longe de ser aplicado.
Tsai <i>et al.</i> (2013) (Emirados Árabes Unidos)	Siderurgia e Alumínio	Estudo de caso de uma planta siderúrgica em Raahe, avaliando potencial técnico e econômico das tecnologias de pós-combustão e uso de oxigênio em alto forno. Proposta de <i>incentive compatible</i> ⁵ da regulação do preço de carbono para alinhar CCS e EOR com análise numérica dos efeitos macroeconômicos	O uso de oxigênio em alto forno é mais econômico, no entanto sua rentabilidade é menor e é uma tecnologia mais sensível aos custos de produção (eletricidade, por exemplo) do que a rota de pós-combustão. Escala de CCS é pequena e aumenta a oferta de gás apenas em 0,1% para Abu Dhabi. CO ₂ capturado da siderurgia gera maior valor agregado do que a de

⁵ Característica de mecanismo econômico, quando cada agente sabe que a melhor estratégia é seguir as regras, independentemente do que os outros agentes farão, promovendo, então, a realização dos objetivos do grupo.

Jonsson e Algehed (2010) (Suécia)	Papel e Celulose	do CCS com EOR ⁶ na economia de Abu Dhabi.	alumínio devido a intensidade de CO ₂ , penalidade energética e consumo de água.
Johansson <i>et al.</i> (2012) (Suécia)	Pós-combustão na petroquímica	Análise, para 4 cenários futuros de mercado de energia, do trade-off entre economia e emissões de CO ₂ , em termos de lucro anual e consequências globais de suas emissões entre diferentes tecnologias, incluindo CCS. Análise econômica da pós-combustão numa indústria petroquímica focando na maneira mais custo efetiva do calor ser fornecido ao processo de captura.	CCS possui um grande potencial de redução global das emissões de CO ₂ , mas entre as outras 3 tecnologias, sua rentabilidade é a que mais depende do desenvolvimento do mercado de energia. As melhores alternativas são as que usam excesso de calor e seu custo de captura resultou entre 37-70 €/t CO ₂ .

1.2.2. Panorama Brasileiro

O setor industrial brasileiro é o que mais consome energia final, seguido do setor de transportes e residencial. Em 2013, a indústria brasileira consumiu 88,3 milhões de tep⁷ de energia correspondendo a 34% do total da energia consumida (EPE, 2014).

Em relação às emissões de gases de efeito estufa (GEE), a maior parcela das emissões líquidas estimadas é proveniente da mudança do uso da terra, em particular da conversão de florestas para uso agropecuário⁸ (MCTI, 2013). Já nos países desenvolvidos, a principal fonte de emissão de CO₂ dá no uso de combustíveis fósseis para fins energéticos seguido da produção de cimento, cal, barro, amônia, alumínio, além da incineração de lixo. A figura 1 apresenta as emissões de CO₂eq por setor, em 2010.

⁶ Enhanced Oil Recovery.

⁷ Tonelada Equivalente de Petróleo.

⁸ Até a data de execução deste trabalho não foi publicado um inventário mais atual das emissões brasileiras de GEE, logo este cenário pode se alterar no futuro.

Emissões de CO₂eq no Brasil por setor em 2010

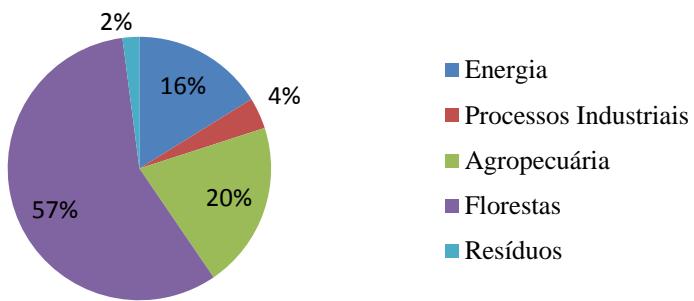


Figura 1: Distribuição percentual das emissões de CO₂eq nos setores brasileiros em 2010

Fonte: MCTI, 2013

Os setores em que se divide o inventário do MCTI (2013), segundo suas diretrizes são:

- Energia: Emissões devido à queima de combustíveis e emissões fugitivas da indústria de petróleo, gás e carvão mineral. As emissões de CO₂ devido ao processo de redução nas usinas siderúrgicas foram consideradas no setor de Processos Industriais.
- Processos Industriais: Emissões resultantes dos processos produtivos nas indústrias e que não são resultado da queima de combustíveis. Subsetores: produtos minerais, metalurgia e química, além da produção e consumo de HFCs e SF₆.
- Agropecuária: Emissões devido à fermentação entérica do gado, manejo de dejetos animais, solos agrícolas, cultivo de arroz e queima de resíduos agrícolas.
- Mudança de Uso da Terra e Florestas: Emissões e remoções resultantes das variações da quantidade de carbono, seja da biomassa aérea, seja do solo, considerando-se todas as transições possíveis entre diversos usos, além das emissões de CO₂ por aplicação de calcário em solos agrícolas e das emissões de CH₄ e N₂O pela queima de biomassa nos solos. O crescimento da vegetação em áreas consideradas manejadas gera remoções de CO₂.
- Tratamento de Resíduos: Emissões pela disposição de resíduos sólidos e pelo tratamento de esgotos, tanto doméstico/comercial quanto industrial, além das emissões por incineração de resíduos e pelo consumo humano de proteínas.

Em relação às emissões de processo, o grande emissor do setor industrial é o segmento de ferro-gusa e aço, emitindo 37,8 milhões de toneladas de CO₂eq, em 2010, o que representa 46,1% do total das emissões (MCTI, 2013). Em segundo lugar, ficou o setor

de cimento, que emitiu no mesmo ano 22 milhões de toneladas de CO₂eq, com participação de 27% (MCTI, 2013).

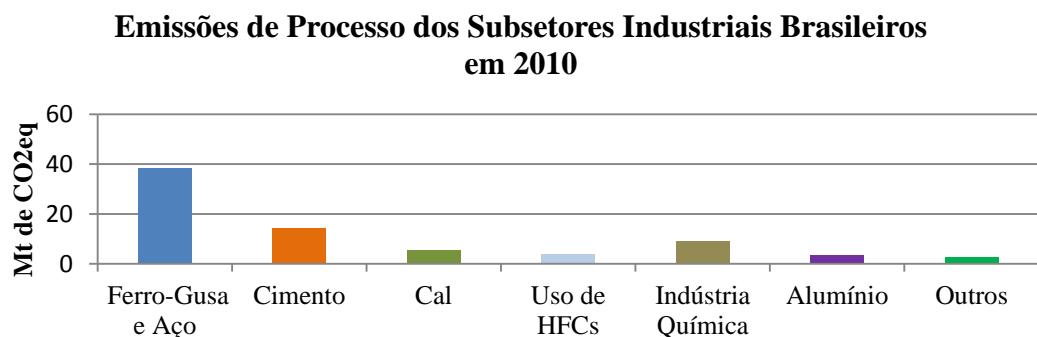


Figura 2: Emissões de CO₂eq em milhões de toneladas dos subsetores industriais brasileiros em 2010.

Fonte: Elaboração própria a partir de MCTI (2013).

O subsetor de química apresentado na figura 2 compreende a produção de acrilonitrila, carbureto de cálcio, cloreto de vinila, eteno, metanol, negro de fumo, ácido fosfórico, óxido de eteno e amônia. As emissões de CO₂ da produção de amônia⁹ são as mais significativas deste subsetor, representando 1,7 milhões de toneladas em 2010, seguidas da produção de negro de fumo, com 647 mil toneladas. A amônia é um produto químico básico utilizado como fonte de nitrogênio. É matéria-prima para a fabricação de ureia, principal fertilizante nitrogenado, e para produção de ácido nítrico, dentre outras aplicações (ABDI, 2013b). Pelo fato de a amônia ser a maior responsável pelas emissões de CO₂ deste setor, nesta dissertação será abordado apenas o seu processo produtivo.

O setor de siderurgia (ferro-gusa e aço), cimento e produção de amônia são importantes emissores de CO₂ no Brasil, desta forma, optou-se por avaliar o potencial de captura para estes setores.

⁹ Emissões de processo.

1.3.Procedimento metodológico

A metodologia utilizada neste trabalho consiste em analisar as rotas de captura já estudadas para processos industriais, analisar o processo produtivo de cimento, siderurgia e amônia e então aplicar as rotas nestes setores industriais brasileiros. A figura 3 representa o esquema metodológico utilizado.

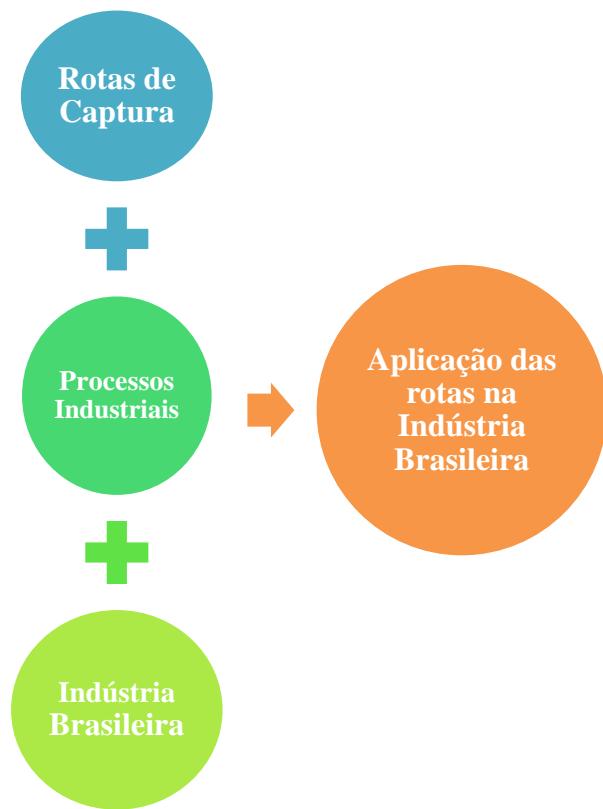


Figura 3: Diagrama de Blocos da Metodologia

Fonte: Elaboração própria

A aplicação das rotas nos setores industriais selecionados se baseará no programa de modelagem computacional denominado IECM (*Integrated Environmental Control Model*) e desenvolvido pelo *Center for Energy and Environmental Studies* da Universidade de Carnegie Mellon para o *US Department of Energy's National Energy Technology Laboratory* (DOE/NETL). Este programa realiza uma análise sistemática

de custos e desempenho dos equipamentos de controle de emissões em plantas termoelétricas.

Assim, neste presente capítulo, foi discutida a relevância deste estudo bem como o panorama industrial brasileiro. No capítulo dois e três serão descritas, respectivamente, as rotas de captura de carbono e as tecnologias de captura de carbono. No capítulo 4 será analisada a aplicação destas rotas nos setores de cimento, siderurgia e produção de amônia. No capítulo 5 serão descritos estes setores industriais brasileiros, no que concerne aos seus processos produtivos, características dos setores, uso de energia e emissões. No capítulo 6, serão apresentados os resultados dos cálculos realizados com apresentação dos custos e potenciais de abatimento para a captura de carbono para os três setores estudados. E, por fim, no último capítulo, será apresentada a conclusão deste estudo e as recomendações para estudos futuros.

2. Rotas e tecnologias de captura de carbono

2.1. Rotas

Atualmente, as principais rotas de captura de carbono podem ser classificadas como pós-combustão, pré-combustão, oxi-combustão e *chemical looping*. A escolha da rota está associada à possibilidade de aplicação, pressão parcial de CO₂ no gás de exausto, taxa de captura a ser atingida, regeneração do solvente, custos, sensibilidade a impurezas, etc. (ROCHEDO, 2011).

O custo da aplicação da rota se relaciona com o consumo energético do processo de captura. Como exemplo, é menos custoso capturar carbono de correntes com maior concentração em CO₂ e maior pressão, já que é necessário menor esforço energético para a captura (ROCHEDO, 2011). Correntes em baixas concentrações e baixa pressão determinam grande volume de gás a ser tratado, o que leva à utilização de equipamentos maiores, a um maior custo da unidade de captura e a um maior consumo de energia (OLAJIRE, 2010).

As características inatas de cada processo como capacidade, área ocupada, consumo de água e outros também podem limitar a aplicabilidade de determinada rota em determinados casos específicos.

2.1.1. Pós-combustão

Esta rota combinada com a tecnologia de absorção química (ver capítulo 3) é vista como a melhor opção para capturar CO₂ de gases industriais, devido a sua alta eficiência de captura, alta seletividade e viabilidade de *scale-up* (GARCÍA-GUSANO *et al.*, 2013; RAYNAL *et al.*, 2011; BARKER *et al.*, 2009).

Neste processo, o CO₂ diluído em gases exaustos de combustão é removido de uma mistura composta majoritariamente de N₂, mas as impurezas presentes nos gases de combustão como SO_x, NO_x, oxigênio e particulados também devem ser levados em consideração (ROCHEDO, 2011).

A pós-combustão pode ser vista como um processo *add-on* a planta, o que faz com que esta rota seja a mais fácil para ser implantada em plantas já existentes, e com o maior potencial de aplicação em curto prazo (LIANG e LI, 2012; CIFERNO *et al.*, 2009).

O processo de captura tem duas etapas: separação de CO₂ e compressão. Na rota de pós-combustão, a etapa de separação é a mais energo-intensiva. Mais especificamente, a etapa da regeneração do solvente químico com liberação do CO₂ (ver capítulo 3) é a operação que demanda maior consumo energético de todo o processo de captura (RAYNAL *et al.*, 2011; SVENDSEN *et al.*, 2011).

2.1.2. Pré-combustão

Esta rota promove a captura do carbono antes da sua combustão. A principal aplicação desta rota é na captura de plantas de gasificação¹⁰ de carvão, como o IGCC¹¹ (HOFFMANN, 2010). Na gasificação, o combustível é convertido em gás de síntese, uma mistura majoritariamente de H₂, CO e CO₂. Nesta rota, há a remoção do CO₂ do gás de síntese, enquanto a mistura rica em H₂ segue para ser queimada na turbina a gás.

As vantagens em relação à pós-combustão é que, aqui, a corrente de gás de síntese possui um volume maior, devido à alta pressão, e pressões parciais de CO₂ mais altas do que as de uma corrente de exaustão convencional (KUNZE *et al.*, 2011; ROCHEDO, 2011). No caso das plantas de IGCC, o tamanho das instalações é menor, já que o consumo interno de energia é inferior ao processo de pós-combustão. Outro exemplo de aplicação desta rota seria na separação do CO₂ proveniente da produção de gás natural (ROCHEDO, 2011).

2.1.3. Oxi-combustão

A oxi-combustão consiste na queima do combustível com o oxigênio (ou com ar rico em oxigênio), ao invés de ar, o que gera uma importante vantagem, já que o fluxo de

¹⁰ Conversão de qualquer combustível carbonáceo em um produto gasoso com valor agregado e com potencial de utilização como fonte de energia ou matéria-prima (COLLOT, 2006).

¹¹ Integrated gasification combined cycle.

massa do exausto a ser tratado é menor, dada a ausência do nitrogênio (constituente de maior proporção do ar) (TOFTEGAARD *et al.*, 2010; KANNICHE *et al.*, 2010). Outra vantagem é que a corrente possui uma concentração mais rica em CO₂ e o restante do exausto é composto por água, resultante do processo de combustão. Assim, basta condensar a água para separar o CO₂, sendo necessária, eventualmente, uma purificação da corrente (KANNICHE *et al.*, 2010).

Uma dificuldade deste processo é o elevado custo de capital e operacional para separar o oxigênio do ar, já que este processo de separação implica em alta penalidade energética, aumentando seu consumo energético (TOFTEGAARD *et al.*, 2010). A exemplo da captura em uma termelétrica, uma planta IGCC de 640 MW com captura necessitaria de 200 t/h de oxigênio, enquanto uma planta oxi-combustível em ciclo subcrítico requereria um valor próximo a 500 t/h (ROCHEDO, 2011).

A queima com oxigênio concentrado leva ao aumento da temperatura, o que gera uma limitação tecnológica acerca dos materiais para os internos de fornos e equipamentos. Uma solução seria o reciclo da corrente rica em CO₂, após a condensação da água, para o forno. O CO₂ age como um diluente térmico, diminuindo a temperatura e mantendo altas pressões parciais de carbono (TOFTEGAARD *et al.*, 2010; IEA/GHG, 2008).

2.1.4. *Looping* Químico

O *looping* químico, *ou chemical looping*, não é necessariamente considerado uma rota destinada à captura de carbono, no entanto, pela dificuldade em alocar esta rota em uma das três categoriais anteriores, este trabalho irá considerar esta rota de forma independente.

O conceito desta rota é baseado na utilização de um metal/óxido de metal para prover uma reação química reversível para fornecer oxigênio. O processo envolve reações de oxidação e redução em dois reatores. Em um reator, um metal (carreador de oxigênio) reage com ar para produzir óxido metálico, que é então transportado para o outro reator, onde reage com o combustível para produzir gás de síntese e um metal, que pode ser reciclado de volta para o processo (CHIU e KU, 2012; IEA/GHG, 2008).

O sistema mais comum é o *chemical looping combustion* (CLC), que não é uma combustão, pois não se refere de fato à reação química de oxidação completa de um composto, mas ao fato de que o processo produz os mesmos produtos reacionais, isto é, CO_2 e água. As pesquisas em CLC focaram em combustíveis gasosos, porém, nos últimos anos, diversas estudos têm se dedicado a adaptar o processo para combustíveis sólidos (ver CAO *et al.*, 2006; DENNIS *et al.*, 2006) (LYNGFELT, 2014). O diagrama geral do processo em dois estágios pode ser visto na figura 4.

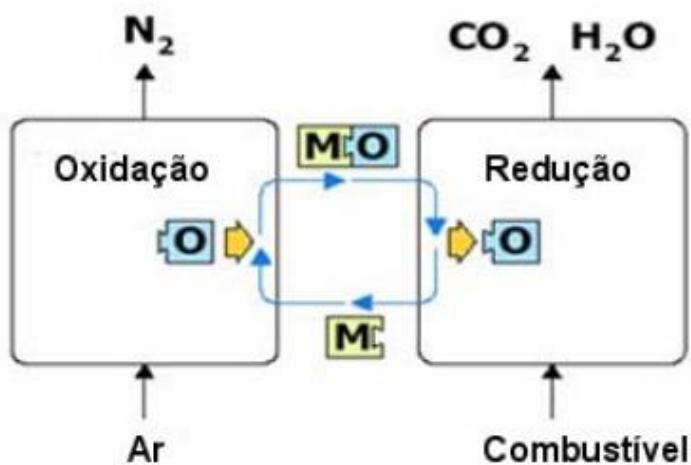


Figura 4: Diagrama conceitual de um CLC.

Fonte: Costa (2009).

Neste processo existem apenas dois leitos, um redutor e outro oxidante. O agente circulante transfere átomos de oxigênio de um leito para outro, de forma que os esforços de pesquisa nessa rota se focam em materiais denominados carreadores de oxigênio. Estes materiais transferem oxigênio de duas formas: a mais comum envolve a variação entre dois níveis de oxidação de óxido, ou seja, óxidos com mais ou menos oxigênio por metal ou então trocando outros átomos e íons, como sulfetos ou enxofre. No último caso, geralmente, é necessária a adição de mais um reator (ADANEZ *et al.*, 2012).

A vantagem é que esta rota não necessita de grande quantidade de energia para a separação do oxigênio do ar, além de gerar correntes ricas de CO_2 (RYDÉN *et al.*, 2013; CHIU e KU, 2012; IEA/GHG, 2008). Sua aplicação potencial é ampla, como o da

gasificação, podendo variar entre geração de calor, produção de clínquer, eletricidade, químico e hidrogênio (ROCHEDO, 2011).

O carreador de oxigênio é o *core* desta tecnologia. Seu desempenho na reatividade, capacidade de reciclagem e resistência mecânica são cruciais para a operação contínua do reator de *chemical looping*. Ademais, o custo desses carreadores é uma das questões mais importantes para viabilizar economicamente esta tecnologia (CHIU e KU, 2012).

2.2. Tecnologias de captura de carbono

Nesta seção serão apresentadas as principais tecnologias de captura de carbono. Cada processo possui suas características básicas que determinam seu custo, seu consumo energético e sua aplicabilidade. Todas as tecnologias apresentadas podem ser alocadas nas rotas apresentadas no capítulo 2, e uma mesma tecnologia pode ser alocada em mais de uma rota de captura, já que a definição das rotas depende da situação em que o processo será aplicado.

2.2.1. Absorção Química

A tecnologia de captura mais promissora é a absorção química, por já ser utilizada amplamente na indústria química e por sua alta eficiência de captura, podendo alcançar patamares de 95% (GARCÍA-GUSANO *et al.*, 2013; VATOPOULOS *et al.*, 2012; RAYNAL *et al.*, 2011; UNIDO, 2010; BOSOAGA *et al.*, 2009; IEA/GHG, 2008).

A absorção química é um processo físico-químico que envolve a etapa de absorção, em que há a reação do soluto, neste caso o CO₂, com um solvente químico, e, em seguida, ocorre a dessorção (*stripping*), em que o soluto é regenerado, formando uma corrente purificada. Esta etapa de regeneração é realizada com aumento da temperatura para a vaporização do soluto (BILYOK *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2011).

O principal solvente utilizado nesta tecnologia é a monoetanolamina (MEA), um composto químico orgânico e foi desenvolvido nos anos 1960 como um solvente não seletivo para a remoção de impurezas como os gases ácidos (H_2S e CO_2), de correntes de gás natural. O processo foi posteriormente adaptado para o tratamento de gases de exaustão (RAO, 2002).

A absorção química, caracterizada como um processo de pós-combustão, consiste na separação do CO_2 dissolvido no exausto de uma combustão, pela absorção em um solvente na coluna de absorção. Em seguida, o solvente carregando a molécula de CO_2 , é regenerado em uma coluna. Esta etapa é a mais energointensiva do processo, representando um obstáculo desta opção tecnológica. Uma vez regenerado, o solvente retorna à coluna de absorção, em um ciclo fechado. A figura 5 representa o diagrama de processo mencionado (ROCHEDO, 2011).

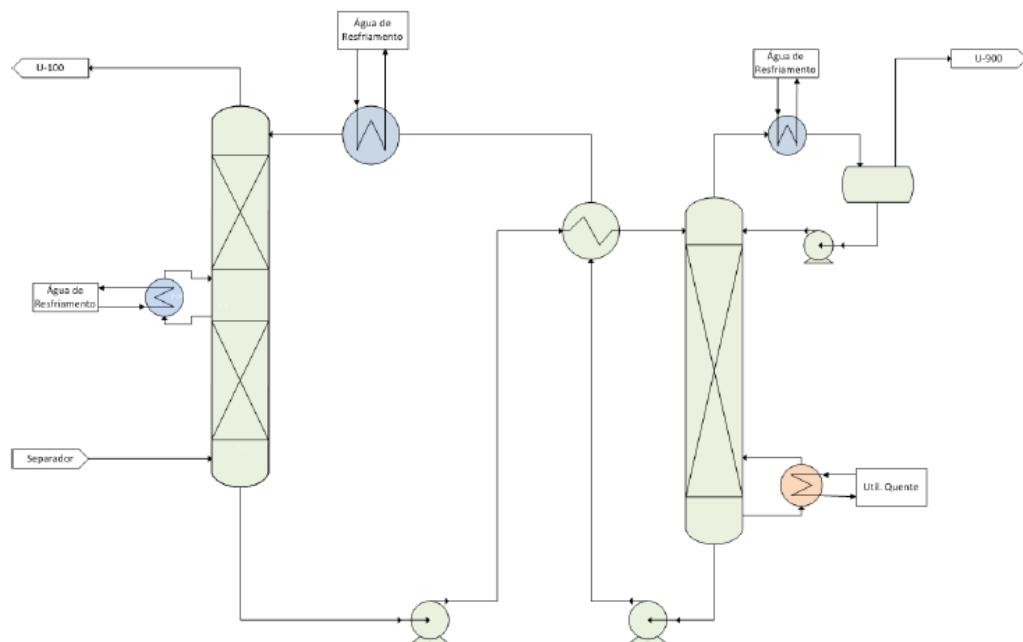


Figura 5: Diagrama do processo de absorção química com MEA.

Fonte: Rochedo (2011)

A MEA é obtida pela reação química da amônia com óxido de eteno, que, reagindo com MEA, forma a DEA. A TEA é resultado da reação da DEA com óxido de eteno. Estes são os principais grupos das alconolaminas: as primárias, as secundárias e as terciárias (OXITENO, 2014). A figura 6 apresenta este esquema de reações.

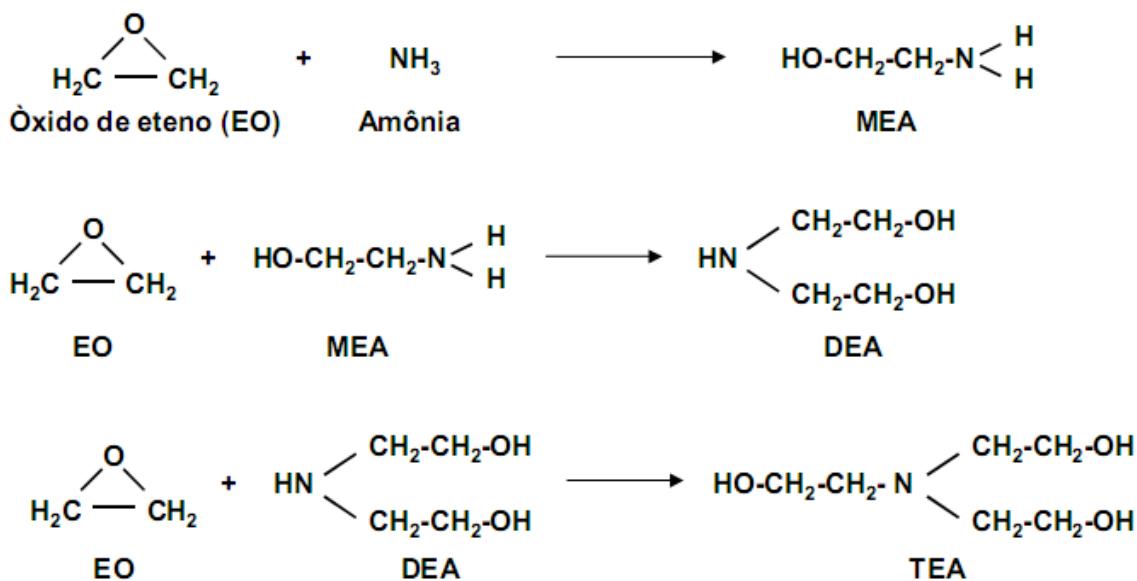


Figura 6: Esquema de formação das etanolaminas

Fonte: Oxiteno (2014)

Outros solventes que também entraram no mercado foram a Diglicolamina (DGA) e a Diisopropanolamina (DIPA) (KOHL e NIELSEN, 1997). A primeira é uma amina primária e a segunda é uma amina secundária. Por último, foram desenvolvidas as aminas estericamente impedidas, que não são necessariamente alanolaminas, cuja reação é controlada por uma inibição estérica (RAYNAL *et al.*, 2011; ROCHEDO, 2011).

A DGA pode ser aplicada em soluções mais concentradas que a MEA, tipicamente de 40 a 60 % p/p, o que resulta em taxas de circulação consideravelmente menores. Este solvente une a estabilidade e reatividade da MEA com a baixa pressão de vapor e alta higroscopidade do dietilenoglicol (ROCHEDO, 2011; PELLEGRINI *et al.*, 2009). Outra vantagem da DGA é a menor taxa de degradação, por reagir menos de forma irreversível com compostos de enxofre (MOFARAHI *et al.*, 2008). Uma desvantagem é seu alto custo. A tabela 2 apresenta uma estimativa de custo relativo de solventes à base de aminas com MEA.

Tabela 2: Preços relativos de diferentes alcanolaminas

Solvente	Preço Relativo (MEA)
MEA	1,0
DGA	1,6
DEA	1,0
MDEA	2,4
TEA	1,0

Fonte: Nuchitprasittichai e Cremaschi, 2011

A DIPA, assim como a DEA, são aminas menos reativas, por isso tendem a degradar menos através de reações com compostos de enxofres e os produtos de reação são menos corrosivos (ROCHEDO, 2011). Este solvente é utilizado em refinarias para a remoção de H₂S e CO₂ de gases de refinaria que contêm CO₂. No entanto, para a remoção de CO₂, este solvente foi substituído pela MDEA (ROCHEDO, 2011).

A MDEA, uma amina terciária, apresenta cinética mais lenta e uma reatividade inferior. A cinética pode ser aumentada de forma significativa pela adição de baixas concentrações de aminas primárias (RAYNAL *et al.*, 2011; ROCHEDO, 2011). Este é um solvente não seletivo para a remoção de concentrações altas de gás ácido, dado seu baixo consumo de energia para sua regeneração e alta estabilidade (ROCHEDO, 2011).

A mistura de aminas vem sendo testada visando à maximização da qualidade de cada amina utilizada. Quando a MEA, ou DEA, são adicionadas a MDEA, elas são chamadas de ativadores ou promotores, que agem através da hidratação de CO₂ e sua concentração permanece geralmente abaixo do limite de 20% em base molar do total de aminas (MOFARAHI *et al.*, 2008). A concentração total de aminas pode chegar a 55% p/p com concentrações baixas de MEA e DEA. Assim, essas misturas se aproveitam da alta capacidade de carga da amina terciária, aumentando a taxa de absorção (ROCHEDO, 2011).

O desenvolvimento das aminas estericamente impedidas é visto como um grande avanço pela quantidade de vantagens que elas apresentam em relação a outros solventes baseados em aminas, como: baixíssima corrosividade, sem necessitar de um inibidor corrosivo, o que não ocorre com a MEA; maior taxa de absorção e regeneração de CO₂; menor degradação, menor taxa de circulação; menor perda de solvente. AMP (2-amino-

2-metil-1-propanol), KS-1, KS-2 e KS-3 são exemplos deste tipo de solvente (OLAJIRE, 2010).

A piperazina aquosa também tem sido estudada como um novo solvente a base de amina para a captura de CO₂ (ROCHELLE *et al.*, 2011). Sua taxa de absorção é mais rápida que a da MEA, além de utilizar 10 a 20% menos energia (WANG *et al.*, 2011). Finalmente, a amônia, também tem sido identificada como alternativa a MEA por ser mais barata, apresentar mais capacidade de absorção de CO₂, por requerer menos quantidade de energia para a regeneração e por não ser corrosiva (DARDE *et al.*, 2010). No capítulo 3 será retomada a discussão sobre os solventes utilizados para a captura de CO₂.

2.2.2. Absorção Física

Esta tecnologia tem sido utilizada há mais de 60 anos nas indústrias de petróleo e gás natural, e na indústria química para a remoção de gases ácidos como H₂S e CO₂ e na produção de H₂ (ROCHEDO, 2011). Quando a corrente de gás a ser tratada apresenta uma concentração significativa de gases ácidos, o custo de removê-los com solventes químicos aumenta consideravelmente, já que estes são regenerados por calor (ROCHEDO, 2011).

O metanol foi o primeiro solvente físico orgânico utilizado na produção de gás de síntese, processo em que é necessária a remoção de CO₂ e H₂S e de outras impurezas. Este processo foi desenvolvido pelas empresas Linde e Lurgi e é chamado de processo Rectisol. Este processo opera a temperaturas muito baixas e é pouco complexo, o que limita seu uso a diversas aplicações (MOKHATAB, 2006).

O processo da absorção física é similar ao da absorção química, já que se trata de uma separação de um componente gasoso através de um solvente líquido. A diferença é que na absorção física, o componente gasoso se dissolve no solvente sem que haja uma reação química (KUNZE e SPLIETHOFF, 2010). Portanto, as ligações entre solvente e soluto são fracas e ambos são facilmente regenerados (ROCHEDO, 2011).

A capacidade de absorção dos solventes físicos cresce linearmente com a pressão parcial ou com a concentração do substrato. Este processo é geralmente utilizado para correntes gasosas a alta pressão e que contenham uma concentração alta dos componentes removidos (KANNICHE *et al.*, 2010). A figura 7 apresenta a comparação entre a pressão parcial e a carga do solvente entre os solventes químicos e físicos.

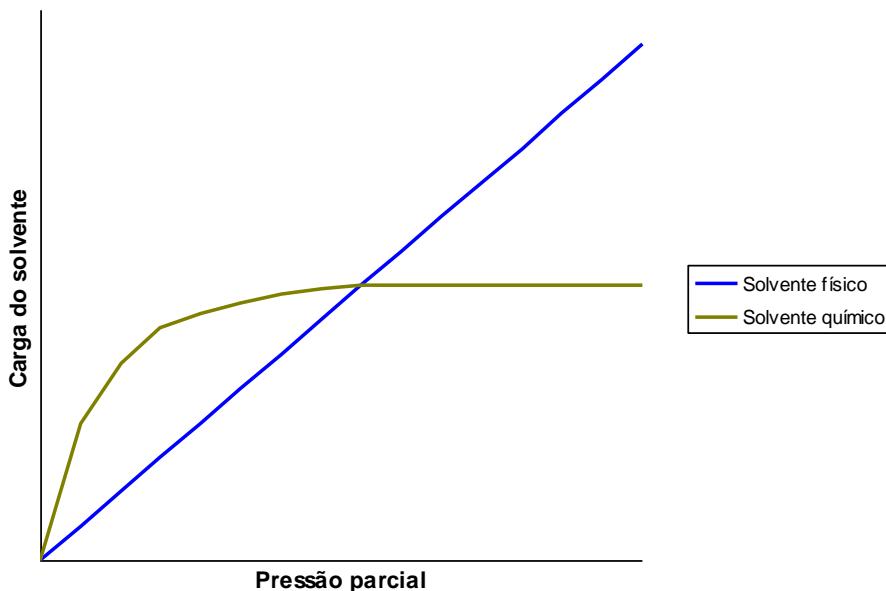


Figura 7: Comparação qualitativa do comportamento de solventes químicos e físicos.

Fonte: Breckenridge *et al.* (2000).

Solventes físicos são compostos orgânicos polares como amidas, cetonas, acetatos, ésteres, álcoois e éteres (HUANG *et al.*, 2008). A operação em temperaturas baixas (preferencialmente abaixo de -30°C) se realiza com solventes com baixo ponto de ebulição, como o metanol (KUNZE e SPLIETHOFF, 2010). Segundo Rochedo (2011), os solventes devem apresentar capacidade de absorção consideravelmente maior para gases ácidos do que para água, baixa capacidade de absorção para os componentes principais do gás que está sendo purificado (como o H_2), baixa viscosidade para permitir alta taxa de transferência de moléculas do gás para o solvente, baixa pressão de vapor para evitar perdas por evaporação, baixa corrosividade em metais comuns, baixa reatividade com componentes da corrente de gás, e ser comercialmente disponível a um custo razoável.

2.2.3. Membranas

A separação de gás por membrana, especialmente CO₂, é conhecida desde a década de 1980. Este processo é usado na indústria petroquímica e no adoçamento¹² de gás para seu transporte. As membranas poliméricas contribuíram para o sucesso da técnica de separação em comparação com os processos de absorção ou destilação criogênica. No entanto, a principal função destas membranas usadas nesse caso era de recuperação de H₂ e CO₂ do metano. Além disso, esses processos ocorriam a altas pressões (KOTOWICZ, 2009).

O desempenho das membranas se determina pela sua permeabilidade e seletividade. A permeabilidade é a capacidade de ser penetrada com certa força motriz e em certo tempo e esta é inversamente proporcional à área necessária para a separação (OLAJIRE, 2010). Quanto mais alta a permeabilidade, menor o custo (OLAJIRE, 2010). As unidades que a representam são *Barrer* ou *flux*. A seletividade é indicada pela razão da permeabilidade dos componentes do gás em questão. Há um *trade-off* entre a seletividade e a permeabilidade. Para compensar a permeabilidade baixa, projetam-se membranas em módulo espiral e fibras ocas, para aumentar a área por volume, e, portanto, o fluxo por volume (OLAJIRE, 2010).

A separação por membranas se realiza através de diferentes mecanismos, que possuem influência relevante na seletividade e permeabilidade (SZKLO *et al.*, 2010). A figura 8 apresenta os mais importantes mecanismos.

¹² Refere-se a um grupo de processos que visam à remoção de H₂S e CO₂.

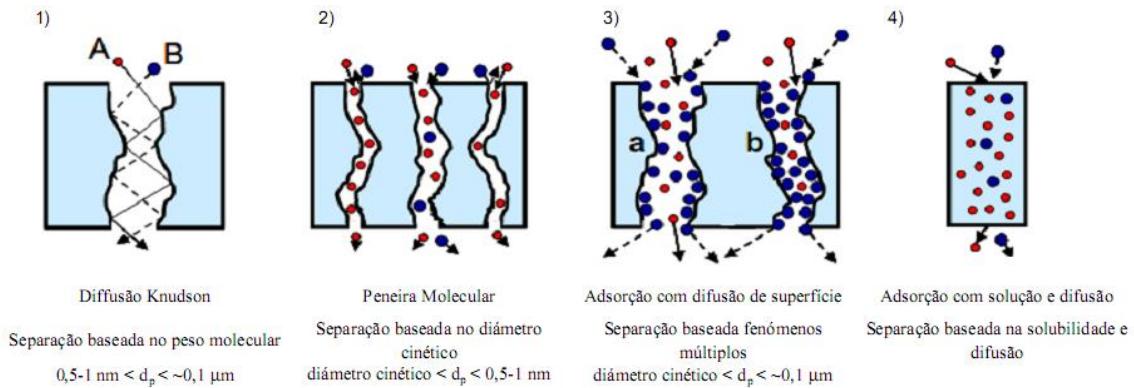


Figura 8: Mecanismos de separação em membranas

Fonte: Marano e Ciferino (2009)

As membranas podem ser sintéticas ou biológicas. As primeiras podem ainda ser orgânicas (poliméricas) e inorgânicas. As mais utilizadas para a separação de CO_2 são as poliméricas, porém as inorgânicas feitas de cerâmicas também são utilizadas. Além disso, as membranas podem ser feitas de materiais porosos e densos (COSTA, 2009). Os três primeiros mecanismos da figura 8 ocorrem em membranas porosas, enquanto que o último ocorre em membranas densas (MARANO e CIFERNO, 2009).

Quanto maior a afinidade de adsorver gases específicos, melhor é a seletividade da membrana. Para as membranas porosas, o transporte ocorre através da difusão na superfície dos poros. Estes são preenchidos pelas moléculas de maior afinidade de adsorção, impedindo a permeação dos demais componentes do gás, elevando a seletividade da membrana. Assim, moléculas maiores possuem maior tendência a ser adsorvidas. Para as membranas densas, as características de solução e difusão do gás no material da membrana também são relevantes. Como exemplo, na separação de O_2 e H_2 , utilizam-se materiais inorgânicos densos com mecanismos de transportes especiais, como membrana de transporte de íons e elétrons (SZKLO *et al.*, 2010).

As membranas são industrialmente aplicadas em forma de fibras ovas ou folhas planas. No primeiro caso, as fibras são juntadas em um feixe tubular. Já as folhas planas são geralmente produzidas como módulos de folha espiralada, onde duas folhas de membrana são colocadas *back-to-back*, com um material entre as folhas que garanta um espaço mínimo para manter o fluxo de gás (MONTEIRO, 2009). A figura 9 apresenta o modelo de membranas de forma espiralada.

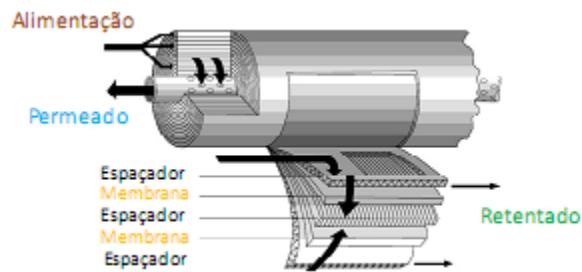


Figura 9: Modelo de um módulo de membranas de folha espiralada

Fonte: Monteiro (2009)

Estes modelos apresentam razões superfície/volume extremamente altas e trazem uma vantagem significativa em relação a custo e *footprint* da instalação (SCHENDEL, 1984). Isto pode ser visto na figura 10, na qual a unidade de membranas envolvida pelo retângulo amarelo substitui toda a unidade de absorção no restante da foto.

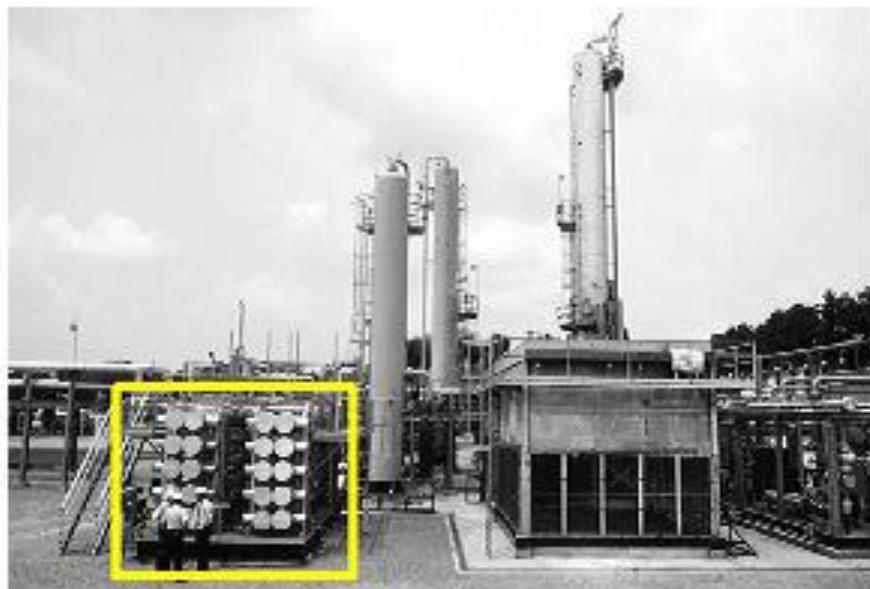


Figura 10: Comparação de *footprint* requerido por unidades de membranas e absorção de aminas

Fonte: Monteiro (2009)

2.2.4. Adsorção

A adsorção é baseada na capacidade de determinados materiais em adsorver gases. Geralmente, utilizam-se zeólitas, que apresentam campos elétricos não-uniforme nas cavidades do material, adsorvendo preferencialmente moléculas que se polarizam mais facilmente. Na separação do ar, o nitrogênio é adsorvido de forma mais forte que o oxigênio e o argônio, gerando uma corrente mais rica em oxigênio conforme o ar passa pelo leito (SMITH e KLOSEK, 2001).

Esta tecnologia já possui aplicação comercial e seu modo de operação é através da alternação e regeneração dos vasos contendo o material adsorvente. O ar pressurizado entra no primeiro vaso, que vai sendo preenchido de moléculas de nitrogênio, enquanto a corrente rica em oxigênio sai pelo topo. Quando o leito atinge saturação, a entrada de ar é fechada para o primeiro vaso e aberta para o segundo vaso (ROCHEDO, 2011).

A PSA (*Pressure Swing Adsorption*), TSA (*Temperature Swing Adsorption*) e a VSA (*Vacuum Swing Adsorption*) são exemplos de tecnologia de adsorção. A primeira é realizada através da redução da pressão do vaso e, na segunda, a regeneração ocorre ao aumentar a temperatura do leito. Geralmente se utiliza uma corrente de gás inerte (vapor, nitrogênio) para promover o arraste das moléculas presas e liberar o leito para outro ciclo de operação (ROCHEDO, 2011).

A VSA (*Vacuum Swing Adsorption*) é menos energointensiva que a PSA, já que nesta última, o aumento de pressão é aplicado aos gases de exaustão, com pouca concentração de CO₂, enquanto na VSA, apenas o vaso regenerador é evacuado (CHAFFEE *et al.*, 2007). No entanto, a VSA apresenta a desvantagem de exigir um consumo de energia significativo após a dessorção, dado que a pressão de dessorção do CO₂ é muito baixa e precisa ser significativamente elevada para seu transporte (DRAGE *et al.*, 2008).

2.2.5. Destilação Criogênica

Segundo Mofahari *et al.* (2008), a destilação criogênica ocorre pela liquefação do CO₂, a baixas temperaturas e pressão elevada, seguida da destilação. Esta tecnologia é empregada para a purificação de correntes com alto teor de CO₂, entre 50 e 75 % v/v (ZANGANEH *et al.* 2009) .

Atualmente, a separação criogênica do ar é a tecnologia que apresenta melhor eficiência e custo para a geração de grandes quantidades de gases atmosféricos, como o oxigênio, nitrogênio e argônio (SMITH e KLOSEK, 2001; RUBIN *et al.*, 2007; DARDE *et al.*, 2009). O processo foi desenvolvido no século XIX, mas só atingiu escala comercial na década de 1950, fortemente impulsionado pela aplicação em soldagem. Com o crescimento da produção de oxigênio, iniciou-se a produção “on-site” de oxigênio, em oposição ao transporte em cilindros, o que abriu espaço para criação de plantas customizadas (ROCHEDO, 2011).

O processo de uma ASU criogênica convencional é iniciado pela passagem de ar ambiente por um conjunto de filtros que protegem um compressor de carga da unidade. A pressão no compressor é elevada até 550 kPa e o gás é encaminhado para a seção de resfriamento. O ar é resfriado por contato com água de resfriamento e com água gelada. O gás resfriado é desumificado e pré-purificado, geralmente com sistema de TSA (*Temperature Swing Adsorption*), com leitos de alumina. O sistema promove a remoção de água e CO₂ que poderiam causar congelamento e bloquear o fluxo de gás no trocador principal (RUBIN *et al.*, 2007).

O gás entra então na etapa principal do processo que comporta as colunas e os principais trocadores de calor. Esta construção, chamada de *cold box*, mantém a temperatura abaixo de -156°C através de um sistema de refrigeração que compensa perdas de calor e infiltração de ar. A corrente de ar que entra no *cold box* é encaminhada ao trocador principal. Parte do ar é resfriada e encaminhada a uma turbina e o restante do ar é encaminhado à coluna inferior, embora parte da vazão é desviada ao *oxygen boiler* antes de entrar na coluna (ROCHEDO, 2011). O processo pode ser visto na figura 11.

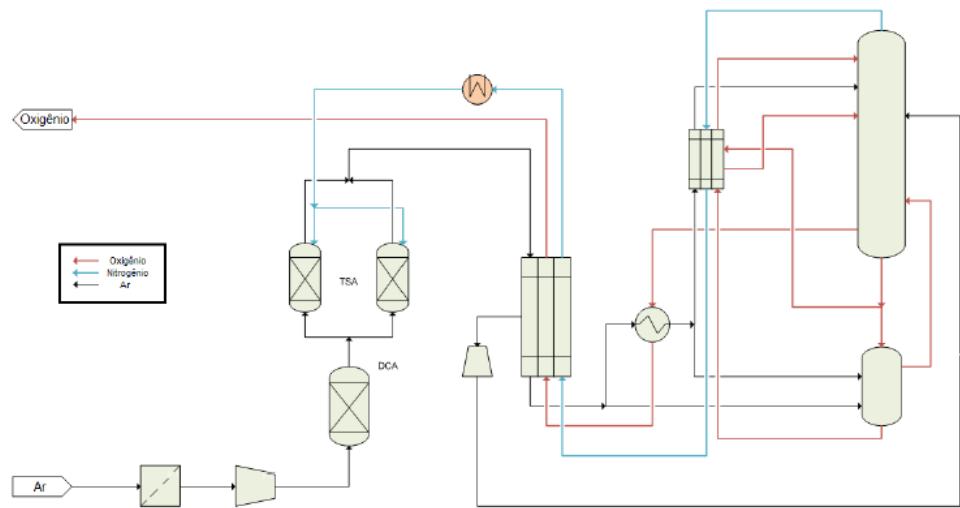


Figura 11: Fluxograma de Processo de uma ASU Criogênica convencional

Fonte: ROCHEDO, 2011

3. Aplicação das rotas de captura nos setores industriais brasileiros

3.1 Captura de Carbono no Setor de Cimento

O processo produtivo do cimento é uma combinação de exploração e beneficiamento de substâncias minerais não metálicas, sua transformação química em clínquer (produto intermediário do cimento) em um forno a cerca de 1.450°C e posterior moagem e mistura a outros materiais, conforme o tipo de cimento. As matérias-primas para a fabricação do clínquer são basicamente calcário e argila, além de eventuais aditivos como areia, bauxita e minério de ferro (CNI, 2012a). O detalhamento do seu processo produtivo pode ser visto no capítulo 5.

Diferentes são as rotas de captura de carbono que se distinguem conforme o ponto de captura do carbono (antes, após ou via oxi-combustão). A pertinência e factibilidade da aplicação destas rotas serão avaliadas para o setor cimenteiro do Brasil.

3.1.1 Rota de Captura de Carbono na Pré-combustão

A aplicação desta rota no setor de cimento pode ser desconsiderada por diferentes motivos. Metade do CO₂ emitido no setor é proveniente do processo de calcinação (BOSOAGA *et al.*, 2009), que ocorre depois da separação do CO₂ associado ao combustível, logo os gases que saem do forno ainda conteriam grandes quantidades do dióxido de carbono, apesar da captura na pré-combustão. Neste caso, seria necessária a adição de outra tecnologia de captura (dada a baixa concentração de CO₂), o que encareceria o sistema. Ademais, o hidrogênio produzido na reação de *shift*¹³ pode não ser compatível com os queimadores dos fornos, pois, comparativamente à combustão do metano, a combustão de um gás de síntese gera maior teor de vapor no fluxo de exaustão, levando a um aumento de transferência de calor e, consequentemente, ao desgaste dos materiais (MAURSTAD, 2005), o que exigiria o desenvolvimento de novas tecnologias (LI *et al.*, 2013; ECRA, 2009a; IEA/GHG, 2008).

A literatura científica comprova a não percepção da viabilidade da pré-combustão para o setor de cimento, na medida em que diversos trabalhos (BENHELAL *et al.*, 2012;

¹³ Reação em que o monóxido de carbono reage com água formando dióxido de carbono e hidrogênio.

LIANG e LI, 2012; VATOPOULOS *et al.*, 2012; NARANJO *et al.*, 2011; BARKER *et al.*, 2009; BOSOAGA *et al.*, 2009) não incluem esta rota como possibilidade.

3.1.2 Rota de Captura na Pós-combustão

Dada a elevada concentração de CO₂ nos gases de combustão das plantas de cimento, a captura de pós-combustão aparece como a mais adequada ao setor (IEA/GHG, 2008). Ademais esta rota é considerada pela literatura como a única que permite o *retrofitting* no curto prazo com baixo risco técnico (LI *et al.*, 2013; BENHELAL *et al.*, 2012; KURAMOCHI *et al.*, 2011; NARANJO *et al.*, 2011; IEA, 2009; IEA/GHG, 2008), além de apresentar baixo impacto nos processos de combustão e produzir uma corrente de CO₂ de alta pureza (ECRA, 2009b).

3.1.2.1. Absorção Química

A tecnologia mais promissora para a rota de pós-combustão é a absorção química, por já ser utilizada amplamente na indústria química e por sua alta eficiência de captura, podendo alcançar patamares de 95% (GARCÍA-GUSANO *et al.*, 2013; VATOPOULOS *et al.*, 2012; RAYNAL *et al.*, 2011; UNIDO, 2010; BOSOAGA *et al.*, 2009; IEA/GHG, 2008). A figura 12 apresenta o esquema de uma planta de cimento com captura na pós-combustão.

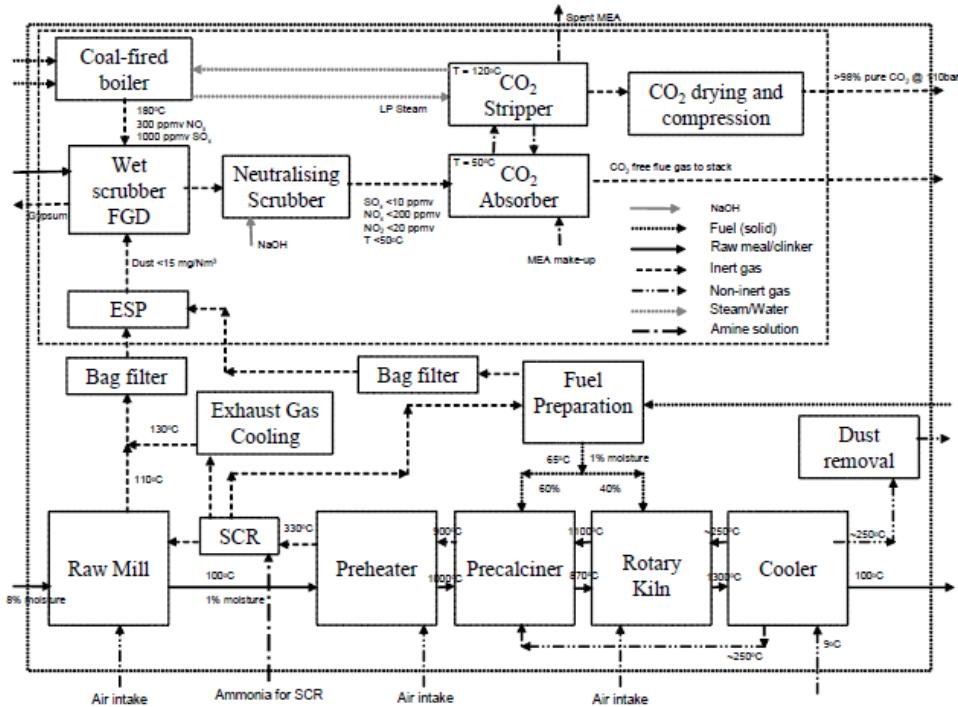


Figura 12: Exemplo de esquema de uma planta de cimento com captura na pós-combustão.

Fonte: Barker *et al.* (2009).

Como ilustra a figura 12, contaminantes como SO_2 e NO_2 nos gases de combustão da produção de cimento são prejudiciais à operação no *scrubber* (lavador de gases ácidos) degradando a MEA, logo a corrente deve ser limpa para que a concentração destes gases não ultrapasse 10 ppmv e 20 ppmv respectivamente (BOSOAGA *et al.*, 2009; BARKER *et al.*, 2009; IEA GHG, 2008). Com isso, deve ser instalada uma unidade de FGD (*flue gas desulphurisation*) para reduzir a emissão de SOx e de SCR (*Selective Catalytic Reduction*) que reduz a emissão de NOx , convertendo-o em N_2 e água (LI *et al.*, 2013; GARCÍA-GUSANO *et al.*, 2013; BOSOAGA *et al.*, 2009; BARKER *et al.*, 2009).

Os solventes tipicamente utilizados na absorção química são a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), a metildietanolamina (MDEA), trietanolamina (TEA), a diisopropanolamina (DIPA), as aminas estericamente impedidas (KS-1), a piperazina e *chilled ammonia*, que já apresentou em testes laboratoriais uma redução na penalidade energética de 50% em relação a MEA (TOFTEGAARD *et al.*, 2010). Apesar de a MEA 30% p/p ter baixa capacidade de absorção, esta é a mais utilizada por apresentar baixo custo, alta solubilidade em água, cinética de reação rápida e desempenho a baixas pressões e baixas concentrações de CO_2 (SZKLO *et al.*, 2010). O desenvolvimento de

um solvente que tenha um desempenho melhor que a MEA não é trivial, devido principalmente à sua reatividade e ao seu baixo custo. Contudo, apesar de suas vantagens, a MEA apresenta sérios problemas de degradação, que encarecem consideravelmente o processo convencional (ROCHEDO, 2011).

Utilizam-se também misturas de aminas que se baseiam geralmente em aminas com alta capacidade de carga, como MDEA, adicionando aminas de alta reatividade, por exemplo, MEA ou DEA, para aumentar a taxa de absorção (RAYNAL *et al.*, 2011; SVENDSEN *et al.*, 2011; ROCHEDO, 2011; PELLEGRINI *et al.*, 2009). As aminas estericamente impedidas requerem menos energia para absorção e regeneração e têm maior capacidade de absorção de CO₂ do que a MEA, pois devido a efeitos estéricos, a formação de carbamatos estáveis não é possível, provocando a formação de bicarbonato. Isto leva à possibilidade de atingir uma carga estequiométrica de 1mol_{CO₂}/mol_{amina} (ROCHEDO, 2011).

A regeneração da MEA demanda vapor de baixa pressão. Assim, alguns estudos (GARCÍA-GUSANO *et al.*, 2013; LIANG e XI, 2012; VATOPOULOS *et al.*, 2012; KURAMOCHI *et al.*, 2011; BARKER *et al.*, 2009) propõem uma planta de cogeração, para produzir o vapor de baixa pressão necessário ao *stripping* e também a eletricidade, que será usada pela planta de cimento e pela unidade de captura, sobretudo na compressão do CO₂, e, se excedente, entregue ao grid.

Apesar de a absorção química ser uma tecnologia já estabelecida, ela apresenta desvantagens como a alta demanda de energia térmica e a presença de materiais perigosos no local da planta (NARANJO *et al.*, 2011). Ademais, a indústria cimenteira lida com processos gasosos ou sólidos, apresentando reduzida experiência com processos líquidos baseados em solventes (NARANJO *et al.*, 2011).

É tecnicamente possível o *retrofitting* da captura de pós-combustão usando absorção com amina para qualquer planta de cimento. IEA/GHG (2008) lista três restrições-chave que influenciam a viabilidade econômica: concentração de NO₂ e SO_x nos gases de combustão, espaço disponível para os equipamentos de captura e compressão e disponibilidade de vapor suficiente para absorção e regeneração química do sistema.

Ainda segundo IEA/GHG (2008), em relação a *capture ready*¹⁴, a planta que implantar esta mesma tecnologia deverá considerar:

- Espaço suficiente para tratamento dos gases de combustão e para equipamentos de absorção, *stripping*, purificação e compressão de CO₂. Segundo IEA/GHG (2008) o espaço requerido para a implantação da captura de uma planta de cimento com produção de 1 Mt/ano é de 36 a 43 mil m², que inclui o sistema de FGD, a planta de cogeração, o sistema de absorção química e de compressão do CO₂;
- Capacidade de fornecimento de combustível e rede, espaço para uma planta termelétrica capaz de gerar o vapor adicional e a eletricidade requerida pelo equipamento de captura, ou potencial para compra de vapor das instalações de cogeração;
- Inclusão de tecnologias de abatimento de SO_x e NO_x na planta ou provisão de espaço e capacidade para introduzi-las posteriormente;
- Capacidade de transporte (via duto) de CO₂ para um local de armazenamento adequado.

3.1.2.2. Absorção Física

A absorção física se aplica a correntes de gás com altas concentrações de CO₂ (35-40% v/v) e altas pressões, e geralmente não é considerada para a captura na pós-combustão (BLOMEN *et al.*, 2009). Apesar de os gases de combustão de uma planta de cimento terem uma concentração de CO₂ relativamente alta (15-30% v/v) (VATOPOULOS *et al.* 2012; BOSOAGA *et al.* 2009), sua pressão não é alta o suficiente, pois eles são formados à pressão atmosférica. Assim, para que os solventes físicos fossem aplicados, seria necessária uma quantidade considerável de energia para pressurização dos gases de combustão (IEA/GHG, 2008).

¹⁴ Uma planta *capture ready* é aquela capaz de incluir as etapas necessárias para a captura e armazenamento de carbono quando as estruturas regulatórias e econômicas estiverem disponíveis, e, ao mesmo tempo, evitar o "lock-in" de carbono e custos afundados (ROCHEDO, 2011).

Estudos como Li *et al.* (2013), Benhelal *et al.*, (2012), Vatopoulos *et al.* (2012), Naranjo *et al.* (2011), Bosoaga *et al.* (2009) não incluem a absorção física como opção para a captura na pós-combustão.

3.1.2.3. Adsorção

Segundo Sayari *et al.* (2011), adsorventes físicos como zeólitas, MOFs (*metal organic frameworks*) e materiais de carbono são adequados especialmente para baixas temperaturas e altas pressões. No entanto, estes adsorvem preferencialmente vapor d'água ao CO₂ e sua capacidade de adsorção a baixas pressões não é suficientemente alta. Assim, esses materiais não são considerados adequados para captura na pós-combustão. Esforços têm sido implementados para contornar esses obstáculos como modificação da superfície para aumentar as interações com o CO₂, aumentando assim a adsorção a baixa pressão, além do desenvolvimento de outros materiais como ZMOFs (*zeolite-like MOFs*) e COFs (*covalent organic frameworks*) com maior tolerância à umidade na alimentação do gás, melhorando a seletividade ao CO₂.

Estudos como Li *et al.* (2013), Benhelal *et al.*, (2012), Vatopoulos *et al.* (2012), Naranjo *et al.* (2011), Bosoaga *et al.* (2009) não incluem a adsorção física como opção para a captura na pós-combustão.

3.1.2.4. Membranas

Scholes *et al.* (2014) simularam três processos com diferentes *designs* para separação de CO₂ por membrana; no entanto, este foi o único estudo encontrado para captura com membrana para pós-combustão no setor cimento. Li *et al.* (2013), Benhelal *et al.*, (2012), Vatopoulos *et al.* (2012), Naranjo *et al.* (2011), Bosoaga et al. (2009) não incluem a captura com membrana como opção para a captura na pós-combustão, pois a aplicação desta tecnologia é ideal para correntes com alta concentração de CO₂ e baixo teor de contaminantes. Essas condições não se aplicam ao modelo de pós-combustão na indústria de cimento, o que requereria um processo com múltiplas membranas, aumentando substancialmente os custos de capital.

A simulação de Scholes *et al.* (2014) foi baseada numa planta de cimento com produção de 680 mil toneladas por ano e concentração de CO₂ de 22% v/v. Assumiu-se que os teores de SOx e NOx são menores que 20 ppm e estes não foram incluídos na simulação. Todas as membranas foram projetadas para capturar 90% de CO₂ e produzir uma corrente com uma pureza maior que 95% de CO₂ a 80 bar. As simulações foram feitas no programa Aspen HYSYS package, versão 7.3, o que forneceu informações sobre energia e custos demandados.

A permeação da membrana foi fixada em 1000 GPU¹⁵ e a seletividade ao CO₂ em relação ao N₂ foi variada. A permeabilidade do O₂ foi considerada igual ao do N₂, o que é razoável, dada a baixa concentração de O₂ (ver tabela 3) e a permeabilidade da água foi considerada 100 vezes maior que a do CO₂. As membranas consideradas são compostas de material polimérico com uma camada ativa de espessura de 0,1 m.

Tabela 3: Composição do gás de combustão de um forno de cimento.

Composição	Fração molar
CO ₂	0,224
N ₂	0,681
O ₂	0,023
H ₂ O	0,072

Fonte: Elaboração própria a partir de Hassan *et al.* (2007)

O primeiro processo usa membrana com dois estágios com um reciclo do permeado, como é mostrado na figura 13. O gás de combustão passa por um soprador para assegurar que o gás flua pelo primeiro estágio de membrana. Um vácuo de 22 kPa é aplicado à corrente do permado para gerar força motriz pela membrana e para que o CO₂ passe pela corrente de permado com uma quantidade significante de água. A maior parte de N₂ e O₂ é retida e ventilada para atmosfera. Para assegurar uma corrente de alta pureza de CO₂, o permeado do primeiro estágio passa pelo segundo estágio de mesma permeabilidade e seletividade que o primeiro. Novamente é usado um vácuo para gerar a força motriz. A corrente que sai do segundo estágio está com alta pureza e o retido é reciclado novamente para a alimentação do gás de modo a aumentar a recuperação do CO₂. O permeado final é comprimido a 80 bar para então ser transportado. Trocadores de calor são usados para resfriar o gás.

¹⁵ Gas Permeation Unit.

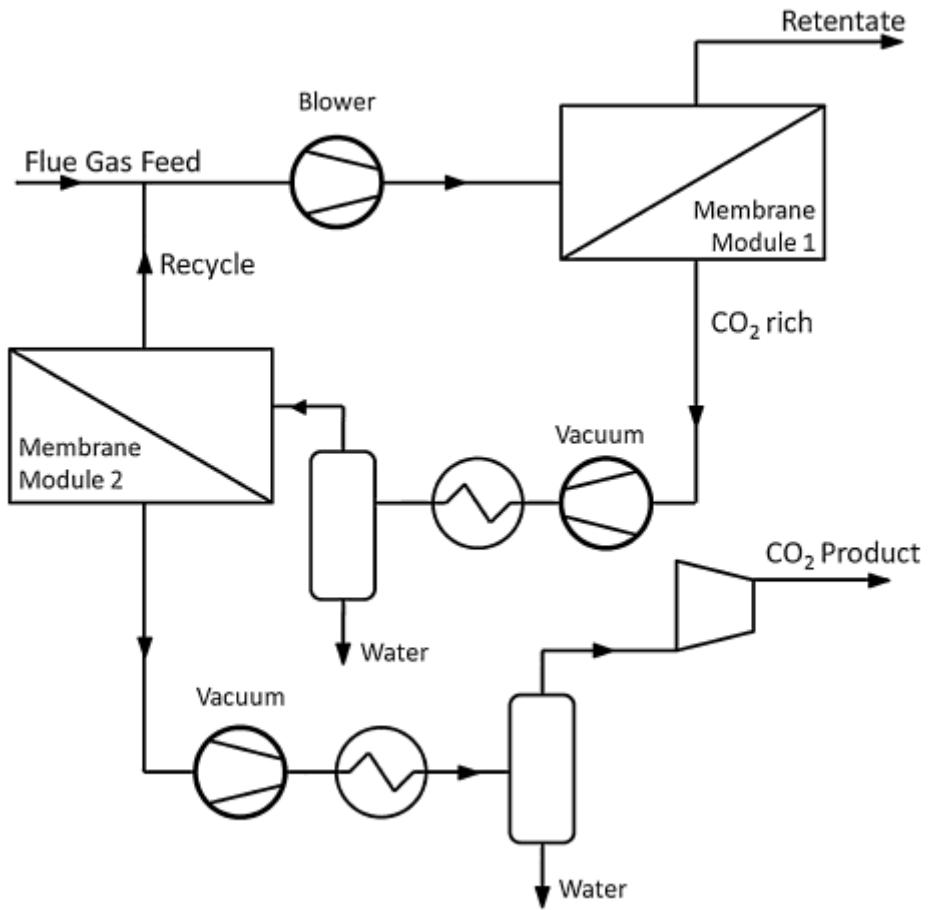


Figura 13: Esquema do *design 1*, com base em fluxogramas comuns de separação de gás natural

Fonte: Baker and Lokhandwala (2008).

O *design 2* (figura 14) utiliza apenas um estágio de membrana que atinge uma taxa de recuperação de CO₂ de 90%. O permeado sofre compressões e resfriamentos múltiplos para atingir a pressão necessária de 106 bar. A água é removida do permeado após o vácuo e o primeiro estágio de compressão. Para minimizar a necessidade de resfriamento, o CO₂ líquido e os gases do separador (N₂ e O₂) são utilizados num trocador de calor de fluxo cruzado para reduzir a temperatura do gás permeado após a compressão por múltiplos estágios. O CO₂ final é comprimido a 80 bar.

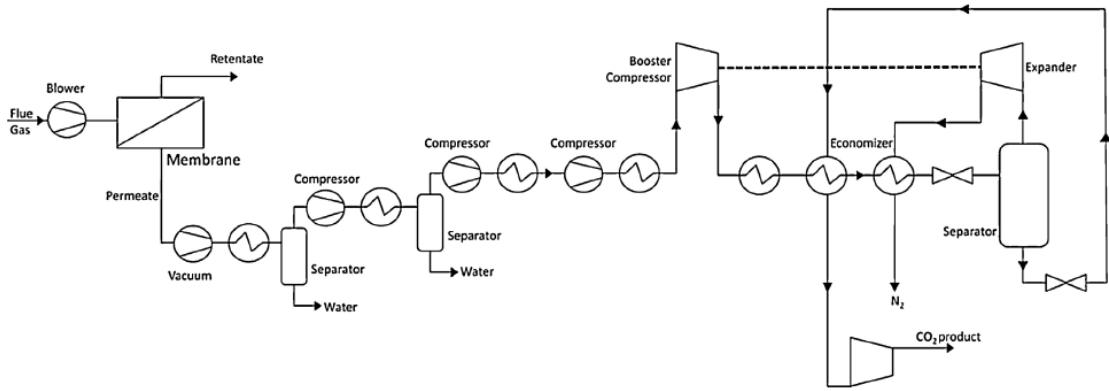


Figura 14: Esquema do *design* 2

Fonte: Scholes *et al.* (2014)

O terceiro *design* usa um estágio de membrana para concentrar o CO₂ na corrente do permeado e utiliza compressão e resfriamento criogênico para atingir a pureza necessária. Um segundo estágio de membrana é utilizado no retido do primeiro estágio para assegurar a recuperação do CO₂ pelo reciclo do permeado do segundo estágio. Este segundo estágio utiliza ar para a combustão do processo como um gás de arraste para gerar a força motriz para a membrana, o que descarta a necessidade de uma bomba a vácuo. O ar arrasta o CO₂ que é reciclado pelo forno de cimento. Isto aumenta a pressão parcial do CO₂ no gás de combustão e, com isso, melhora a eficiência da separação do primeiro estágio de membranas. O *offgas* da etapa de liquefação passa por um terceiro estágio de membranas onde o permeado é reciclado para o início do processo de liquefação e o retido é reciclado para a alimentação do gás de combustão. A corrente final de CO₂ é comprida a 80 bar, como nos outros dois *designs*.

Os custos desta captura estão mostrados na tabela 4, que apresenta o resumo dos custos de todas as capturas consideradas neste trabalho.

3.1.2.5 Destilação criogênica

Esta técnica é mais eficaz para gases que contêm componentes com diferentes temperaturas de ebulição, o que não é típico em uma planta de cimento. Além disso, há a possibilidade da formação de sólidos que danificam o equipamento e reduzem as taxas de transferência de calor (HERZOG *et al.*, 1997).

Estudos como Li *et al.* (2013), Benhelal *et al.*, (2012), Vatopoulos *et al.* (2012), Naranjo *et al.* (2011), Bosoaga *et al.* (2009) não incluem a adsorção criogênica como opção para a captura na pós-combustão.

3.1.3 Rota de Captura na Oxi-combustão

Nesta rota, a combustão com ar é substituída pela combustão com oxigênio razoavelmente puro a partir de uma unidade de separação de ar, e a corrente dos gases de combustão, rica em CO₂, é reciclada para controlar a temperatura de chama até limites aceitáveis dos materiais dos fornos (TOFTEGAARD *et al.*, 2010). A necessidade de separação do oxigênio do ar aumenta substancialmente o custo de capital e de operação da planta (ROCHEDO, 2011).

Devido à alta percentagem de CO₂ nos gases de combustão provenientes da calcinação, a oxi-combustão aparece como uma opção interessante para redução de CO₂ em uma planta de cimento (LI *et al.*, 2013; GRANADOS *et al.*, 2013 ECRA, 2012; JRC/IE, 2010; BOSOAGA *et al.*, 2009). A eficiência das caldeiras aumenta devido ao menor volume de gases de combustão (promovida pela redução de nitrogênio contido no ar¹⁶), o que aumenta a concentração de CO₂ no exausto, facilitando o processo de purificação, além de o restante do exausto ser composto majoritariamente de água, resultante do processo de combustão (GRANADOS *et al.*, 2013; ROCHEDO, 2011; TOFTEGAARD *et al.*, 2010). Assim, a separação do CO₂ é simplificada, sendo necessária apenas a condensação da água e, eventualmente, uma etapa de purificação da corrente rica em CO₂, dependendo da aplicação (GRANADOS *et al.*, 2013; ROCHEDO, 2011). No entanto, o alto custo desta rota exclui a possibilidade do *retrofitting* de uma planta existente, sendo ela aplicável apenas a novas plantas (GARCÍA-GUSANO, 2013; LI *et al.*, 2013; ECRA, 2012; JRC/IE, 2010; BOSOAGA *et al.*, 2009).

A taxa de captura para a planta com a captura em oxi-combustão é estimada em 63% até aproximadamente 100%, mas sua aplicação só foi realizada em escala piloto (CSI/ECRA, 2009).

¹⁶ O menor teor de nitrogênio também apresenta vantagem por reduzir a formação de NOx em 60 a 70% quando comparado com a queima com ar (DOE, 2008). A formação de NOx na oxi-combustão está relacionada ao nitrogênio presente no combustível e à infiltração indesejada de ar na câmara de combustão (ROCHEDO, 2011).

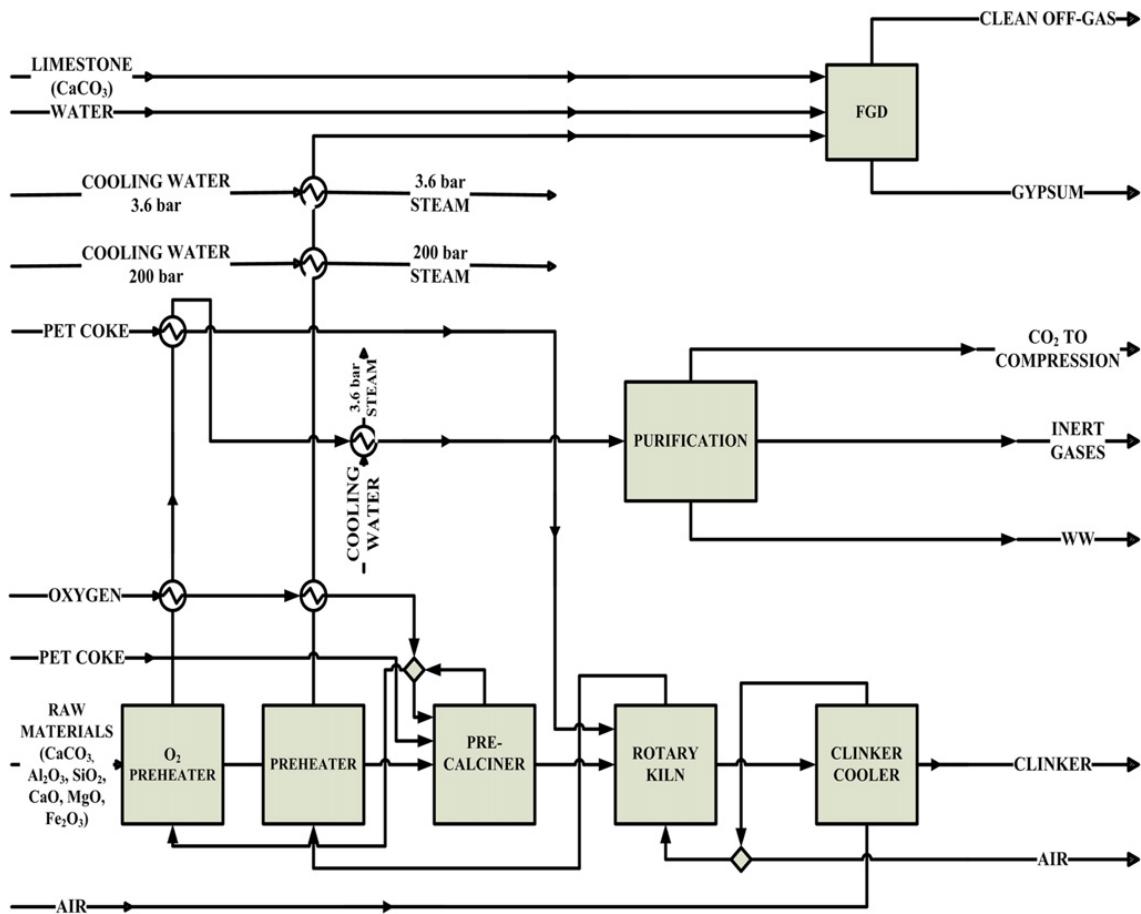


Figura 15: Esquema de uma planta cimenteira com captura na oxi-combustão.

Fonte: Vatopoulos *et al.* (2012).

A figura 15 apresenta um fluxograma proposto por VATOPOULOS *et al.* (2012) para a captura na oxi-combustão em uma planta de cimento. Esta configuração captura majoritariamente as emissões de CO₂ do pré-calcinador, onde 60% do combustível é consumido e 95% da calcinação ocorre (VATOPOULOS *et al.*, 2012) e assim as complexidades de operação do forno com oxigênio puro¹⁷ assim como o problema da infiltração indesejada de ar na câmara de combustão são evitados (VATOPOULOS *et al.*, 2012).

Ainda na figura 15, nota-se a existência de 7 processos: um pré-aquecedor, onde os gases de combustão ricos em O₂ vindos do pré-calcinador pré-aquecem as matérias-

¹⁷ Os materiais para os internos de forno e equipamentos não suportam o aumento da temperatura em resposta à queima com oxigênio concentrado (ROCHEDO, 2011).

primas, um outro pré-aquecedor onde os gases de combustão do forno pré-aquecem ainda mais as matérias-primas, um forno, uma unidade de resfriamento do clinker, de FGD¹⁸ e de purificação do CO₂ (VATOPOULOS *et al.*, 2012). Uma parte do exausto rico em CO₂ é misturada à corrente de O₂ e volta ao forno para regular sua temperatura (VATOPOULOS *et al.*, 2012, ROCHEDO, 2011; BOSOAGA *et al.*, 2009).

A oxi-combustão associa-se principalmente a processos de separação física (compressão e resfriamento) para a produção de O₂ e captura de CO₂, evitando assim a utilização de reagentes e/ou solventes (ZANGANEH *et al.*, 2009; OLAJIRE. 2010). O uso de reagentes e/ou solventes contribui para o aumento dos custos operacionais e custos com eliminação de rejeitos sólidos ou líquidos no meio ambiente (OLAJIRE. 2010).

3.1.3.1.Destilação criogênica

A destilação criogênica se aplica a correntes com alta concentração de CO₂, como é o caso do fluxo de exaustão derivado da oxi-combustão (SZKLO *et al.*, 2010; IEA/GHG, 2008). Porém, como já dito anteriormente, esta técnica é mais eficaz para gases que contenham componentes com diferentes temperaturas de ebulição, o que não é típico de uma planta de cimento (HERZOG *et al.*, 1997).

A destilação criogênica, absorção química, física, adsorção e membranas não são consideradas para a captura na oxi-combustão em estudos como Granados *et al.* (2013), Li *et al.* (2013), Benhelal *et al.*, (2012), Vatopoulos *et al.*,(2012), Liang e Li (2012), Naranjo *et al.* (2011), Bosoaga *et al.* (2009) e Zeman (2009).

3.1.4 *Looping Químico*

Uma das tecnologias mais promissoras para a captura de carbono proveniente de fontes industriais é o *chemical looping* (OZCAN *et al.*, 2013; MARTÍNEZ *et al.*, 2011; BOSOAGA *et al.*, 2009). Especialmente os adsorventes baseados em CaO têm atraído

¹⁸ Teoricamente, a oxi-combustão pode ser considerada com a ausência de um FGD, sendo os compostos de enxofre sequestrados em conjunto com o CO₂. Entretanto, ao promover a recirculação do exausto (FGR), a concentração das impurezas no exausto tenderá a aumentar. Por este motivo, convém manter o sistema de FGD (ROCHEDO, 2011).

maior atenção devido a sua alta capacidade de adsorção, baixo custo e ampla disponibilidade (LI *et al.*, 2013). O processo de *calcium looping* (CL) ocorre entre dois leitos fluidizados circulantes (CFB¹⁹) operando a pressão atmosférica (LI *et al.*, 2013; MARTÍNEZ *et al.*, 2011) e garante baixa penalidade energética, reduzida corrosão e emissão de SOx.

Dean *et al.* (2011) listam outras vantagens como o uso do CaO, adsorvente do CO₂: já é um produto chave da indústria (LI *et al.*, 2013); emissões do dióxido de carbono podem ser reduzidas com pequena modificação na planta de cimento (ROMANO *et al.*, 2013); utilização do CFB, que é uma tecnologia bem estabelecida; processo que utiliza altas temperaturas, logo o excesso de calor é recuperado para prover energia adicional para o ciclo a vapor, reduzindo a penalidade energética; afinidade dos materiais ao SO₂, o que promove uma dessulfurização parcial do gás de combustão e, finalmente, os resíduos do processo podem ser reutilizados na indústria cimenteira. A figura 16 ilustra o esquema de uma planta de cimento com esta tecnologia.

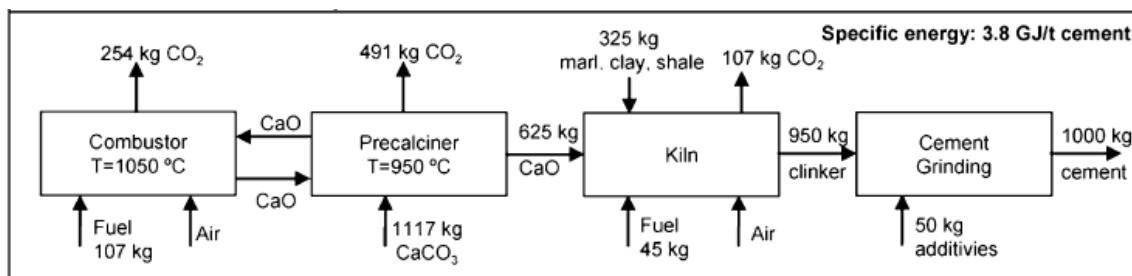


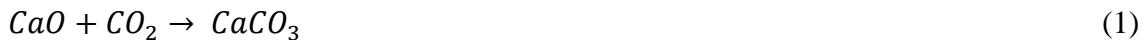
Figura 16: Esquema de uma planta de cimento com *chemical looping*.

Fonte: Dean *et al.* (2011).

Em um reator, a carbonatação do CaO ocorre e o CO₂ é capturado no CFB operando entre 600 a 700°C (ROMANO *et al.*, 2013; RIDHA *et al.*, 2011; MARTINEZ *et al.*, 2011). A corrente sólida (CaCO₃ formado e CaO não reagido) vai para o calcinador, onde o CaCO₃ é decomposto em CaO a temperaturas de 900°C, que então é reciclado no reator de carbonatação, e em corrente concentrada de CO₂ (LI *et al.*, 2013; VATOPOULOS *et al.* 2012; RIDHA *et al.*, 2011; BOSOAGA *et al.*, 2009). A fim de alcançar a composição de CO₂ para armazenamento (maior que 95%), o calcinador opera com oxigênio puro. Assim instalações de CL sempre requerem a integração com uma fonte de O₂ puro (VATOPOULOS *et al.* 2012).

¹⁹ Circulating Fluidized Bed.

A reação de carbonatação e calcinação estão descritas nas equações 1 e 2, respectivamente.



Uma importante questão na integração do CL a uma planta de cimento é a seleção da corrente de alimentação para o processo de CL (OZCAN *et al.*, 2013). Como os gases de exaustão do pré-calcinador fluem em sentido contrário ao fluxo de sólido, para recuperação de calor, sua temperatura e fração molar do CO₂ varia durante o processo (OZCAN *et al.*, 2013). Assim a corrente ótima dos gases de exaustão deve ser selecionada tendo em conta as condições de operação da unidade de captura, facilidade de integração de calor e pressão parcial do CO₂ (OZCAN *et al.*, 2013).

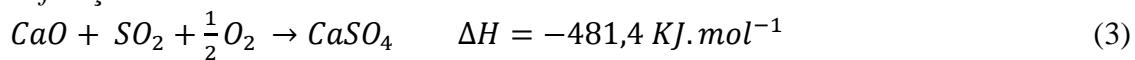
Para uma planta de cimento, o óxido de cálcio pode ser reutilizado como alimentação para a planta de cimento após a captura, substituindo o calcário, o que adiciona valor para o material purgado e aumenta a economia do *calcium looping* (ROMANO *et al.*, 2013; DEAN *et al.*, 2013; DEAN *et al.*, 2011), reduzindo as emissões diretas de CO₂ devido à calcinação do CaCO₃, responsável por aproximadamente 50% do total das emissões de CO₂ no processo de produção de cimento (ROMANO *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2013). Entretanto, a reatividade do CaO usado reduz-se em função do número de ciclos, o que torna necessária a substituição contínua do CaO não reativo por novo CaO, para manter uma aceitável eficiência de captura de CO₂ (LI *et al.*, 2013; VATOPOULOS *et al.* 2012). A corrente de purga contém principalmente CaO, SiO₂ e CaCO₃ e pode ser alimentada no forno de cimento adjacente (VATOPOULOS *et al.* 2012).

Os resíduos do CL conterão altos teores de cinzas introduzidas pelo combustível, devido às repetições do ciclo de calcinação. Isto aumenta a concentração de trações de certos elementos como arsênio (Ar), boro (B), bário (Ba), cádmio (Cd), entre outros, que impactam na formação de alita, fase do cimento responsável pelo desenvolvimento da resistência inicial (ROMANO *et al.*, 2013).

A combustão do coque de petróleo, combustível comumente utilizado na produção de cimento, produz SO₂, que reage com CaO formando sulfato de cálcio (CaSO₄)

(VATOPOULOS *et al.* 2012). Segundo Ridha *et al.* (2011) e Dean *et al.* (2011), a reação do SO₂ com CaO pode ocorrer de duas maneiras:

Sulfatação indireta:



Sulfatação direta:



O sulfato de cálcio produzido é termodinamicamente estável nas temperaturas apropriadas para a regeneração do adsorvente (900 a 950°C) (ACHAR FONTE). Com isso, uma quantidade de CaO é perdida, formando CaSO₄ em cada ciclo, além da superfície do óxido de cálcio ser coberta por uma camada do sulfato de cálcio, obstruindo a carbonatação durante os ciclos de captura de CO₂ (RIDHA *et al.*, 2011). Ainda segundo Ridha et al. (2011), a presença de SO₂ nos gases de combustão reduz a tendência do adsorvente para a captura do CO₂ e baixas temperaturas favorecem a carbonatação em relação a sulfatação.

3.1.5 Custos

A tabela 4 apresenta os custos com a captura de todas as rotas consideradas neste estudo de acordo com diferentes literaturas. Os custos estão atualizados para o ano-base de 2010. Contudo, deve-se notar a sua grande variação, mesmo para processos semelhantes, o que indica não apenas incertezas tecnológicas, mas também diferentes metodologias de estimativa dos custos, incluindo a definição ou não da central de cogeração como parte integrante do sistema de captura (para o qual a cogeração fornece calor e eletricidade).

Tabela 4: Parâmetros e custos de diversas opções de captura de CO₂ no cimento encontradas na literatura técnico-científica.

Rota	Det.	Tx cap	Retrofit	Penal. Energ. (kJ/kg CO ₂)	CO ₂ evit. (tCO ₂ /t clinquer)	Custo (US\$/tCO ₂ evitado)	Referência
PCC	MEA+ CHP	85%	sim	4705 ²⁰	0,80	- ²¹	Vatopoulos <i>et al.</i> , 2012
	MEA+ CHP	85%	sim	4005 ²²	0,79	70,00	Liang e Li, 2012
	MEA+ CHP	90%	sim	4400	0,75	80,40	Ho <i>et al.</i> , 2011
	MEA+ CHP	-	sim	-	0,59	146,76 ²³	Barker <i>et al.</i> , 2009
	Memb.	90%	sim	1250	-	74,00	Scholes <i>et al.</i> , 2014
	Memb.	90%	sim	1350	-	98,00	Scholes <i>et al.</i> , 2014
	Memb.	90%	sim	1300	-	96,00	Scholes <i>et al.</i> , 2014
OCC	-	-	-	906	0,62	60,00	IEA/GHG, 2008
	-	-	-	931	0,66	-	Vatopoulos <i>et al.</i> , 2012
	-	-	-	-	0,49	54,94	Barker <i>et al.</i> , 2009
CL	-	85%	não	-	-	32,30	Romano <i>et al.</i> , 2013
	-	58%	não	-	0,42	19,00	Rodriguez <i>et al.</i> , 2008
	-	60%	não	1951 ²⁴	0,41	19,00	Dean <i>et al.</i> , 2011
	-	100%	não	2831	0,79	-	Vatopoulos <i>et al.</i> , 2012

Fonte: Elaboração própria.

3.2 Captura de Carbono no Setor de Siderurgia

A seguir serão avaliados os tipos de processos de produção de aço e suas respectivas possibilidades de implementação de captura de carbono. Apesar de alguns processos como *smelting reduction*, COREX, FINEX e HIsarna ainda não serem aplicados no Brasil, eles serão brevemente discutidos, tendo em vista sua possível aplicação no futuro.

²⁰ Inclui a penalidade relativa ao gasto energético no FGD, *scrubber*, compressão e purificação.

²¹ Informação não disponível.

²² Inclui a penalidade relativa apenas à cogeração.

²³ O valor aqui é mais alto do que nos outros estudos, pois deve incluir o investimento na cogeração necessária para prover as utilidades da planta de captura e a planta de cimento.

²⁴ A penalidade relativa ao CL se refere ao aumento do consumo específico relativo ao combustível.

3.2.1 Alto-forno convencional

Esta rota baseada no BF²⁵-OBF²⁶ é a rota convencional para produção de aço, representando 70% de sua produção mundial em 2010 (IEA, 2012). Neste processo, as emissões do alto-forno propriamente dito representam 69% das emissões totais (ORTH *et al.*, 2006) e a captura pode ser aplicada sem a necessidade de modificações do forno, possibilitando o *retrofitting*.

A corrente do BF tem normalmente uma concentração de CO₂ entre 17 a 25 %v/v, CO entre 20 e 28% v/v, H₂ entre 1 e 5% v/v, N₂ entre 50 e 55% v/v (KURAMOCHI *et al.*, 2012). Para a captura, pode ser aplicada absorção física, química, adsorção física (PSA²⁷ ou VPSA²⁸) ou destilação criogênica (BIRAT, 2010). Apesar de PSA e VPSA necessitarem de menos energia (ver tabela 5), estas produzem gases com concentração de CO₂ de 80 e 88%, respectivamente, demandando um tratamento adicional para remover impurezas, o que aumenta o uso da energia e custos (UNIDO, 2010).

Tabela 5: Comparação entre as tecnologias maduras de captura de CO₂ na indústria siderúrgica.

Consumo de Energia	PSA	VPSA	VPSA + Compressão + flash criogênico	Aminas + Compressão	PSA+ Destilação Criog.+ Compressão
Captura (KWh/tCO₂)	100	105	160	55	195
Compressão (KWh/tCO₂)	-	-	132	115	115
Vapor (GJ/tCO₂)	0	0	0	3,2	0
Total (GJ/tCO₂)	0,36	0,38	1,05	3,81	1,12

Fonte: Birat (2010).

Segundo Kuramochi *et al.* (2012), após a remoção de impurezas, os gases do alto-forno fluem através de turbinas para recuperar energia mecânica na turbina de topo antes de serem usados como combustível. O CO₂ neste caso pode ser capturado diretamente do gás de alto-forno por absorção química, o que resulta numa captura menor que 50%, ou após a conversão do CO a CO₂ por combustão ou reação de *shift*²⁹, o que leva a maiores

²⁵ Blast Furnace.

²⁶ Basic Oxygen Furnace.

²⁷ Pressure Swing Adsorption.

²⁸ Vacuum Pressure Swing Adsorption.

²⁹ A reação de *shift* consiste em reagir CO com vapor d'água, formando CO₂ e hidrogênio.

taxas de captura e diminui a penalidade energética (HO *et al.*, 2011). O fluxograma proposto por Kuramochi *et al.* (2012) pode ser visto na figura 17.

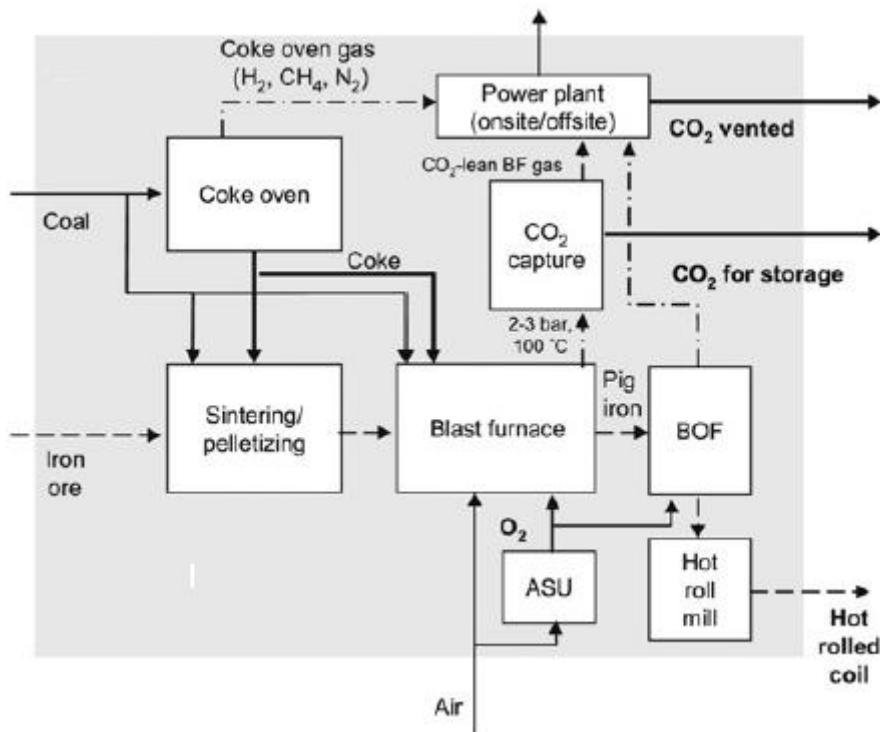


Figura 17: Fluxograma da captura aplicada ao alto-forno convencional

Fonte: Kuramochi *et al.* (2012)

Ho *et al.* (2011) analisam o processo da reação de *shift* na corrente seguida por uma absorção física usando Selexol. A conversão do CO é considerada usando 50% de excesso de água. Assim como em Gielen (2003), o H₂ é usado para gerar eletricidade. Assumiu-se que a eletricidade gerada pelo H₂ compensa 0,28 GJ/tCO₂ capturado³⁰. O custo de capital para a turbina a hidrogênio foi estimado entre US\$170/kW e US\$225/kW.

Arasto *et al.* (2013) também analisam a viabilidade técnica e econômica de aplicar captura de carbono em uma usina siderúrgica integrada baseada em processo de alto-forno. Com a pós-combustão, o CO₂ é capturado a partir do alto-forno e do forno de

³⁰ A eletricidade produzida reduz a penalidade energética em 0,28 GJ/tCO₂.

pré-aquecimento³¹. Esses processos representam 60% das emissões da usina. A vazão da corrente de CO₂ decorrente dos gases do alto-forno e do forno de pré-aquecimento é de 103 kg/s e uma taxa de 90% de captura foi considerada.

O modelo proposto por Arasto *et al.* (2013) considerou três solventes para a absorção química: MEA 30% v/v, AAS³² da Siemens, e um solvente hipotético que seria capaz de regenerar a uma temperatura significativamente menor do que o MEA 30% v/v. O primeiro solvente foi escolhido como *baseline* para permitir uma comparação do resultado com os outros estudos realizados. Também foi considerado como uma implementação de curto prazo. Já o segundo foi considerado para representar um solvente avançado, com uma baixa energia de regeneração e com propriedades avançadas se comparada ao MEA 30% v/v. E o último é o resultado do desenvolvimento de um solvente com o objetivo de reduzir ainda mais a temperatura de regeneração³³. As propriedades do solvente foram estimadas a partir de Zahng *et al.* (2010).

A captura na pós-combustão aplicada ao processo siderúrgico de Arasto *et al.* (2013) pode ser vista na figura 18. Os fornos de pré-aquecimento são abastecidos com gás de alto-forno e uma termelétrica é conectada ao processo. Esta utiliza uma mistura de gases contendo gás de alto-forno, gás de coqueria e gás de conversor. Todos estes gases se originam de fontes fósseis, principalmente carvão. A integração de calor é importante para o processo, pois há grande necessidade de calor na regeneração do solvente. A produção de aço, o consumo de vapor, a quantidade de calor fornecido à planta e à cidade ao redor (Raahe, Finlândia) permanecem constantes quando a captura é aplicada. A eletricidade comprada do grid varia dependendo da produção da termelétrica. O CO₂ é liberado nos gases de combustão da termelétrica e dos fornos de reaquecimento ou é enviado a um armazenamento subterrâneo permanente.

³¹ O calor produzido pela combustão no BF é estocada na câmara do forno de pré-aquecimento, onde ar frio é soprado para produzir ar pré-aquecido para o forno. O forno de pré-aquecimento, ou ventaneiras, funciona como um trocador de calor (ARASTO *et al.*, 2013).

³² Amino acid salt.

³³ Trata-se de um caso ainda inexistente, sendo uma perspectiva de inovação.

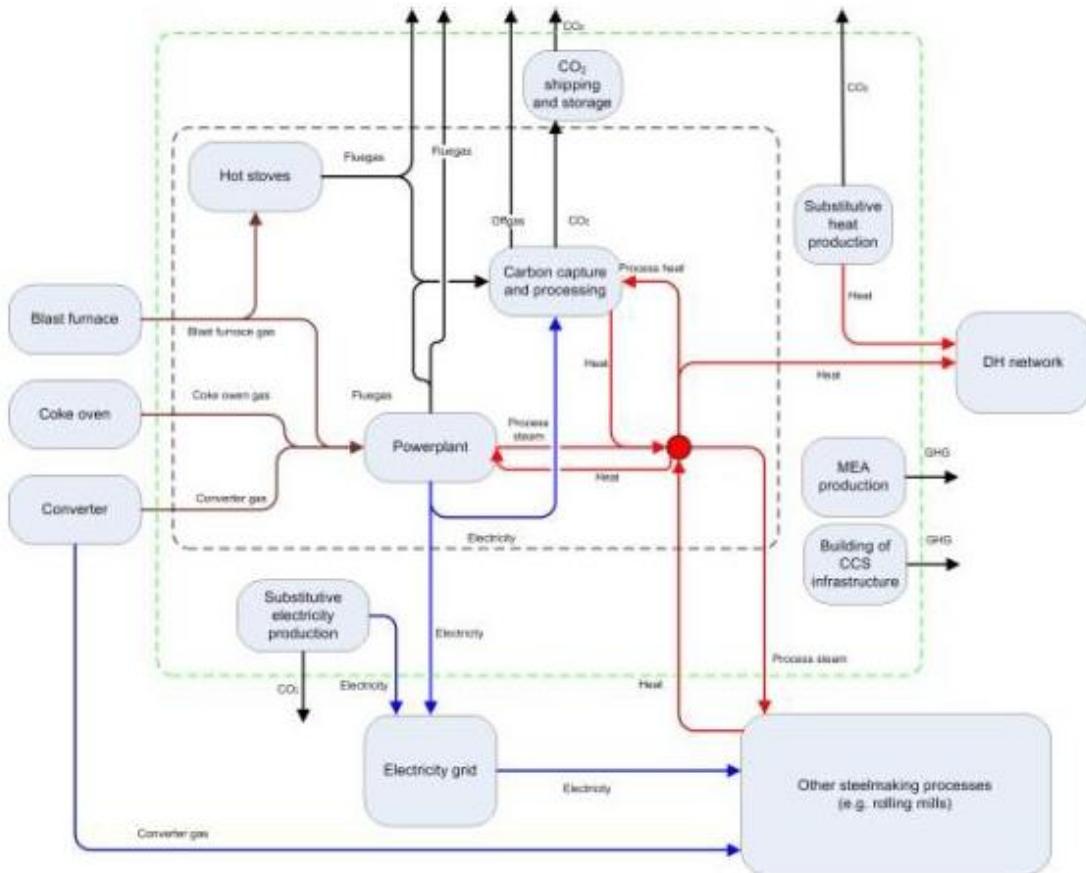


Figura 18: Fluxograma da planta siderúrgica com a aplicação da rota de pós-combustão.

Fonte: Arasto *et al.* (2013)

Rhee *et al.* (2011) analisam a absorção química através da amônia para capturar o CO₂ proveniente do alto-forno. A amônia tem vantagens sobre a MEA como a capacidade de absorção, corrosão, degradação do absorvente, custo e energia consumida durante a regeneração, mas também apresenta o risco de vazamento (NH₃ *slip*). Suas características podem ser vistas na tabela 6. Neste estudo, foi utilizada uma planta piloto no POSCO (*Pohang Iron and Steel Company*), localizada na Coreia do Sul, onde a concentração de amônia variou entre 400 a 700 kg/h e entre 5 a 9% (base mássica), respectivamente. A vazão do gás de alimentação (gás do alto-forno) foi fixada em 50 Nm³/h. Neste experimento obteve-se uma taxa de captura de 90%.

Tabela 6: Comparação da captura baseada em amina e amônia¹.

Características	Aminas	Amônia
Absorção CO₂	1	~2,4
Energia Renegeração	1	~0,3
Custo	1	~0,17
Perdas do absorvente	1	~2,5
Corrosão	Alta	Pequena
Influência impurezas	<ul style="list-style-type: none"> -Formação de sal estável -Regeneração de sal estável pelo <i>reclaimer</i> -Absorção a pressão ambiente 	<ul style="list-style-type: none"> -Possibilidade de utilização como fertilizante de sulfato de amônio -Absorção a pressão ambiente
Condições operação	<ul style="list-style-type: none"> -Absorção: ~50°C -Regeneração: 110~130°C -Necessita de agente anti-corrosivo 	<ul style="list-style-type: none"> -Absorção: ~40°C -Regeneração: 80~90°C -Formação de sal durante operação
Técnicas	<ul style="list-style-type: none"> -Alta energia de regeneração -Formação de sal durante operação -Degradação térmica 	<ul style="list-style-type: none"> -Alta volatilidade -Utilização de energia residual
P&D status	Comercialização	P&D, planta piloto.

(1) Os números estão normalizados pela amina.

Fonte: Rhee *et al.* (2011)

Wiley *et al.* (2011) analisam a viabilidade de implementação da absorção química com MEA, assumindo uma taxa de captura de 85% e uma compressão de CO₂ de 100 bar, em uma usina integrada convencional com alto-forno e uma usina com arco elétrico. Os cálculos foram obtidos a partir de um modelo técnico-econômico desenvolvido pela *University of New South Wales*. Assumiu-se que a energia requerida para a captura (vapor para a regeneração do solvente e eletricidade para compressão e bombeamento) é fornecida por uma unidade de cogeração a gás natural. O preço da energia foi considerado de A\$³⁴100/MWh e o custo do gás natural assumido foi de A\$3,5/GJ. A captura foi aplicada na termelétrica, coqueria, fornos e na fase de sinterização para a usina integrada e no forno de arco elétrico para a EAF, que representam as fontes com melhor potencial para aplicar a captura, já que o custo depende da quantidade de CO₂ evitada, que resulta do volume e concentração de cada corrente de emissão. A tabela 7 apresenta as emissões, vazão, pressão, temperatura e composição de cada fonte.

³⁴ Dólar australiano.

Tabela 7: Características das fontes de emissão de CO₂ de uma planta integrada e uma EAF.

	Usina Integrada				EAF	
	UTE	Coqueria	BF	Sinterização	BFG	EAF off gas
Emissão CO₂ (Mtpa)	3,69	1,73	1,94	1,67	2,61	0,11
Vazão (Nm³/s)	400	132	14	337	240	6
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Temperatura (°C)	300	100	300	100	373	300
N₂ (%v/v)	68	67	68	70	50	56
H₂O (%v/v)	8	5	10	21	5	1
CO₂ (%v/v)	23	27	21	8	-	40
O₂ (%v/v)	1	1	1	-	22	3
CO (%v/v)	-	-	-	1	20	-
H₂ (%v/v)	-	-	-	-	5	-

Fonte: Elaboração própria a partir de Wiley *et al.* (2011).

Ainda segundo Wiley *et al.* (2011), a fonte de emissões com o melhor potencial para a captura é a termelétrica, com o custo de A\$77/tCO₂ evitado, que poderia capturar de 36 a 40% das emissões totais de uma planta integrada convencional. O custo para a captura na coqueria foi estimado em A\$84/tCO₂ evitado, este alto custo se justifica pelos pequenos volumes de gás quando comparado com a termelétrica, o que reduz a quantidade de CO₂ evitado. Para o alto-forno, responsável por 60% do CO₂ emitido, foi estimado um custo de A\$71/tCO₂ evitado e para a captura na sinterização foi estimado um custo de A\$100/tCO₂ evitado. Já para a aplicação no forno de arco elétrico o custo foi de A\$250/tCO₂ evitado, sendo desconsiderada como opção viável. Para mais detalhes ver seção 6.2.5.

3.2.2 Top Gas Recycling Blast Furnace (TGRBF)

Este tipo de processo pode ser acoplado ao alto-forno (BF) convencional, utilizando ar para a queima, pelo *oxygen blast furnace* (OBF ou TGRBF), que utiliza oxigênio para a queima, o que faz com que o gás de topo se concentre mais em CO₂, permitindo uma captura mais eficiente (HOOEY *et al.*, 2013; YANMAZ, 2012). A seguir, há o *stripping* do CO₂ do gás de topo, resultando em uma corrente rica de CO (redutor), que pode ser reinjetada no BF, reduzindo seu consumo de coque em até 30% (HOOEY *et al.*, 2013; KURAMOCHI, 2011). Esta tecnologia pode ser implementada em alto-fornos

convencionais, apesar de impactar em grandes mudanças ao forno, isto é, permite o *retrofitting* (KURAMOCHI, 2011).

Esta tecnologia tem sido estudada para comercialização no programa ULCOS (*European Ultra Low CO₂ Steelmaking*) e já foi testada experimentalmente no alto-forno experimental (EBF³⁵) em Luleå, Suécia. O EBF foi modificado e uma planta de separação de gás baseada na tecnologia VPSA foi construída próximo ao EBF (EUROPEAN COMISSION, 2014). Os testes indicaram que é possível uma economia de CO₂ de 24% e, com a aplicação da captura, é possível capturar 60% das emissões (EUROPEAN COMISSION, 2014).

TGRBF visa reduzir significativamente as emissões de CO₂ e reduzir o consumo de coque, já que o CO e H₂, agentes redutores do gás de topo, são reciclados e reinjetados no BF após a remoção do CO₂, o que reduz a demanda por energia e redutores no BF (EUROPEAN COMISSION, 2014; HOOEY *et al.*, 2013). O gás de topo contém pouco nitrogênio (a queima é feita com oxigênio ao invés de ar), CO (40 a 50% v/v) e CO₂ (35% v/v), permitindo sua utilização como agente redutor após a captura do CO₂ (HOOEY *et al.*, 2013).

Hooey *et al.* (2013) fazem as seguintes proposições para a avaliação do novo cenário:

- Absorção química usando MDEA (40% v/v)/piperazina (10% v/v);
- Termelétrica de ciclo a vapor é substituída por uma termelétrica em ciclo combinado, que utiliza gases de processo e gás natural para produção de vapor;
- Produção de oxigênio com alta pureza para os conversores a oxigênio (*basic oxygen furnace*, BOF) e de baixa pureza para o TGRBF;
- Coqueria redimensionada para equilibrar a demanda.

Esta tecnologia foi projetada para reduzir o uso do carbono pelo reciclo do CO para o BF, para ser usado como redutor, ao invés de exportá-lo como combustível. Para isso, o CO₂ é removido do gás de topo, e este é reinjetado no BF junto com oxigênio. A quantidade de energia demandada para a captura é de 2,35 GJ/tCO₂ para o vapor e de 166 kWh/tCO₂ para a eletricidade. O fluxograma proposto por Hooey *et al.* (2013) pode ser visto na figura 19.

³⁵ *Experimental Blast Furnace.*

A tabela 8 mostra as emissões de CO₂ no cenário de referência e no cenário com a captura usando MDEZ/piperazina.

Tabela 8: Emissões de CO₂ antes e após a captura.

Fonte	Referência (kg/t HRC ³⁶)	Captura kg/t HRC)
Sinterização	289	266
Coqueria	194	125
Planta de cal	72	71
BF ventaneiras	415	443
BF-BFG	20	0
Desulfurização	8	9
BOF	51	51
Forno de reaquecimento	58	58
UTE	982	211
Caldeira a vapor	-	280
Fundição	1	1
Auxiliar	4	4
CO ₂ capturado	-	860
CO ₂ produzido	2094	1979
CO ₂ emitido	2094	1119
CO ₂ evitado	0	975

Fonte: Elaboração própria a partir de Hooey *et al.* (2013)

Os resultados de Hooey *et al.* (2013) indicam que é possível evitar 50% da emissão de CO₂ a partir da tecnologia apresentada, com custos de 46 US\$/t CO₂ evitado. Este valor mostra-se otimista, visto que esta é uma tecnologia ainda em fase experimental e o estudo EUROPEAN COMISSION (2014) ainda não apresenta valores de custos. Contudo, este custo é sensível aos preços do gás natural, carvão, custo de investimento e taxa de desconto. Fixando uma taxa de desconto de 10 a.a.% e ajustando para +/- 50% a diferença do investimento de capital e preços do gás natural e carvão, o custo do CO₂ evitado fica na faixa entre 14 e 99 US\$/ tCO₂.

³⁶ Hot-rolled coil (bobinas laminadas a quente).

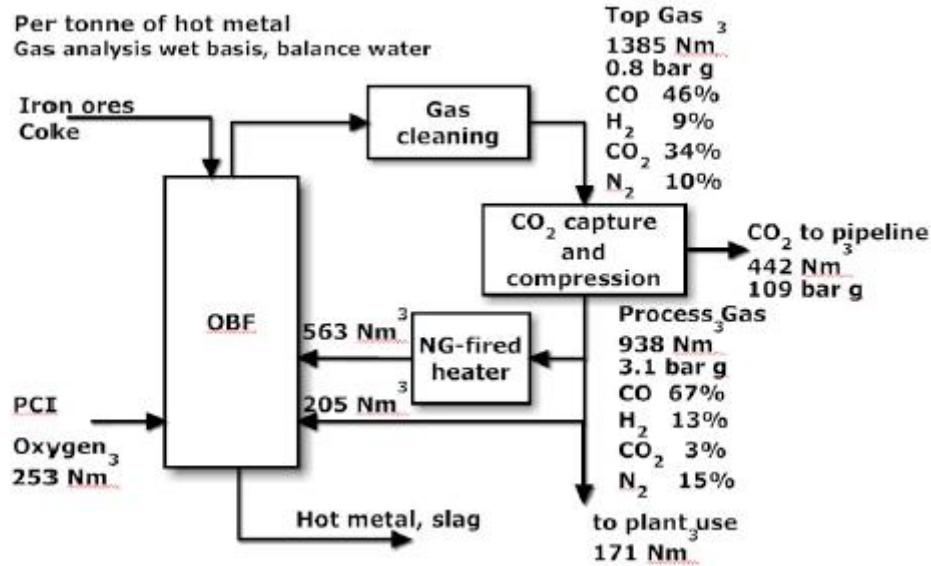


Figura 19: Fluxograma do TGRBF

Fonte: Hooey *et al.* (2013).

Para esta tecnologia, a captura de CO₂ pode ser feita por MEA ou VPSA, e uma planta piloto para cada captura foi testada (KURAMOCHI *et al.*, 2011). Os resultados destas plantas pilotos indicam que as emissões foram reduzidas em 76%, comparadas com o BF convencional. Contudo, na prática, a redução das emissões será menor, pois a exportação do gás do BF precisa ser compensada e grande quantidade de eletricidade é necessária para produzir oxigênio de alta pureza (KURAMOCHI *et al.*, 2011).

3.2.3 Smelting Reduction

Este processo consiste da redução do minério de ferro sem a necessidade do coque. O óxido de ferro é reduzido no estado líquido, o que torna a reação mais rápida (YANMAZ *et al.*, 2012). A captura de CO₂ aplicada a este processo é considerada mais custo-efetiva do que à aplicada ao alto-forno devido à sua maior concentração de CO₂ (25 a 35% v/v). A remoção do CO₂ pode ser feita a partir do processo COREX ou FINEX. O COREX emprega duas unidades: na primeira o minério de ferro é aquecido e reduzido pelos gases que saem da segunda unidade, que é um *smelter*, alimentado com carvão e oxigênio. O minério parcialmente reduzido é então fundido no *smelter* e o ferro líquido é produzido. O produto do *smelting reduction* é similar ao ferro-gusa, que deve

ser refinado em outro reator para se obter o aço (LIU e GALLAGHER, 2010). O processo FINEX é similar ao COREX, com a diferença de que o primeiro permite o uso do minério de ferro na forma de sínter.

Ho *et al.* (2011) analisam a captura no processo COREX, por absorção física usando Selexol, precedida da reação de *shift*. As características da captura são as mesmas aplicadas ao processo BF, porém a conversão de CO a CO₂ para o COREX apresenta mais vantagem do que para o BF devido à maior concentração inicial de CO nos gases de combustão do COREX. Este fato reduz o tamanho do reator *shift* e gera mais CO₂ por unidade de gás alimentada, logo sua quantidade evitada é também maior.

A captura de CO₂ a partir do processo de *smelting reduction* já está em operação em escala comercial na siderurgia de Saldanha, na África do Sul (KURAMOCHI *et al.*, 2011). O CO₂ é capturado por VPSA depois de ser usado como gás redutor para a produção de DRI. Quando o gás do COREX é usado para geração elétrica, Lampere *et al.* (2010) sugerem que a penalidade energética para a captura usando absorção física é marginal, pois o gás já deve ser comprimido para a combustão na termelétrica.

Kuramochi *et al.* (2012) sugerem um fluxograma para o processo COREX na figura 20.

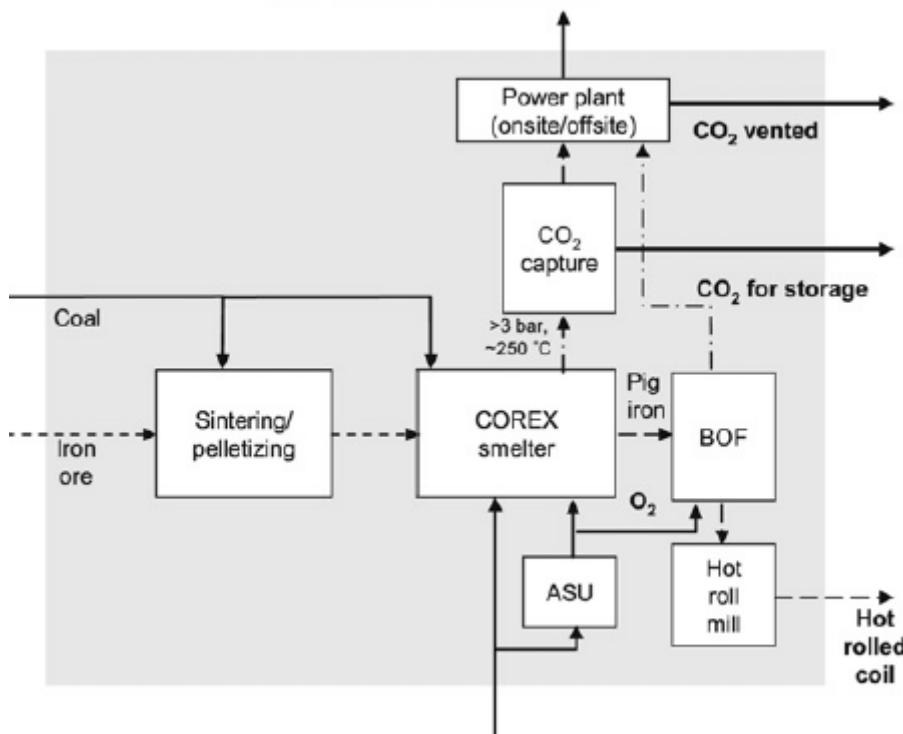


Figura 20: Fluxograma da captura aplicada à tecnologia COREX.

Fonte: Kuramochi *et al.* (2012)

3.2.4 Direct Reduced Iron (DRI)

Este processo consiste na conversão no minério de ferro a aço com o uso de um gás redutor, usualmente o gás natural é utilizado, resultando em H₂, CO e CO₂ (YANMAZ, 2012; UNIDO, 2010). A captura de CO₂ já é aplicada no processo DRI com o objetivo de melhorar a qualidade do gás de combustão, no entanto o CO₂ capturado é normalmente ventilado (KURAMOCHI, 2012; UNIDO, 2010). Para países com oferta de gás limitada, o carvão é utilizado para produzir gases redutores (YANMAZ, 2012; UNIDO, 2010).

O fluxograma da captura aplicada ao processo DRI foi sugerido está representando na figura 21.

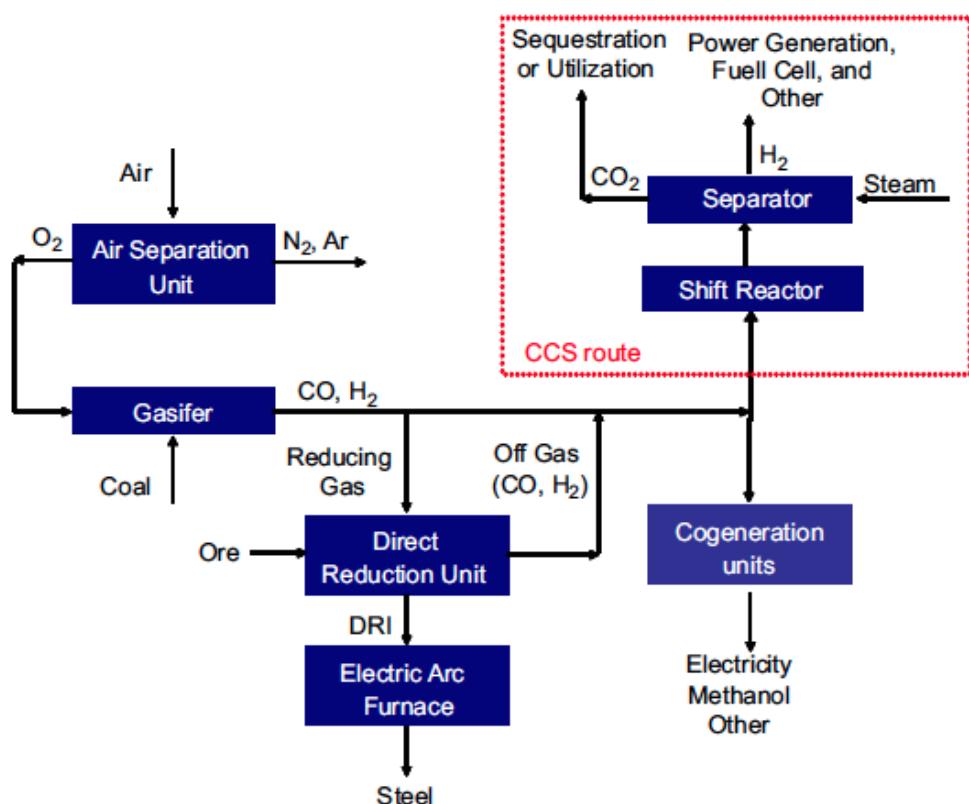


Fig. 15. Schematic view of P-DR.

Figura 21: Fluxograma do processo DRI.

Fonte: Elaboração própria a partir de Liu e Gallagher (2010).

3.2.5 Processo HIsarna

Este processo é um tipo de *smelting reduction* que usa oxigênio puro e gera *off gases* praticamente prontos para estocagem. É uma combinação de um ciclone e um *smelter* denominado HIsarna (IEA, 2011; UNIDO, 2010). A captura aplicada a este processo pode ser PSA ou VPSA e permite a remoção de aproximadamente 80% do CO₂ oriundo da produção do aço líquido (IEA, 2011; UNIDO, 2010). Este processo não necessita da produção de ferro-gusa no BF antes da produção do aço, o que já reduz a emissão de CO₂ em 20%, mesmo sem a aplicação de captura. Uma planta piloto está sendo construída na Holanda e é esperado que a taxa de captura seja de 95% (KURAMOCHI, 2011).

A figura 22 apresenta o fluxograma da captura aplicada ao processo HIsarna.

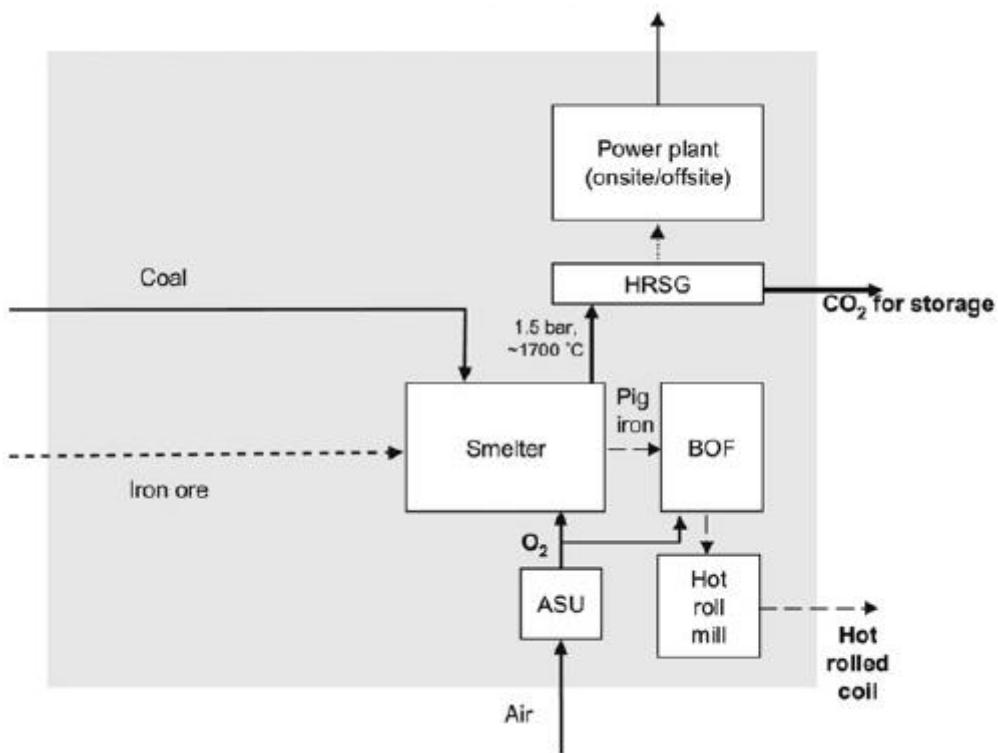


Figura 22: Fluxograma da captura aplicada à tecnologia *advanced smelting reduction*.

Fonte: Elaboração própria a partir de Kuramochi *et al.* (2012)

3.2.6 Custos da Captura na Siderurgia

A tabela 9 apresenta os custos da captura para processos de produção de aço, de acordo com diferentes autores. Todos os custos estão ajustados para o ano-base de 2010³⁷.

Tabela 9: Parâmetros e custos de diversas opções de captura de CO₂ em plantas siderúrgicas

Rota	Detalhes	Tx. capt.	PE ⁽¹⁾ (kJ/kgCO ₂)	Emissões		CO ₂ evitado (Mt/ano)	Custo (US\$/tCO ₂ evitado)	Referência
				CO ₂ s/captur a (Mt/ano)	CO ₂ capt. (Mt/ano)			
BF	MEA	90%	-	4	2,00	-	74 - 123	Arasto <i>et al.</i> (2013)
BF	OBF+VP SA	90%	-	4	1,40	-	74 - 123	Arasto <i>et al.</i> (2013)
BF	MEA	90%	1506	3,05	2,75	1,96	68,00	Ho <i>et al.</i> (2011)
COR EX	MEA	90%	1406	2,20	2,00	5,57	52,00	Ho <i>et al.</i> (2011)
BF	Shift + Selexol	90%	1080	6,26	5,65	9,87	60,00	Ho <i>et al.</i> (2011)
COR EX	Shift + Selexol	90%	550	11,01	9,91	-	32,00	Ho <i>et al.</i> (2011)
BF	MDEA/M EA	90%	1150	-	2,80	-	35,00	Farla <i>et al.</i> (1995)
COR EX	Membrana	90%	590	-	-	-	18,00	Gielen (2003)
BF	MDEAZ/Pz	-	-	-	-	0,10	56,00 ⁽²⁾	Hooey <i>et al.</i> (2013)
EAF	MEA	85%	-	0,50	-	-	250,00	Wiley <i>et al.</i> (2011)

⁽¹⁾ Penalidade Energética.

⁽²⁾ Valor otimista, já que a tecnologia TGRBF ainda está em fase experimental e o estudo EUROPEAN COMISSIONS (2014) não apresenta custos de abatimento.

Fonte: Elaboração própria.

³⁷ Os custos foram ajustados de acordo com a taxa de inflação (ou deflação) para o ano de 2010 de acordo do IPEADATA.

3.3 Captura de Carbono na Produção de Amônia

Aproximadamente 10% da produção de amônia são destinados à produção de aminas e outros compostos orgânicos, como fluidos refrigerantes, e na produção de ureia grau técnico, utilizada como insumo químico em outros processos produtivos (MCTI, 2010).

Como subproduto da fabricação de amônia, é gerado CO₂, que é removido através de torres de absorção (empregando carbonato de potássio ou dietanolamina de metila) e o gás efluente, depois de purificado, é comprimido e enviado para um reator de conversão de amônia, na presença de um catalisador à base de óxido de ferro. O efluente do reator é então refrigerado para a condensação da amônia, obtida na forma anidra (TOLMASQUIM *et al.*, 2003).

De 50 a 60% do consumo de gás natural neste processo é na forma de matéria-prima para a produção de hidrogênio, o restante é consumido como combustível no reformador primário e no pré-aquecimento do metano. É gerado vapor a 315,6°C na caldeira de recuperação e a 204,4 °C no conversor de amônia. Eletricidade é consumida na coluna de absorção de CO₂, nos compressores de ar e de metano, no conversor de amônia e no resfriador da amônia. O consumo energético específico é maior quando se utilizam resíduos de hidrocarbonetos, ao invés de gás natural (TOLMASQUIM *et al.*, 2003).

Apesar de o CO₂ já ser capturado na produção de amônia, ele é utilizado em outros processos e não para armazenamento (IPCC, 2005). A produção de ureia a partir de amônia é uma eficiente opção para capturar CO₂, no entanto a emissão deste GEE é apenas realocada da planta de amônia para a agricultura (STRAIT e NAGVEKAR, 2010). Se o CO₂ da planta de amônia for capturado e armazenado, o *stripper* é um local conveniente para coletar este gás. Isto já é feito, sendo o CO₂ comprimido a 2000 psig e enviado para a planta de ureia. Para o CCS, o mesmo sistema será utilizado para secar e comprimir o CO₂, em uma corrente quase pura, a um baixo custo, inferior a US\$ 5/t CO₂ evitado, e enviá-lo para um duto (FARLA *et al.*, 1995). A partir daí, ele pode ser usado para EOR ³⁸ ou ser armazenado em formações geológicas (STRAIT e NAGVEKAR, 2010). Para a primeira opção, a planta *Enid Fertilizer* em Oklahoma,

³⁸ Enhanced Oil Recovery, tradução em inglês para Recuperação Avançada de Petróleo.

EUA, já capturou, em 2003, cerca de 600 mil toneladas de CO₂ para utilização em EOR (UNIDO, 2010).

Segundo Farla *et al.* (1995), 1,2 toneladas de CO₂ é recuperado na produção de uma tonelada de amônia. Parte do CO₂ recuperado é utilizada e o resto é ventado para a atmosfera. Aproximadamente 750 kg de CO₂ é utilizado para a produção de uma tonelada de ureia. Para UNIDO (2010), a indústria de amônia já utiliza aproximadamente 36% de CO₂ removido do gás de síntese para a etapa de limpeza do gás. Deste, cerca de 33% é utilizado para a produção de ureia e 2,2% é vendido para outros usos. Um estudo realizado pela *International Fertiliser Industry Association* comparou a eficiência energética de plantas construídas nas últimas quatro décadas. As emissões variaram entre 1,5 e 3,1 toneladas de CO₂ por tonelada de amônia produzida. Deste, 0,88 toneladas de CO₂ são requeridas para produzir uma tonelada de ureia (IEA, 2008).

3.3.1 Custos da Captura na Produção de Amônia

Farla *et al.* (1995) estimam o custo para a compressão do CO₂ recuperado na produção de amônia para uma planta com capacidade de 700 kt/ano. O custo para compressão e desidratação é de US\$ 8/ t de CO₂ evitado. Os custos podem ser vistos na tabela 10.

Tabela 10: Custos da captura de CO₂ na produção de amônia

Capacidade	kt/ano	700
Consumo energético		
Consumo elétrico	MJ/tCO ₂	401
Consumo de vapor	MJ/tCO ₂	8
Investimento	Milhão US\$	10
Custos anuais		
Custo de capital	Milhão US\$	0,7
Custo O&M	Milhão US\$	0,3
Eletricidade	Milhão US\$	3,9
Vapor	Milhão US\$	0
Total custo anual	Milhão US\$	5
Custos específicos		
CO ₂ evitado	ktCO ₂ /ano	650
Custo de abatimento	US\$/tCO ₂ evitado	8

Fonte: Farla *et al.* (1995)

Para Hendriks *et al.* (2004), o custo de abatimento para a captura de CO₂ na produção de amônia é de US\$ 3/ tCO₂ evitado para a corrente pura. Vale ressaltar que o custo da captura de CO₂ dos gases de combustão é significativamente mais alto, já que o gás está diluído em uma corrente de concentração de 8% v/v (HENDRIKS *et al.*, 2004). Este CO₂ pode ser recuperado por absorção química, no entanto deve-se concentrá-lo, o que aumenta os custos (STRAIT e NAGVEKAR, 2010). Por exemplo, ainda de acordo com Hendriks *et al.* (2004), o custo da captura para o CO₂ oriundo dos gases de combustão é de €36/ t CO₂ evitado. A tabela 11 apresenta a concentração das correntes de diferentes processos industriais e respectivos custos, excluindo custo de compressão.

Tabela 11: Concentrações típicas de gases de correntes industriais e respectivos custos de captura.

Planta	Concentração (%v/v)	Custo de captura (€/tCO ₂) ⁽¹⁾
Cimento	15-25	28
Siderurgia	15-20	29
Amônia (exausto)	8	36
Amônia (CO ₂ puro)	Corrente pura	3
Refinarias	3 -18	29-424
Hidrogênio (exausto)	8	36
Hidrogênio (CO ₂ puro)	Corrente pura	3
Petroquímica	8 -13	32-36

⁽¹⁾ Este custo exclui o custo de compressão.

Fonte: Hendriks *et al.* (2004).

Este capítulo apresentou uma revisão de literatura de todas as rotas de captura de carbono aplicáveis aos processos produtivos de cimento, siderurgia e amônia. O capítulo seguinte tem o objetivo de descrever estes mesmos processos no Brasil a fim de avaliar o potencial de aplicação destas mesmas rotas para os processos brasileiros.

4. Descrição de setores industriais brasileiros aptos à captura de carbono

Neste capítulo serão descritos os setores brasileiros de cimento, siderurgia e produção de amônia, ressaltando alguns indicadores importantes e fatos relevantes que se relacionam às modificações no uso da energia e que têm afetado as emissões de CO₂ ao longo das últimas décadas.

Decidiu-se por focar a análise nos setores mais aptos à captura, como cimento, siderurgia e produção de amônia. O setor de refino de petróleo não foi considerado dentro do setor industrial, portanto não foi analisado.

4.1 Cimento

4.1.1 Processo Produtivo do Cimento

O processo produtivo do cimento é uma combinação de exploração e beneficiamento de substâncias minerais não metálicas, sua transformação química em clínquer (produto intermediário do cimento) em um forno a cerca de 1.450°C e posterior moagem e mistura a outros materiais, conforme o tipo de cimento. As matérias-primas para a fabricação do clínquer são basicamente calcário e argila, além de eventuais aditivos como areia, bauxita e minério de ferro (CNI, 2012a). A primeira etapa é a extração das matérias-primas, a seguir há a britagem destas para redução de seu volume e, finalmente, sua moagem e homogeneização, onde estas são misturadas para obter composição nas proporções e volumes exatos. A mistura é então moída, obtendo-se um pó denominado de “farinha” ou “cru” (CNI, 2012a).

A farinha passa pelo pré-aquecedor e pré-calcinador, a uma temperatura aproximada de 800°C, quando se dá o início da calcinação, passando em seguida para o forno rotativo, cuja chama atinge perto de 1.450°C, fundindo-se parcialmente e resultando no clínquer, que é então resfriado e moído junto com gesso e/ou outros aditivos como escória siderúrgica, cinzas volantes, pozolanas e fíler calcário, para formar o cimento Portland (CNI, 2012a). O fluxograma do processo produtivo do cimento por via seca pode ser visto na figura 23.

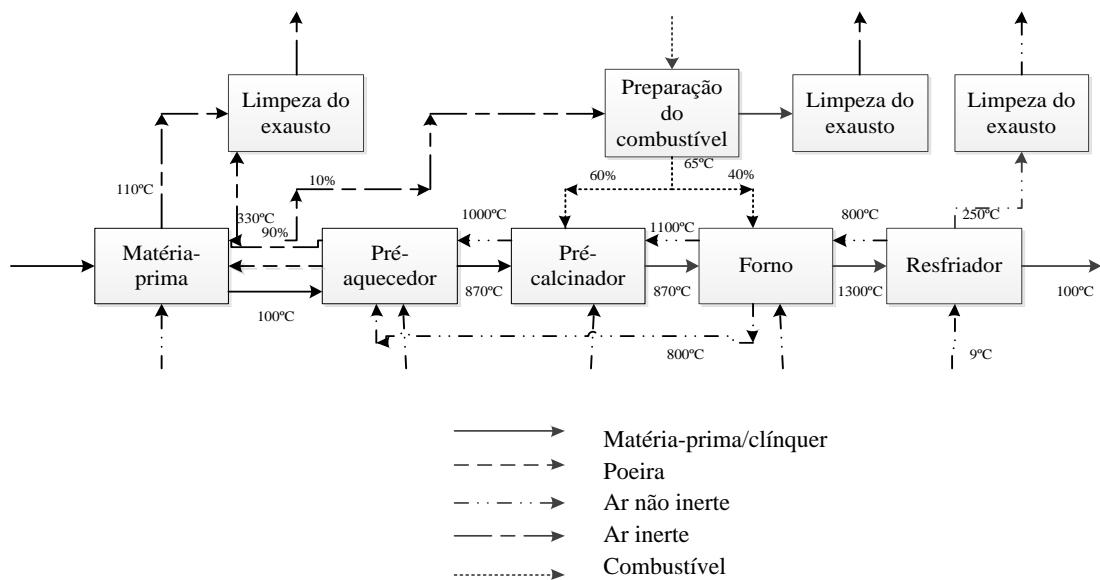


Figura 23: Esquema da produção de uma planta de cimento.

Fonte: Elaboração própria a partir de Barker *et al.* (2009)

O cimento pode ser produzido por processos por via seca ou por via úmida, os quais diferem de acordo com o teor de umidade da mistura que entra no forno. No processo por via seca, a mistura é introduzida no forno em forma de farinha, com baixo teor de umidade, e, no processo por via úmida, a matéria-prima é preparada com água, formando uma lama, a qual é aquecida no forno que produzirá o clínquer. Esta via possui um maior consumo energético, pelo fato de necessitar de mais calor para a evaporação da água. O consumo específico médio de energia térmica no processo via seca é de 3,35 GJ/t clínquer, enquanto no processo via úmida é de 5,02 GJ/t de clínquer (DORILEO *et al.*, 2010). Há derivações dos processos, como a via semiúmida e a semiseca (RATHMANN, 2012). Atualmente, no Brasil, só é empregado o processo via seca (IEA, 2007).

No Brasil são produzidos 8 tipos básicos de cimento, que se diferenciam de acordo com a proporção de clínquer, sulfato de cálcio, material carbonático e aditivos como pozolanas, calcário, escórias. Diferem também em função de propriedades intrínsecas, como cor branca e alta resistência inicial. O cimento Portland é definido pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)³⁹, como “aglomerante hidráulico

³⁹ Segundo ABNT/NBR 11578.

obtido pela moagem do clínquer Portland ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfatos de cálcio”. Os tipos de cimento Portland podem ser vistos na tabela 12.

Tabela 12: Especificações e tipos de cimento Portland no Brasil.

Tipo	Clínquer (%)	Escórias de Alto-forno (%)	Material Pozolânico (%)	Material Carbonático (%)
CP I	CP I	100	-	0
	CP I-S	95 a 99	-	1 a 5
	CP II- E	56 a 94	6 a 34	-
CP II	CP II- Z	76 a 94	-	6 a 14
	CP II- F	90 a 94	-	0 a 10
CP III	CP III	25 a 65	35 a 70	-
CP IV	CP IV	45 a 85	-	15 a 50
CP V	CP V	95 a 100	-	0 a 5

Fonte: Elaboração própria a partir de SNIC (2007).

A adição de aditivos ao cimento diversifica as aplicações e características específicas do cimento, além de propiciar a redução das emissões de CO₂, uma vez que diminui a produção de clínquer, portanto reduz a queima de combustíveis e a emissão por calcinação (MCTI, 2014). No Brasil, estas adições representam uma das mais eficazes medidas de controle e redução das emissões de CO₂ na indústria. A figura 24 ilustra a evolução das produções de cimento e clínquer, juntamente com o conteúdo médio de clínquer no cimento, de 1990 a 2010.

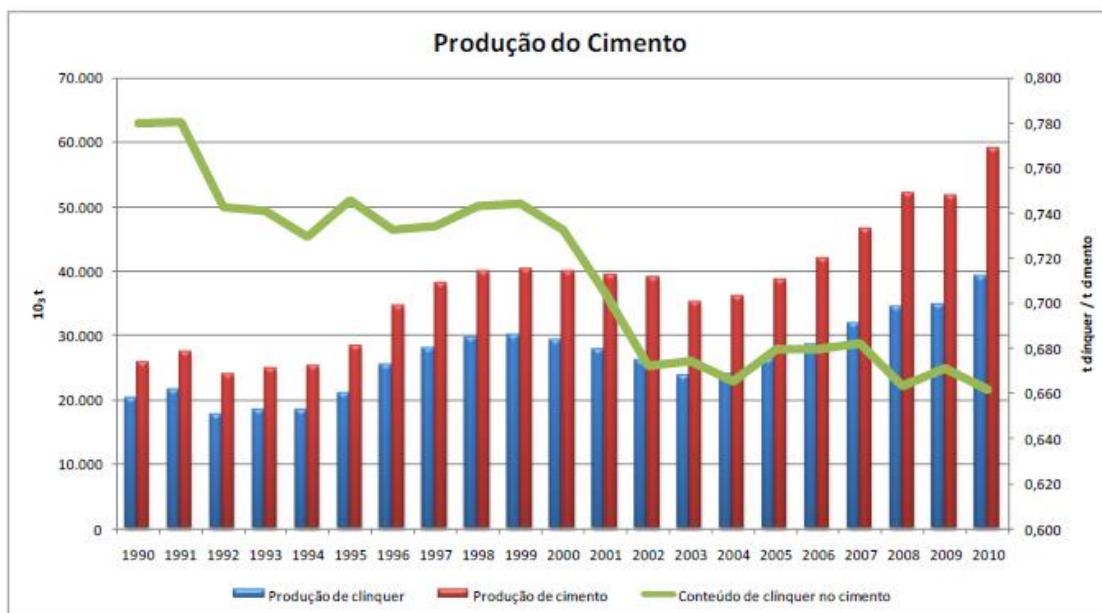


Figura 24: Produções de cimento e de clínquer, e conteúdo de clínquer no cimento.

Fonte: MCTI (2014)

4.1.2 Características Gerais do Setor de Cimento

O Brasil é o 5º maior produtor (ver tabela 13) e o 4º maior consumidor de cimento do mundo, e a China ocupa o primeiro lugar em ambos os rankings (SNIC, 2013). No Brasil, há 88 fábricas de cimento e as unidades produtoras estão próximas aos centros consumidores, para reduzir o custo de frete (SNIC, 2013). A região Sudeste é a que mais produz cimento Portland (48% do total), seguida da região Nordeste (20% do total), com produções em 2013, respectivamente, de 33,5 milhões e 14,5 milhões de toneladas (SNIC, 2013). Em relação ao consumo aparente em 2013, a região Sudeste representou 44% total, consumindo 31,5 milhões de toneladas de cimento e a Nordeste consumiu 15,4 milhões, 22% total (SNIC, 2013).

Tabela 13: Produção anual em milhões de toneladas dos maiores produtores de cimento.

Países	2007	2008	2009	2010	2011	2012
1.China	1379	1401,2	1651,1	1888,3	2065	2137
2.Índia	172,5	187,8	208,1	222,9	251,3	270
3.Estados Unidos	95,5	86,5	64	66,4	67,9	74,2
4.Irã	40	44,4	48,8	61,5	66,4	70
5.Brasil	47,2	52,3	52,1	59,2	64,1	68,8
6.Turquia	50,8	53,4	57,6	65,5	67,8	63,8
7.Vietnã	35,6	36,7	48	56,4	52	60
8.Japão	75	72,2	64,2	61,5	61,3	63,6
9.Indonésia	39,9	41,8	39,7	41,6	46,2	53,5
10.Rússia	60,1	53,6	45,7	52,3	57,1	61,5
11.Coreia do Sul	54,4	55,1	52,2	52,2	48,3	46,9
12.Egito	40,1	40,1	41,8	43,9	45,4	46,1
13.Arábia Saudita	30,4	37,4	37,8	42,2	48,4	43
14.México	38,8	37,1	35,1	34,5	35,4	36,2
15.Alemanha	35,5	35,8	31,4	31,3	33,5	32,4
Total Mundial	2811,5	2842,7	3028,2	3330,2	3528,8	3831

Fonte: Elaboração própria a partir de SNIC (2013).

O crescimento da indústria de cimento está relacionado ao crescimento da construção civil, que apresentou um crescimento de 1,6% em 2013 em relação ao ano anterior. Sua produção em 2013 foi de 70,1 milhões de toneladas (ver figura 25) e sua importação de 1.027 mil toneladas, apenas 1,4% do consumo aparente (SNIC, 2013).

O setor é bastante concentrado, sendo considerado um oligopólio natural, pelo fato de o investimento ser de 200 a 300 milhões de dólares e o tempo necessário para a implementação de um projeto ser de 3 a 5 anos (ABCP, 2014). No Brasil, o segmento está representado principalmente pela Votorantim e João Santos.

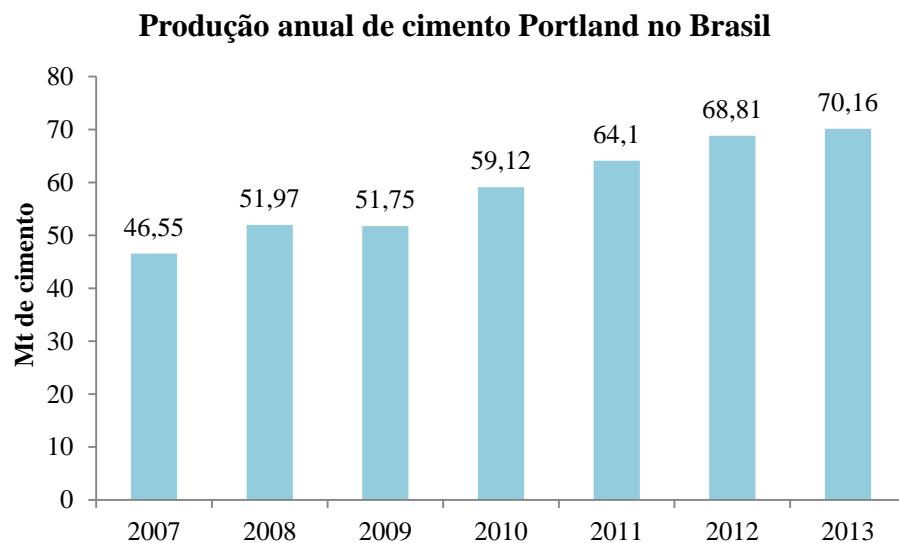


Figura 25: Produção anual de cimento Portland no Brasil.

Fonte: Elaboração própria a partir de SNIC (2013)

4.1.3. Consumo de Energia e Emissões do Setor de Cimento

Segundo Henriques Jr. (2010), as mudanças no consumo de combustíveis têm sido radicais. No início da década de 1970, mais de 90% do uso de combustíveis no setor era calcado em óleo combustível. Já na década seguinte, o carvão mineral foi o mais representativo (40 a 50% do total), e nos anos 1990, o coque do petróleo foi introduzido, representando em 2012, 70,7% do total (ver tabela 14).

Tabela 14: Evolução da participação relativa dos energéticos utilizados no setor (%)

Fontes	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005	2006	2007	2012	2013
Carvão mineral	-	-	9,1	47,8	25,7	17,2	5,5	1,6	1,9	1,5	2,1	2,5
Óleo combustível	91,3	90,5	74,2	4,1	43,3	53,9	15,2	0,8	0,7	0,8	0,3	0,3
Eletricidade	6,9	8,2	10	10,1	11,1	11,9	11,4	12	11,5	11	12,8	13,2
Carvão vegetal	-	-	3,8	34,6	15,4	12	6,9	8,7	8,5	6,6	2,8	2,4
Coque de petróleo	-	-	-	-	0,2	1,1	54,9	65,5	66	68,3	69,5	69,5
Outras	1,8	1,3	2,8	3,5	4,2	3,9	6,2	11,4	11,4	11,7	12,5	12
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Fonte: Elaboração própria a partir de EPE (2014).

De acordo com IEA (2009), a indústria de cimento é, depois da geração elétrica, a segunda maior fonte emissora de gases de efeito estufa (GEE) antropogênico no mundo, representando 5% do total das emissões globais. Metade das emissões de CO₂ da indústria de cimento é proveniente do processo de calcinação (ou descarbonatação), 40% da combustão dos combustíveis no forno, 5% do transporte das matérias-primas, assim como nos motores estacionários utilizados para garantir força motriz durante o processo produtivo e o restante é proveniente da energia elétrica usada nas operações (LI *et al.*, 2013; BENHELAL *et al.*, 2012; BOSOAGA *et al.*, 2009). A reação de calcinação pode ser vista na equação 5.



Portanto, a maior parte das emissões diretas de GEE na produção de cimento é composta por CO₂ (WBCS, 2008). As emissões de CH₄ são responsáveis por apenas 0,01% do total de emissões nos fornos, em função da alta temperatura de combustão. Outros gases de efeito estufa possuem baixa participação nas emissões do setor de cimento (WBCS, 2008). Em 2005 as emissões de CH₄ corresponderam a 2,2 Gg, de CO a 48 Gg, de N₂O a 0,16 Gg, de NOx a 44 Gg e de NMVOC⁴⁰ a 2.5 Gg (MCTI, 2010b).

A evolução das emissões de CO₂ no setor de cimento brasileiro pode ser vista na figura 26. O fator de emissão (FE) utilizado variou ao longo dos anos (ver figura 27).

⁴⁰ Compostos orgânicos voláteis não metânicos.

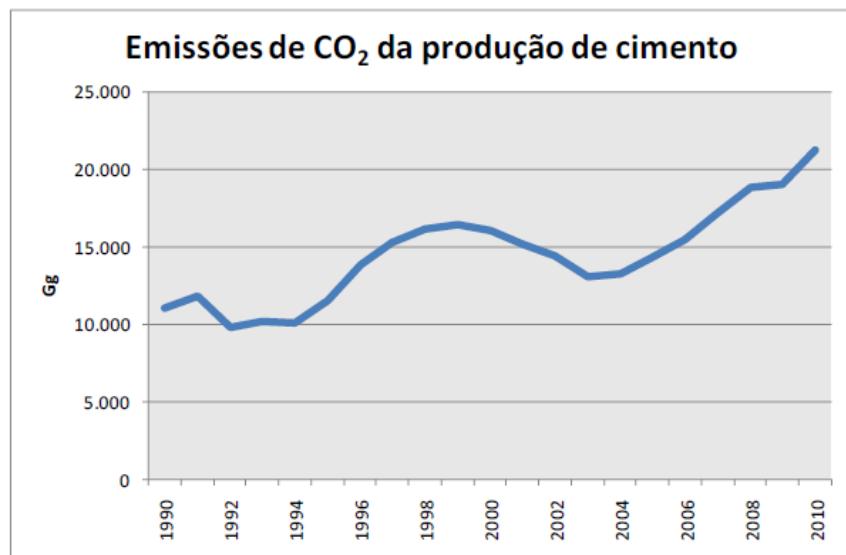


Figura 26: Emissões de CO₂ da produção de cimento no Brasil, de 1990 a 2010.

Fonte: MCTI (2014)

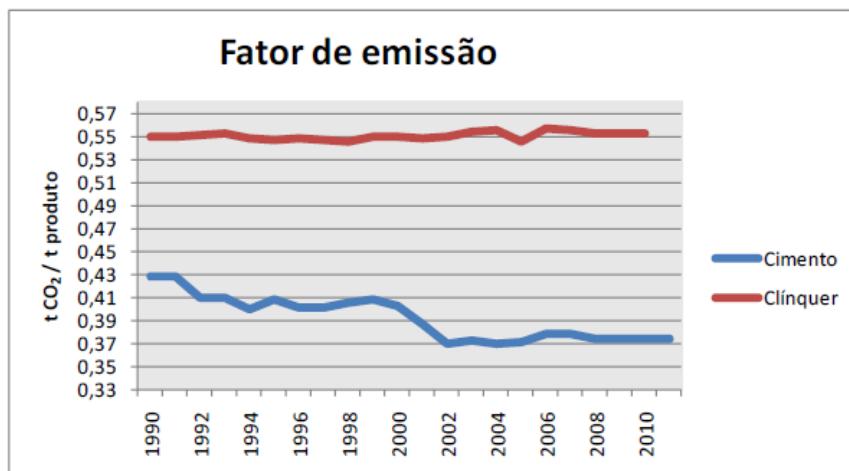


Figura 27: Fatores de emissão para as emissões CO₂ referentes à produção de cimento e de clínquer

Fonte: MCTI (2014)

De acordo com EPE (2014), o setor de cimento é o 7º maior consumidor de energia entre os segmentos industriais analisados⁴¹, tendo sido responsável por 5,9% do consumo energético total da indústria brasileira.

⁴¹ Os segmentos industriais analisados pela EPE são: Cimento, Ferro-gusa e Aço, Ferro-Ligas, Mineração e Pelotização, Não-ferrosos e Outros da Metalurgia, Química, Alimentos e Bebidas, Têxtil, Papel e Celulose, Cerâmica e, Outros.

A tabela 15 apresenta as etapas da fabricação do cimento, com seus respectivos equipamentos necessários e o tipo de energia que alimenta cada equipamento.

Tabela 15: Principais equipamentos das cimenteiras e seus usos finais de energia

Etapas do processo	Principais equipamentos	Uso final da energia
Extração de matéria-prima	Britados, perfuratriz,locomotiva,caminhões, ci nta transportadora	Força motriz
Britagem,depósito de calcário e argila	Britador,extrator,cinta transportadora,filtro de despoieramento	Força motriz
Moagem e homogeneização da farinha crua	Cinta transportadora,secador,moinho, etc.	Aquecimento direto, força motriz e calor de processo
Alimentação do forno	Rosca,elevador,bomba e ciclones	Força motriz
Forno rotativo	Aquecedor,ventilador, queimador, bomba e motor	Aquecimento direto, força motriz e calor de processo
Britagem do gesso e moagem do cimento	Britador,cinta transportadora,moinho, separadores Sistema	Força motriz
Ensacamento e expedição	pneumático,ensacadoras,caminhões e filtros	Força motriz

Fonte: CNI (2010).

Conforme já mencionado, o Brasil produz diversos tipos de cimento Portland, cuja diferenciação consiste no teor e no tipo de aditivos misturados com o clínquer. Assim, os consumos energéticos específicos envolvidos na fabricação de cimento dependem da proporção clínquer/cimento.

Como a etapa de clinquerização representa quase 90% da energia consumida no processo de fabricação do cimento, a redução desta proporção, realizada pelo aumento do uso de adições, pode reduzir substancialmente o consumo de energia no processo produtivo de cimento (CNI, 2010; WORRELL *et al.*, 2008). O restante de energia é consumido pelas atividades ligadas à preparação de combustível e matéria-prima, moagem do clínquer e mistura dos aditivos. A figura 28 apresenta a distribuição por etapa do consumo de energia.

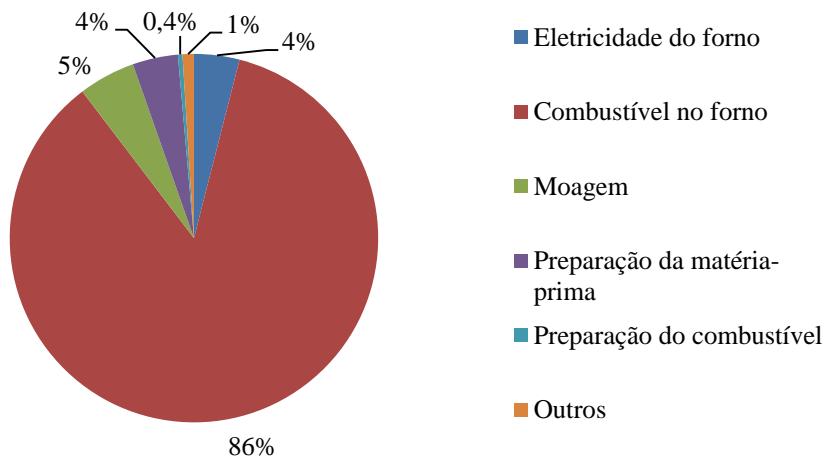


Figura 28: Distribuição do consumo de energia no processo de cimento por etapas.

Fonte: Elaboração própria a partir de CIPEC (2009)

De acordo com Soares (1998), a moagem do cru utiliza em torno de 30% da eletricidade e 3% da energia térmica consumidos em uma planta típica brasileira. A clinquerização consome 95% da energia térmica e 29% da eletricidade e, a moagem do clínquer e de seus aditivos não requer energia térmica e gasta cerca de 40% do consumo total de eletricidade.

A figura 29 apresenta o consumo específico de energia térmica na indústria de cimento em diversos países. Nota-se que o Brasil está em posição ligeiramente melhor do que a União Europeia e os EUA. Provavelmente, esta vantagem está no fato de que, no Brasil, 99% do cimento se produz por via seca, processo que permite uma economia de quase 50% na energia empregada na fabricação de cimento (IEA, 2007).

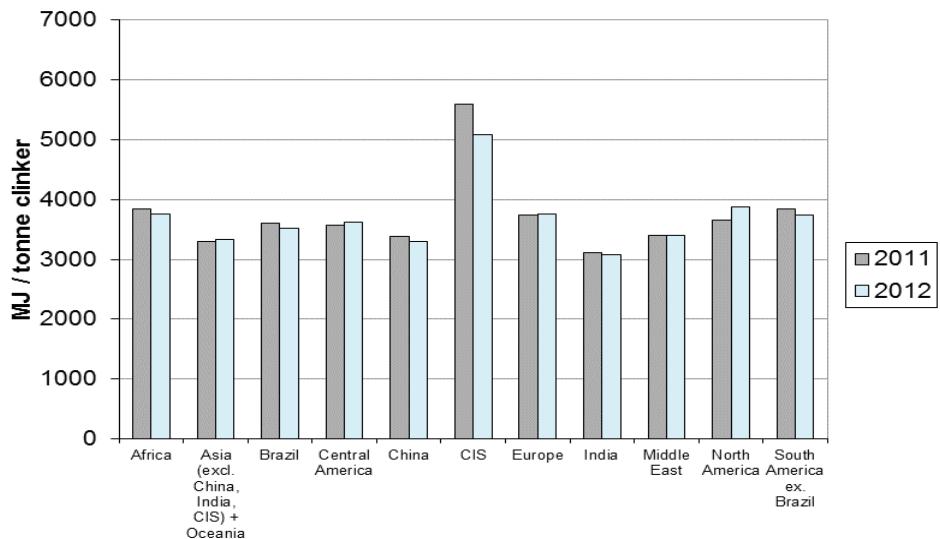


Figura 29: Consumo específico de energia térmica na indústria de cimento.

Fonte: CSI (2014)

A posição brasileira em relação ao consumo específico de energia elétrica é ainda mais favorável do que no caso da energia térmica. De acordo com CSI (2014), esse parâmetro no Brasil foi inferior à média mundial, apesar de ser superior ao consumo dos vizinhos sul-americanos, do Oriente Médio e dos dois maiores produtores mundiais (China e Índia). De todo modo, a eficiência técnica no uso de eletricidade tende a ser mais do que compensada pelo preço pago no Brasil pela energia elétrica de uso industrial, que se situa entre os mais elevados do mundo (EBC, 2012). O consumo de energia elétrica de diversos países pode ser visto na figura 30.

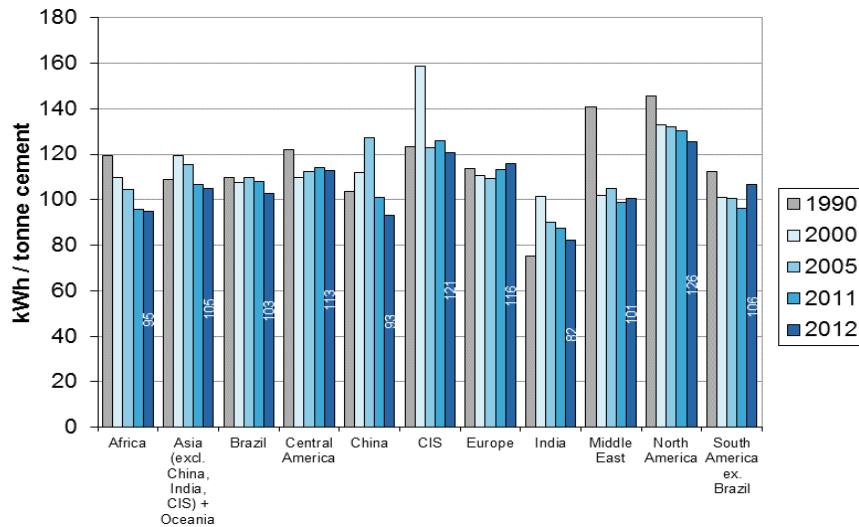


Figura 30: Consumo específico de energia elétrica na indústria de cimento.

Fonte: CSI (2014)

Para o processo via seca, o consumo de eletricidade pode ser distribuído da seguinte maneira (CSI/ECRA, 2009): 5% para extração e mistura da matéria-prima, 24% para moagem da matéria-prima, 6% para homogeneização da matéria-prima, 22% para a produção de clínquer, 28% para a moagem do cimento e 5% para empacotamento e carregamento.

De acordo com Avami e Sattari (2007) o consumo específico elétrico do processo produtivo de cimento pode ser distribuído segundo a tabela 16.

Tabela 16: Energia elétrica requerida por etapas do processo produtivo do cimento.

Processo	Consumo elétrico (kWh/t cimento)
Tratamento/moagem mat.prima	4
Maceração	44
Ventiladores e refrigeradores	23
Coletor de poeira	6
Moagem do cimento	45
Transporte	8
Total	130

Fonte: Elaboração própria a partir de Avami e Sattari (2007).

A tabela 16 apresenta dados para uma planta com consumo específico elétrico de 130 kWh/tonelada de cimento. Para o Brasil, os valores são inferiores, já que este parâmetro está na faixa de 103 kWh/ tonelada de cimento.

As evoluções dos consumos energéticos por produção no setor de cimento brasileiro podem ser vistas na tabela 17.

Tabela 17: Evolução do consumo de energia térmica e elétrica no setor de cimento brasileiro

Ano	1990	2000	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Cons. energia térmica (MJ/t clínquer)	4210	3470	3740	3770	3580	3610	3570	3680	3620	3520
Cons. Energia elétrica (kWh/t cimento)	110	108	110	112	112	114	113	109	108	103

Fonte: CSI (2014)

Os ganhos de eficiência energética ao longo dos anos refletem a melhoria nas tecnologias, como, por exemplo, transição da via úmida para via seca⁴², inclusão de pré-aquecedores e pré-calcinadores, aumento do uso de aditivos, além de implantação de novas instalações e modernização de plantas antigas, aumentando a capacidade dos fornos (OEE, 2001).

4.2 Siderurgia

4.2.1 Processo Produtivo do Ferro e Aço

Duas principais rotas tecnológicas compõem os processos de produção de aço: unidades industriais integradas e semi-integradas. A primeira inclui a fase de redução, refino e laminação e utiliza o alto-forno (*blast furnace*) e conversores a oxigênio (*basic oxygen furnace*), onde o aço é feito diretamente a partir de materiais brutos. Na maior parte dessas unidades industriais o coque de carvão metalúrgico é utilizado como elemento redutor, resultando em ferro-gusa, que é transformado em aço líquido na aciaria. Quanto às usinas semi-integradas, elas são mais compactas, sendo usualmente chamadas de *minimills* (CGEE, 2010). Elas só incluem a fase de refino e laminação, e o aço é obtido a partir da fusão de metálicos como sucata, gusa e/ou ferro esponja,

⁴² A via seca consome mais energia elétrica do que a via úmida, mas o consumo energético total da via seca é menor.

refinado e, em menor intensidade, o ferro diretamente reduzido (DRI⁴³) (CGEE, 2010) em fornos de arco elétrico (IAB, 2013a; UBIETO, 2012; BIRAT *et al.*, 2010). As usinas com forno de arco elétrico (EAF⁴⁴) produzem aço também a partir de sucata reciclada. Este forno consiste de uma carcaça coberta com três eletrodos de grafite que são responsáveis por formar um arco elétrico que fornece calor para o derretimento da sucata. A sucata derretida se transforma, imediatamente, em aço bruto novo (UBIETO, 2012).

A primeira fase da produção siderúrgica consiste na preparação dos materiais como minério de ferro e carvão. Para dar uma conformação adequada à carga metálica que alimenta o forno, há a aglomeração do minério através da sinterização e pelotização. A sinterização transforma o minério fino em sínter para posterior adição no alto forno junto com o carvão mineral ou vegetal, além de insumos como calcário e/ou dolamita, o quartzito e o minério de manganês (MME, 2009). Na pelotização, a força capilar do conjunto material-água promove a união dos finos de minério e a separação dos resíduos sólidos (IAB, 2013a).

Por sua vez, o carvão é transformado em coque metalúrgico nas coquerias em fornos de coqueificação a elevadas temperaturas, superiores a 1000°C e na ausência de ar para evitar a combustão do carvão mineral. Além do coque, há a formação do gás de coqueria, utilizado como combustível para aquecimento na própria coqueria e, parcialmente, no alto forno e nos fornos de aquecimento (EPE, 2009).

A segunda fase consiste na redução, que é a separação do ferro do minério através de três alternativas: alto-forno, redução direta e fusão redutora. A primeira alternativa representa 75% do aço bruto produzido no Brasil (IAB, 2013b) e é geralmente alimentada com uma carga metálica composta por granulados, sínter, pelotas e sucata de ferro. A carga segue para o alto-forno que utiliza dois tipos de agentes redutores: coque de carvão mineral ou carvão vegetal (EPE, 2009).

A terceira fase é de refino que é realizada nas aciarias, onde é produzido o aço. Seu principal objetivo é modificar a composição química do metal para ajustá-lo à composição desejada para o aço. Os dois principais tipos de aciaria são o conversor a oxigênio, no caso da rota integrada, e o forno elétrico a arco, no caso da rota semi-

⁴³ Direct reduced iron.

⁴⁴ Electric Arc Furnace.

integrada, através de reações químicas endotérmicas que utilizam o próprio calor imanente do gusa líquido ou energia elétrica (EPE, 2009).

O lingotamento pode ser convencional ou contínuo. No primeiro, o aço líquido é vazado nas lingoteiras e é resfriado tomando forma de lingotes, que depois passam por fornos de reaquecimento que os preparam para a lamação. O segundo é um processo de solidificação que produz os semi-acabados (placas, blocos ou tarugos) a partir do aço líquido. O aço sai da aciaria diretamente para uma primeira fase de lamação, dispensando os fornos de reaquecimento (EPE, 2009).

A lamação consiste em submeter o aço a tratamentos físicos e químicos, visando conformá-lo mecanicamente às necessidades de suas aplicações. São produzidas chapas grossas, finas, bobinas, vergalhões, tarugos, arames, perfilados, barras, fios, etc. O aço pode ainda receber tratamento de galvanização com a finalidade de revestir a superfície da bobina laminada a frio com uma fina camada de zinco, para aumentar a resistência à corrosão (EPE, 2009).

O esquema do processo produtivo de ferro-gusa e aço pode ser visto na figura 31.

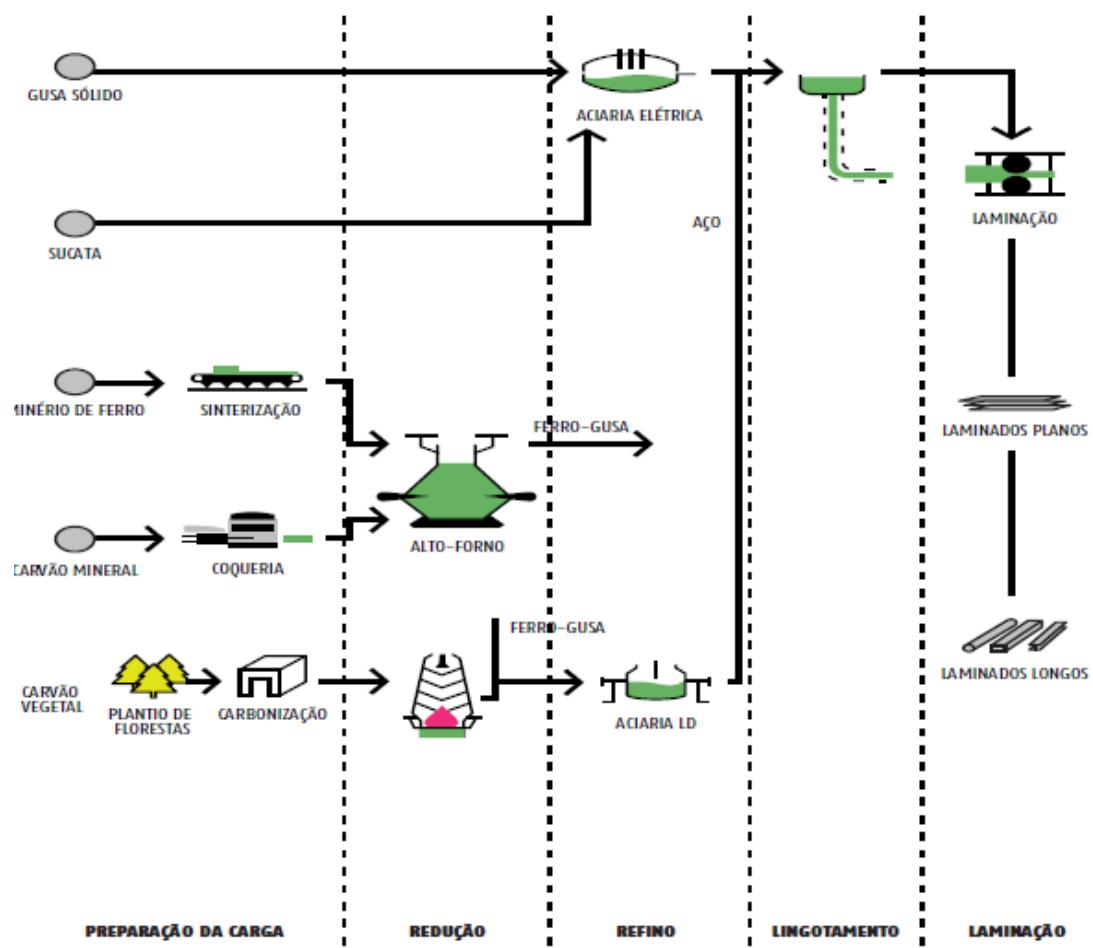


Figura 31: Esquema do processo produtivo de ferro-gusa e aço.

Fonte: IAB (2013a)

4.2.2 Características Gerais do Setor de Siderurgia

O Brasil é o nono maior produtor de aço bruto⁴⁵ do mundo, atingindo em 2012 a produção de 2,2% do aço bruto mundial e 52,5% da América Latina (IAB, 2013b). A tabela 18 mostra um comparativo da produção de aço bruto no Brasil com o mundo.

⁴⁵ Aço bruto, de acordo com o Instituto Aço Brasil, corresponde a produção de aço em lingotes, produtos de lingotamento contínuo e aço para a fundição (Instituto Aço Brasil, 2013).

Tabela 18: Produção da Siderurgia Mundial e Brasileira de Aço Bruto – Milhões de toneladas.

Produção de Aço Bruto	1970	1980	1990	2000	2010	2012
Mundial - (A)	595,4	715,6	770,5	848,9	1.431,4	1.547,4
América Latina - (B)	13,2	28,9	38,2	56,1	61,7	65,7
Brasil - (C)	5,4	15,3	20,6	27,9	32,9	34,5
C/A (%)	0,9	2,1	2,7	3,3	2,3	2,2
C/B (%)	40,9	52,9	53,9	49,7	53,3	52,5
Posição Relativa do Brasil no Mundo	18º	10º	9º	8º	9º	9º

Fonte: IAB (2013b)

Segundo CNI (2012b), a indústria do aço foi responsável por 4,8% do valor total da produção econômica nacional. O excedente produtivo representa um volume importante das exportações brasileiras. Em 2012, a balança comercial do setor apresentou um saldo de US\$ 3,78 bilhões (IAB, 2013b).

Há onze empresas produtoras de aço no Brasil, listadas no Instituto Aço Brasil, com capacidade instalada de aproximadamente 48 milhões de tonelada por ano. Essas companhias são representadas pela Aperam, Arcelor Mittal, CSA (Companhia Siderúrgica do Atlântico), CSN (Companhia Siderúrgica Nacional), Gerdau, Sinobras, Usiminas, V&M do Brasil, VSB, Villares Metals e Votorantim (IAB, 2013b). A Gerdau é responsável por 23,7% da produção e, 2012, seguida pela Arcelor Mittal, com 22,6% e Usiminas, com 20,7%. No total, são 29 usinas, sendo 14 integradas e 15 semi-integradas (CNI, 2012b).

As usinas integradas são responsáveis por produzir a maior parte do ferro-gusa nacional, atingindo em 2013 um total de 26.206.700 toneladas de ferro-gusa, valor que representa 83% da produção total brasileira. (SINDIFER, 2013).

4.2.3. Consumo de Energia e Emissões do Setor de Siderurgia

De acordo com EPE (2014), a energia consumida pela indústria de Ferro e Aço no Brasil em 2013 foi de 16,27 milhões de tep, valor que é equivalente a 18,4% da

demandas finais do setor industrial no ano de 2013, indicando uma queda em relação ao ano de 2012.

Na tabela 19 é mostrada a evolução do consumo de energia no setor de ferro e aço e, na figura 32 a participação percentual dos principais insumos energéticos. A quantidade de carvão mineral empregada na indústria siderúrgica vem aumentando desde o início dos anos 1990, devido à substituição parcial de coque por carvão pulverizado injetado nos alto-fornos (CNI, 2010). A participação de gás natural cresce lentamente, enquanto a utilização de óleo combustível é reduzida.

Tabela 19: Consumo Energético da Indústria de Ferro e Aço Brasileira em ktep.

Fontes	1970	1980	2000	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Gás natural	0	113	779	1.158	695	897	997	1.067	1.020
Carvão mineral	1	28	1.272	2.052	1.578	1.772	1.924	1.854	1.808
Óleo diesel	11	40	30	14	14	15	35	38	37
Óleo combustível	700	1.027	110	142	114	168	29	29	40
GLP	4	38	113	97	90	71	26	20	19
Nafta	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Querosene	0	20	5	0	1	0	0	0	0
Gás de coqueira	164	502	932	1.065	1.011	1.250	1.288	1.237	1.200
Gás canalizado	1	1	0	0	0	0	0	0	0
Coque de carvão mineral	1.173	3.142	6.413	6.289	4.969	7.153	7.750	7.495	7.309
Eletricidade	172	767	1.265	1.602	1.281	1.613	1.714	1.696	1.692
Carvão vegetal	1.041	2.955	3.660	4.679	2.724	3.372	3.492	3.338	3.021
Outras	18	58	328	528	531	134	145	139	129
Total	3.284	8.694	14.906	17.627	13.008	16.445	17.401	16.914	16.275

Fonte: EPE (2014)

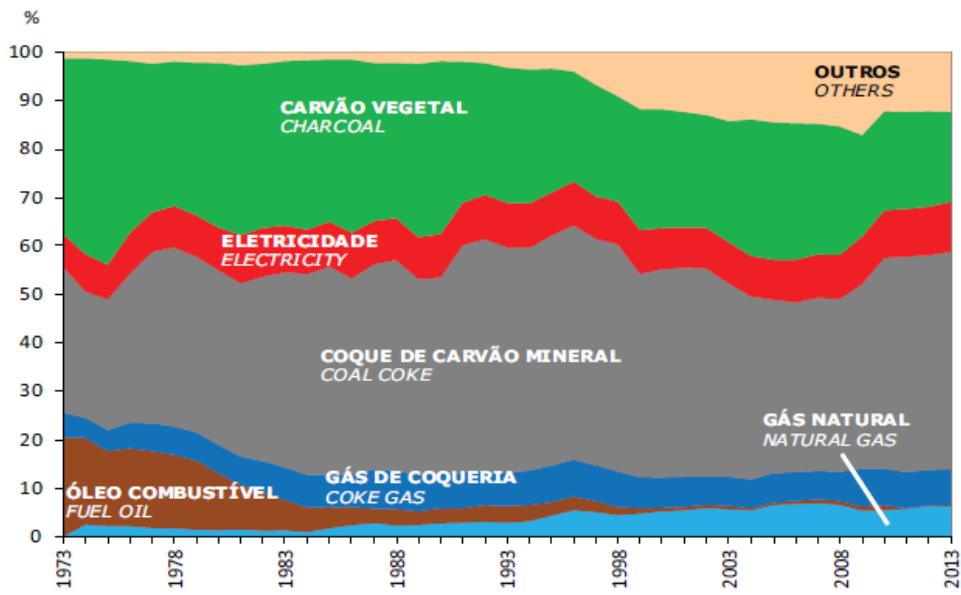


Figura 32: Estrutura de Consumo do Setor de Ferro e Aço Brasileiro

Fonte: EPE (2014)

O setor siderúrgico é o maior responsável por emissões de GEE, dentre os segmentos industriais, representando em 2007, cerca de 40% das emissões da indústria brasileira (HENRIQUES JR., 2010).

Em relação ao consumo específico de energia, o Instituto Aço Brasil utiliza um valor médio de 18,13 GJ/tonelada de aço bruto (CNI, 2010). Esse resultado mostra um bom grau de eficiência do setor siderúrgico nacional, estando abaixo dos valores médios indicados pela (*World Steel Association*, 2014), como mostrado na figura 33. A boa qualidade do minério de ferro brasileiro pode ser citada como um fator que favorece essa condição (CNI, 2010).

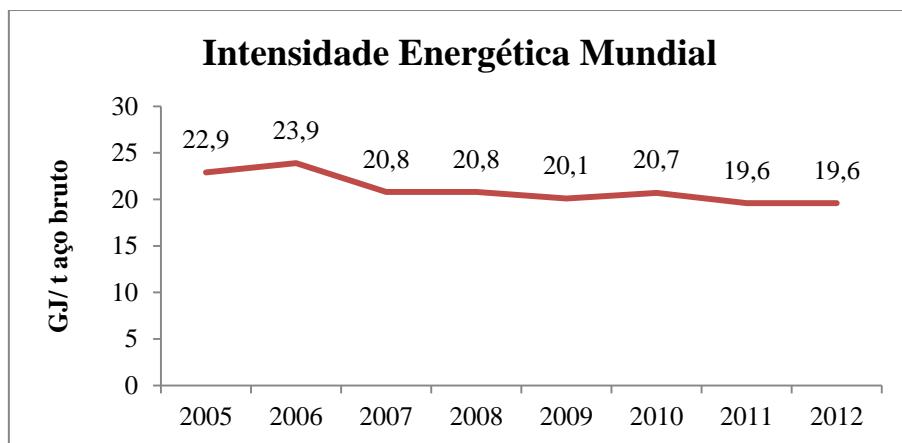


Figura 33: Intensidade energética média na siderurgia mundial

Fonte: World Steel (2014)

4.3 Amônia

4.3.1 Processo Produtivo da Amônia

A amônia é produzida pela reação de nitrogênio e hidrogênio no processo chamado *Haber-Bosch*. Há três principais rotas de produção de amônia: reforma a vapor de gás natural ou hidrocarbonetos leves⁴⁶; oxidação parcial de óleo combustível pesado ou resíduo de vácuo; gasificação de carvão (ZHOU *et al.*, 2010; MCTI, 2010). No entanto, esta última não é mais utilizada, exceto na China, visto que seu processo é o que mais emite gases de efeito estufa (GEE) e apresenta maior consumo energético (ZHOU *et al.*, 2010).

A rota mais eficiente e com menores impactos ambientais é a reforma a vapor de gás natural, que é dessulfurizado, misturado com vapor e convertido a gás de síntese⁴⁷ sobre catalisador de níquel no reformador primário (equação 6). O CO reage, em seguida, com vapor para produzir CO₂ e H₂ (equação 7). O dióxido de carbono é então removido da corrente de gás principal e pode ser utilizado para produção de ureia, comercializado como coproduto ou então ventilado para a atmosfera. Finalmente, o hidrogênio reage com o nitrogênio para formar a amônia (NH₃) (equação 8), que pode ser vendida como produto, como por exemplo para indústria de bebidas, ou utilizada para produzir

⁴⁶ Líquidos de gás natural, gás liquefeito de petróleo ou nafta.

⁴⁷ Mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂).

fertilizantes⁴⁸ (ZHOU *et al.*, 2010; MCTI, 2010; RAFIQUL *et al.*, 2002; WORREL *et al.*, 2000; FARLA *et al.*, 1995). Um diagrama simplificado e um fluxograma mais detalhado da produção de amônia podem ser vistos na figura 34 e 35, respectivamente. A figura 35 refere-se à produção de amônia segundo a licenciador UHDE GMBH, que segue o mesmo processo descrito neste item e é adequado para plantas com capacidades de até 2000 t/dia.

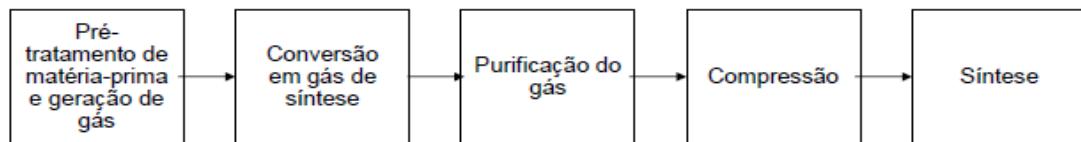


Figura 34: Diagrama simplificado da produção de amônia.

Fonte: Zhou *et al.* (2010)

⁴⁸ Maiores informações sobre o processo produtivo da amônia e ureia estão em outro relatório deste Projeto, sob a coordenação de Maurício Henriques/INT. Para maiores detalhes, portanto, vide este relatório.

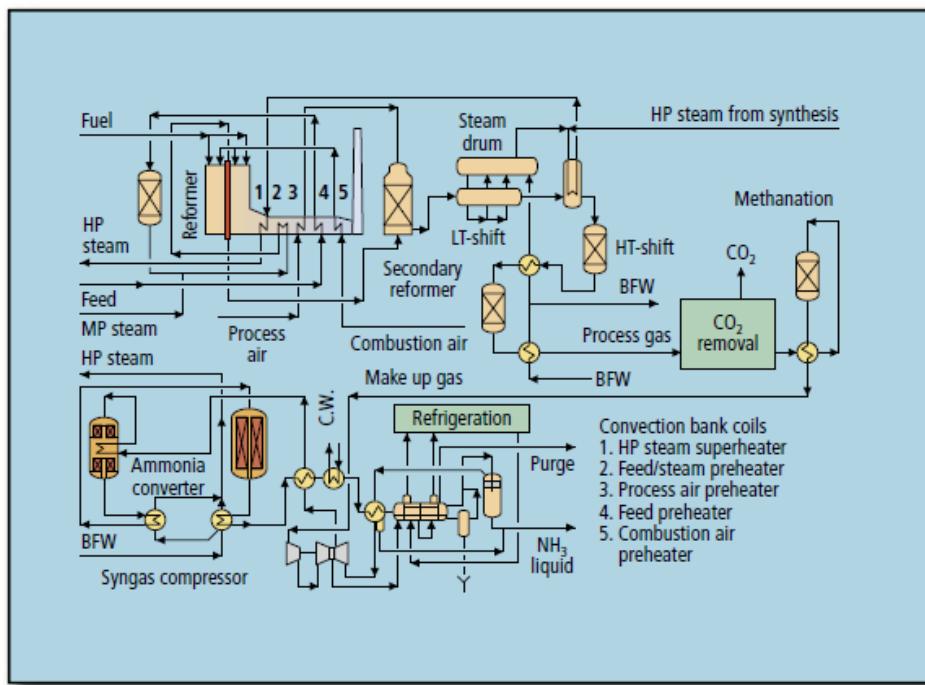


Figura 35: Processo de produção de amônia segundo o licenciador UHDE GMBH.

Fonte: Axens (2005).

4.3.2 Características Gerais do Setor de Produção de Amônia

As quatro mais importantes plantas de produção de amônia do Brasil pertencem a Petrobrás e a Vale. Suas respectivas produções de amônia e ureia estão representadas na tabela 20.

Tabela 20: Maiores plantas de amônia e ureia brasileiras e suas respectivas produções em 2013

Empresa	Local	Mat.prima	Produção amônia (Mt/ano)	Produção ureia (Mt/ano)
Petrobrás (1)	BA	GN	0,37	0,37
Petrobrás (2)	SE	GN	0,34	0,50
Vale (1)	PR	Resíduo asfáltico	0,31	0,47
Vale (2)	SP	HC leve e/ou GN	0,16	0,00
Total	-	-	1192102,75	1347691,61

Fonte: Elaboração própria a partir de ABIQUIM (2014)

4.3.3. Consumo de Energia e Emissões do Setor de Produção de Amônia

Amônia está alocada no setor da indústria química. Neste setor, os principais produtos em termos de atividade e intensidade energética são eteno, propeno e benzeno, tolueno e xilenos (BTX), metanol e amônia (IEA, 2013). Bernstein *et al.* (2007) menciona que a maior parte das emissões diretas de CO₂ pelo consumo de insumos combustíveis se dá na produção de eteno e petroquímicos, na produção de amônia para a produção de fertilizantes nitrogenados e na produção de cloro na indústria de cloro-soda.

O consumo energético específico da produção de amônia varia entre 15 e 44 GJ/t, como apresentado na tabela 21. Esta discrepância se dá em função da metodologia utilizada de contabilização do consumo, que nem sempre é clara na literatura. Por exemplo, se o processo utiliza gás natural como matéria-prima e como energético, por vezes é contabilizada a quantidade utilizada como matéria-prima no consumo específico do processo, o que eleva o seu valor (BAJAY *et al.*, 2010).

Tabela 21: Consumo energético específico do processo de produção de amônia.

GJ/t	Energia Térmica	Energia Elétrica	Total
Bajay <i>et al.</i> (2010) ⁽¹⁾	13,98	1,47	15,45
IEA (2013c) ⁽¹⁾	-	-	15,38
IEA (2007) ⁽²⁾	-	-	41,6
Bosch & Keunen (2009)	-	-	34-43,6
Worrel <i>et al.</i> (2000)	35,6	0,5	36,10

(1) Inclui matéria-prima

(2) Exclui matéria-prima

Fonte: Bajay *et al.* (2010)

Em relação às emissões de CO₂ oriundos da produção de amônia, Fanti (2010) considera os dados de consumo energético por utilidade em 2006 de acordo com Bajay *et al.* (2010) e contabiliza as emissões mesmo sabendo-se da fixação de parte do carbono que é direcionado para a produção de ureia. As emissões de CO₂ podem ser vistas na tabela 22.

Tabela 22: Consumo energético por utilidade e processo e emissões de CO₂ na produção de amônia no Brasil em 2006.

	Energia térmica			Eletricidade		Processo	Total
	Aquecimento Direto	Calor de processo	Força motriz	Força motriz	Refrigeração.		
Consumo energético (GJ)	13057536	1.903.033	3.881.475	1.489.776	496.578	-	20.828.399
Emissões CO ₂ (t)	708.098	121.203	260.833	48.120	16.039	1.967.711	3.122.005

Fonte: Bajay *et al.* (2010), Fanti (2010) e IPCC (2006)

Este capítulo apresentou os principais dados dos setores em cujo processo a captura de carbono será avaliada, como produção anual, consumo de energia e emissões. Nota-se que estes setores têm alta relevância para a economia brasileira, além de serem grandes emissores de CO₂. No próximo capítulo, serão apresentados seus respectivos potenciais técnico-econômicos da aplicação da captura de carbono.

5. Avaliação do potencial de captura de carbono nos setores industriais selecionados

Este capítulo apresenta o potencial técnico-econômico da aplicação da captura de carbono nos setores de cimento, siderurgia e produção de amônia. Para cada setor, foi selecionada a rota de captura e a tecnologia mais adequada ao processo de produção brasileiro.

5.1 Potencial da aplicação de rota de pós-combustão nas fábricas de cimento existentes

Entre as rotas antes analisadas, a única disponível comercialmente para as plantas cimenteiras existentes no Brasil é a rota de pós-combustão com absorção química. A literatura indica para esta rota custos entre 70 e 150 US\$/tCO₂, aproximadamente (tabela 4).

Os dados das fábricas de cimento no Brasil e suas respectivas localizações, grupos industriais e ano de construção foram obtidos de SNIC (2012). A partir do ano de construção, foram atribuídos os fatores de emissão em tonelada de CO₂ por tonelada de clínquer, de acordo com a idade da planta, segundo estudos do *Cement Sustainability Initiative* (CSI, 2012). Assim, para plantas mais antigas, com mais de 10 anos, foi considerado um fator de emissão de 0,95 tCO₂/t clínquer, e para as mais novas, mais eficientes, um fator de 0,85 tCO₂/t clínquer, como pode ser visto na tabela 23.

Tabela 23: Fator de emissão das plantas de cimento no Brasil.

Tipo da Planta	Fator de Emissão (tCO₂/t clínquer)
Plantas antigas (> 10 anos)	0,95
Plantas novas	0,85

Fonte: Elaboração própria a partir de CSI (2012)

A produção de cimento de cada planta foi obtida do SNIC (2012). À guisa de estimativa, o fator de capacidade de cada planta foi assumido em 90%. A tabela 24

resume a produção de clínquer total de cada região brasileira assim como as emissões de CO₂ e fator de emissão médio de cada região para o cenário base.

Tabela 24: Quantidade de fábricas, produção de cimento, clínquer, emissão de CO₂ e fator de emissão por região no Brasil.

Região	Nº de plantas	Prod Cim (kt/ano)	Prod Clinq (kt/ano)	Emissão CO ₂ (t/h)	FE Médio (tCO ₂ /tclinq)
Norte	7	3698	3032	340	0,884
Nordeste	21	13815	11328	1319	0,918
Sudeste	38	33596	27549	3221	0,922
Sul	10	1065	8253	977	0,933
C.Oeste	9	7635	6261	742	0,935
Total	85	68809	56423	6598	0,918

Fonte: Elaboração própria a partir de SNIC (2012).

A quantidade de CO₂ emitida no cenário base foi calculada como sendo o produto da produção de clínquer por hora e seu fator de emissão. A taxa de captura foi considerada em 90%, de acordo com estudos como Li *et al.* (2013), Vatopoulos *et al.* (2012), Barker *et al.* (2009).

Os custos da captura para plantas cimenteiras existentes no Brasil foram estimados a partir da simulação na ferramenta IECM® (versão 8.0.2), *Integrated Environmental Control Model*, programa de modelagem computacional que analisa os custos e desempenho dos equipamentos de controle de emissões em plantas termoelétricas. O programa permite ao usuário configurar a planta a ser modelada a partir de diversas tecnologias como controle de poluição e captura de carbono⁴⁹.

Ao iniciar o programa, o usuário deve escolher entre as seguintes tecnologias de geração: combustão em caldeira com a utilização de carvão (PC⁵⁰), queima de gás natural em turbina a gás em ciclo combinado (NGCC⁵¹) e gasificação de carvão com

⁴⁹ IECM® foi desenvolvido pelo *Center for Energy and Environmental Studies* da Universidade de Carnegie Mellon para o *US Department of Energy's National Energy Technology Laboratory* (DOE/NETL). Diversos estudos utilizaram este software como ferramenta para análise econômica da captura de carbono como Rochedo (2011), Hoffmann (2010), Rubin *et al.* (2007a), Rubin *et al.* (2007b).

⁵⁰ *Pulverized Coal*.

⁵¹ *Natural Gas Combined Cycle*.

tecnologia GE (antiga Texaco, isto é leito de arraste úmido) ou Shell (ou leito de arraste seco) (IGCC⁵²).

O combustível usado na indústria cimenteira é basicamente o coque de petróleo, com participação de 70,7% em 2012 (EPE, 2012). Devido à similaridade do coque de petróleo com o carvão mineral em relação à análise elementar (teor de carbono, nitrogênio, oxigênio), poder calorífico e emissão de CO₂ (CEMENTKILNS, 2012), foi realizada a simulação das plantas cimenteiras a partir da tecnologia PC. O teor de CO₂ na faixa de 20% (v/v) à pressão atmosférica, encontrado na simulação aqui realizada, se coadunou com os dados indicados em VATOPOULOS *et al.* (2012) e BOSOAGA *et al.* (2009), o que valida a simplificação feita, indicando um balanço de carbono razoável e a decisão correta pela rota de captura.

Depois de escolhida a tecnologia de geração, o usuário deve escolher as tecnologias de controle de emissão de poluentes como pode ser visto na figura 36. Para a planta cimenteira foram considerados um FGD⁵³ e o sistema de captura de pós-combustão é baseado no sistema de amina (MEA 7m).

⁵² Integrated Gasification Combined Cycle.

⁵³ Flue Gas Desulphurization.

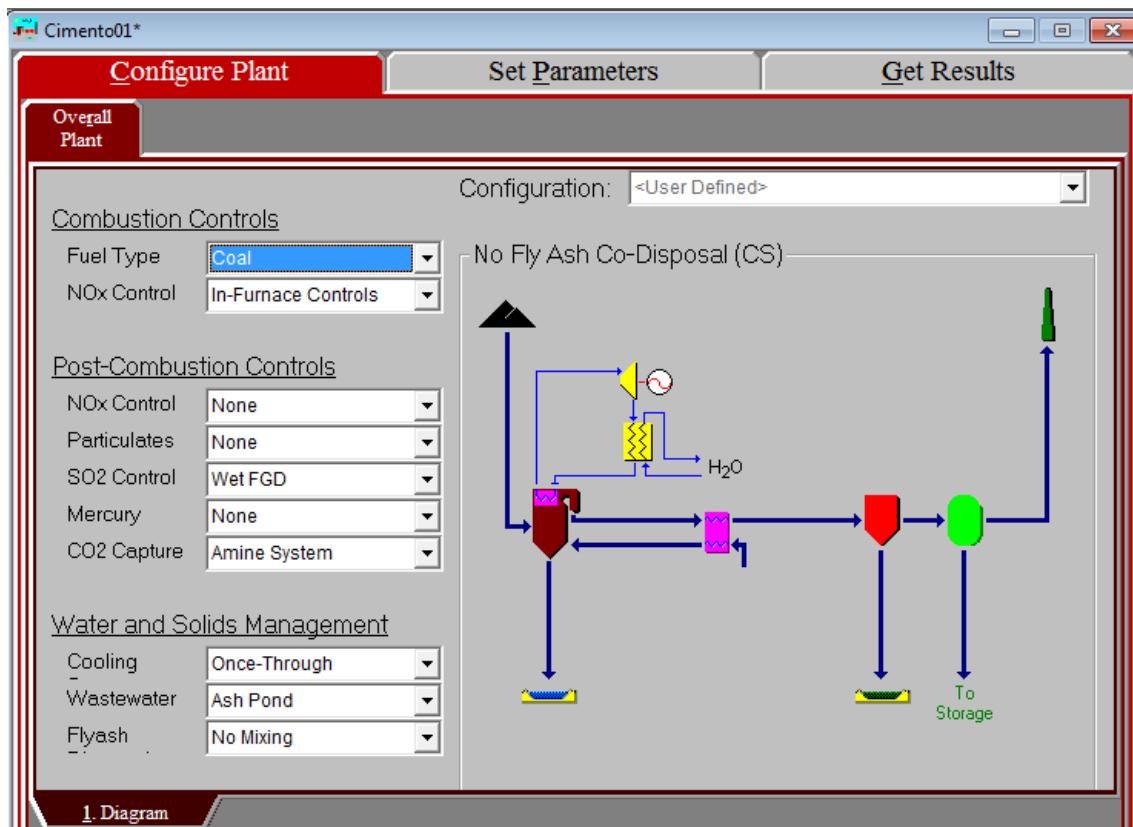


Figura 36: Tecnologias de controle emissão de poluentes consideradas para a captura na planta cimenteira no IECM.

Fonte: Elaboração própria a partir da tela do IECM – versão 8.0.2.

O vapor e a eletricidade necessários à planta de captura (em grande medida, para a regeneração do solvente químico⁵⁴) podem ser gerados a partir de uma planta de cogeração a gás natural (GN) ou coque, ou uma caldeira poderia gerar o vapor e a eletricidade ser comprada do grid. Portanto, foram simulados quatro sistemas alternativos para captura de carbono, como pode ser visto na tabela 25. A cogeração foi dimensionada para paridade elétrica, sem gerar excedentes.

⁵⁴ Ver item 4.1.2.1.

Tabela 25: Tipo de combustíveis e geração de vapor e/ou eletricidade consideradas no estudo.

Geração	Combustível
Caldeira ⁽¹⁾	GN (A) ou Coque (B)
Cogeração (CHP ²)	GN (C) ou Coque (D)

⁽¹⁾ Neste caso a caldeira só gera o vapor e a eletricidade será comprada do grid.

(2) *Combined heat-and-power.*

Fonte: Elaboração própria

Em “*Get Results*” e “*CO2 Capture*” é possível visualizar o balanço de energia da caldeira geradora de vapor, ou da planta de cogeração. Por exemplo, a figura 37 apresenta o balanço de energia para uma caldeira a gás natural.

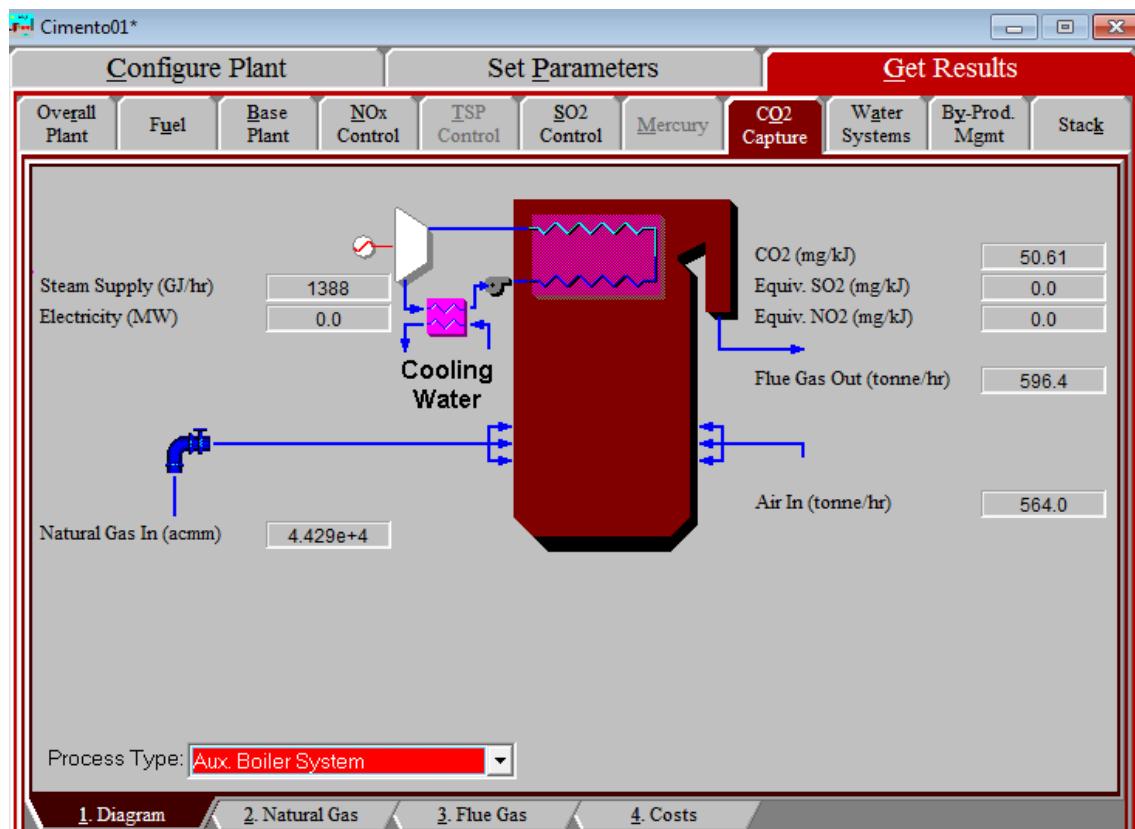


Figura 37: Fluxograma do balanço de energia da caldeira a gás natural no IECM.

Fonte: Elaboração própria.

O CO₂ emitido da cogeração, que gera a penalidade energética do processo de captura de carbono, foi calculado de acordo com a equação 9:

$$CO2_{pen.CHP} = \frac{VOM\ CHP - VOM\ captura}{Preço\ GN} \times FE\ GN \quad (9)$$

Onde,

CO₂ pen CHP = CO₂ emitido pela cogeração devido à penalidade energética (tCO₂/ano);

VOM CHP = Custos variáveis da planta de cogeração (US\$/ano);

VOM captura = Custos variáveis da planta de captura (US\$/ano);

Preço GN = Preço do gás natural, 0,46 US\$/m³ (EPE, 2012);

FE GN = Fator de emissão do gás natural 0,0023 tCO₂/m³ (IPCC, 2006).

Para converter os custos variáveis em US\$/ano para US\$ por hora foi considerado o fator de capacidade de 90% da planta.

Já para a emissão de CO₂ a partir da caldeira a gás natural foi feito o mesmo cálculo, porém soma-se à equação 5 a emissão do grid⁵⁵, que é formada de acordo com a equação 10:

$$Emissão\ grid = Cons.\ elet.\ (MWh / t\ CO2\ capt) \times CO2\ capt\ (t/h) \times FE\ grid\ (tCO2/MWh) \quad (10)$$

Onde:

Emissão grid = Emissão de CO₂ pelo grid (tCO₂/h);

Cons. elet = Consumo elétrica da planta de captura (MWh/tCO₂ capturado);

CO₂ capt = CO₂ capturado (t/h);

FE grid = Fator de emissão do grid para o ano base (2010) de 0,0512 tCO₂/MWh (MCT, 2012).

O CO₂ evitado é a diferença entre o CO₂ emitido sem captura e com captura, levando em conta o CO₂ emitido pela caldeira ou planta de cogeração, isto é, a penalidade energética da planta de captura, como pode ser visto na equação 11:

⁵⁵ Os fatores de emissão de CO₂ resultantes da geração de energia elétrica verificada no Sistema Interligado Nacional (SIN) do Brasil são calculados a partir dos registros de geração das usinas despachadas centralizadamente pelo Operador Nacional do Sistema Elétrico (ONS) e, em especial, nas usinas termoelétricas. A sistemática de cálculo dos fatores de emissão de CO₂ foi desenvolvida em cooperação entre o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) e o Ministério de Minas e Energia (MME) (MCT, 2012)

$$CO2\ evitado = CO2\ emitido\ sem\ CCS - (CO2\ emitido\ com\ CCS + penalidade\ energética) \quad (11)$$

Calculou-se no IECM o custo de capital, custos variáveis e fixos para a captura nas três seguintes situações: sem geração de vapor ou eletricidade, com geração de ambos (cogeração) e com geração apenas de vapor (caldeira). O custo da captura com a CHP (US\$/tCO₂ evitado) apresentado nas tabelas 29 e 30, reúne os seguintes custos de acordo com a equação 12:

$$Custo_{CHP} = \frac{\frac{Inv.Capt+Inv.CHP}{FA} + VOM_{CHP} + FOM_{CHP}}{CO2\ evit\ CHP \times 8760 \times FC} \quad (12)$$

Onde,

Inv. Capt = Investimento da planta de captura (US\$/ano);

Inv. CHP = Investimento da planta de cogeração (US\$/ano);

FA = Fator de Anuidade, calculado a partir de uma taxa de desconto de 10% ao ano⁵⁶ e tempo de vida útil de 30 anos;

VOM_{CHP} = Custos variáveis da planta de cogeração (US\$/ano);

FOM_{CHP} = Custos fixos da planta de cogeração (US\$/ano);

CO₂ evitado CHP = Quantidade de CO₂ evitado com a planta de captura e cogeração (tCO₂/h);

FC = Fator de capacidade da planta, de 90%.

O custo da captura com caldeira, em US\$/ tCO₂ evitado, é análogo ao obtido na equação 8, porém deve-se somar ao numerador o custo com a eletricidade comprada do grid.

Este custo é calculado de acordo com a equação 13:

$$Custo\ com\ eletricidade = Cons.elet.\times tCO2\ capt \times Preço\ elet.\times 8760 \times FC \quad (13)$$

Onde:

Cons. elet = Consumo elétrico da planta de captura (MWh/tCO₂ capturado);

CO₂ capt = CO₂ capturado (t/h);

Preço elet = Preço da eletricidade de 165 US\$/MWh;

FC = Fator de capacidade da planta de 90%.

⁵⁶ Este trabalho considera custo a moeda constante, portanto, trata-se de uma taxa real e não nominal.

Assim, o custo da captura com a caldeira fica (equação 14):

$$Custo_{caldeira} = \frac{\frac{Inv.Capt+Inv.cald.}{FA} + VOM_{cald.} + FOM_{cald.} + Custo Elet.}{CO2\ evit\ cald. \times 8760 \times FC} \quad (14)$$

A tabela 26 resume os custos apenas com a unidade de captura, sem considerar a caldeira ou a cogeração – i.e. as utilidades necessárias à planta de captura. Estes custos são iguais em todas as quatro opções demonstradas na tabela 25, na medida em que sempre se adotam sistemas baseados em aminas.

Tabela 26: Custos relativos à captura de carbono por região brasileira.

Região	Nº Plantas	Inv. Captura ⁵⁷ (MUS\$)	VOM captura ⁵⁸ (MUS\$/ano)	FOM captura ⁵⁹ (MUS\$/ano)
Norte	7	431,95	61,47	15,57
Nordeste	21	1601,22	217,83	55,51
Sudeste	38	3747,85	486,52	124,77
Sul	10	1034,89	127,93	32,98
C.Oeste	9	845,57	108,63	27,88
Total	85	7661,48	1002,39	256,71

Fonte: Elaboração própria.

As tabelas 27, 28, 29 e 30 apresentam o CO₂ capturado, a emissão relativa à penalidade energética, os custos⁶⁰ com cada opção (A, B, C ou D) e, para o caso da caldeira, também há o custo com a eletricidade comprada do grid.

⁵⁷ Investimento da captura.

⁵⁸ *Variable operationg and maintenances*, isto é, custos variáveis da captura.

⁵⁹ *Fixed operationg and maintenances*, isto é, custos fixos da captura.

⁶⁰ Vale ressaltar que os custos apresentados são referentes ao ano de 2010.

Tabela 27: Custos relativos à opção A.

Caldeira GN (A)							
Região	Nº Plantas	CO ₂ capt. (t/h)	CO ₂ pen. ⁶¹ (t/h)	Inv. (MUS\$)	VOM cald. (MUS\$/ano)	FOM cald. (MUS\$/ano)	Eletric. ⁶² (MUS\$/ano)
Norte	7	305,96	72,76	27,796	170,51	14,58	91,54
Nordeste	21	1186,69	285,84	107,929	646,51	51,65	355,05
Sudeste	38	2898,54	706,41	263,878	1546,57	115,36	867,24
Sul	10	857,66	208,63	78,229	440,98	30,33	256,61
C.Oeste	9	667,99	162,32	60,852	352,18	25,76	199,86
Total	85	5916,84	1435,97	538,683	3156,75	237,67	1770,31

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 28: Custos relativos à opção B.

Caldeira Coque (B)							
Região	Nº Plantas	CO ₂ capt. (t/h)	CO ₂ pen. (t/h)	Inv. (MUS\$)	VOM cald. (MUS\$/ano)	FOM cald (MUS\$/ano)	Eletric. (MUS\$/ano)
Norte	7	305,96	110,68	98,66	145,43	14,58	91,54
Nordeste	21	1186,69	434,83	369,13	571,36	51,65	355,05
Sudeste	38	2898,54	1074,61	871,87	1412,03	115,36	867,24
Sul	10	857,66	317,38	239,43	417,03	30,33	256,61
C.Oeste	9	667,99	246,93	195,84	324,47	25,76	199,86
Total	85	5916,84	2184,42	1774,92	2870,32	237,67	1770,31

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 29: Custos relativos à opção C.

CHP GN (C)						
Região	Nº Plantas	CO ₂ capt. (t/h)	CO ₂ pen. (t/h)	Inv. (MUS\$)	VOM CHP (MUS\$/ano)	FOM CHP (MUS\$/ano)
Norte	7	305,96	57,83	137,31	152,65	16,71
Nordeste	21	1186,69	234,29	532,47	587,26	60,50
Sudeste	38	2898,54	594,44	1300,36	1423,84	138,26
Sul	10	857,66	182,37	384,64	415,49	37,12
C.Oeste	9	667,99	138,25	299,64	326,63	30,98
Total	85	5916,84	1207,17	2654,43	2905,86	283,56

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 30: Custos relativos à opção D.

CHP Coque (D)						
Região	Nº Plantas	CO ₂ capt. (t/h)	CO ₂ pen. (t/h)	Inv. (MUS\$)	VOM CHP (MUS\$/ano)	FOM CHP (MUS\$/ano)
Norte	7	305,96	87,97	146,92	115,59	16,71
Nordeste	21	1186,69	356,40	566,36	468,31	60,50
Sudeste	38	2898,54	904,27	1375,84	1188,21	138,26
Sul	10	857,66	277,42	395,50	364,53	37,12
C.Oeste	9	667,99	210,31	313,38	276,34	30,98
Total	85	5916,84	1836,37	2798,00	2412,99	283,56

Fonte: Elaboração própria.

A tabela 32 resume os custos de abatimento para as quatro opções consideradas, os quais incluem os custos fixos e variáveis e investimento da captura e das respectivas opções de geração de vapor e/ou eletricidade, assim como o custo da eletricidade comprada do grid, no caso das opções de uso da caldeira. Os custos foram calculados com uma taxa de desconto de 10% a.a., tempo de vida útil de 30 anos, preço de gás natural de 0,46 US\$/m³ (EPE, 2012), preço de coque de petróleo de 550 US\$/t (EPE, 2012) e preço da eletricidade industrial de 165 US\$/ MWh (EPE, 2012). As simulações na ferramenta IECM foram realizadas a partir de um teor de 19% v/v de CO₂ no exausto e a análise elementar do coque de petróleo assumida pode ser vista na tabela 31.

Tabela 31: Analise elementar do coque de petróleo assumido no IECM.

PC (kJ/kg)	3,04 x10⁴
Carbono (BM¹)	71,74
Hidrogênio (BM)	4,62
Oxigênio (BM)	6,09
Cloro (BM)	7,00 x 10 ⁻²
Enxofre (BM)	0,64
Nitrogênio (BM)	1,42
Cinzas (BM)	9,79
Umidade (BM)	5,63

(1) Base mássica

Fonte: Dados a partir de IECM.

Na simulação, a cogeração a gás natural aparece como a opção de menor custo para as regiões Sudeste, Sul e Centro-Oeste. Porém, para as regiões Nordeste e Norte, a cogeração a coque aparece como a mais barata. Este resultado justifica-se pelo fato de que, no Brasil, a eletricidade comprada pelo grid tem um custo elevado. Como a

cogeração produz, além do vapor, a eletricidade necessária ao processo, a compra desta última pelo grid deixa de ser necessária. Ademais, segundo os cálculos, o gás natural como combustível da cogeração resultou em uma maior quantidade de CO₂ evitada ao processo, o que leva a um menor custo de abatimento.

No entanto, as plantas do Norte e Nordeste têm, em média, menor capacidade de produção do que no resto do país. Quanto menor a capacidade da planta, a opção da cogeração a gás natural fica mais cara, por efeito de deseconomia de escala na turbina a gás e mesmo pela menor eficiência de 1^a lei de turbinas de menor porte, o que leva a um maior consumo de gás natural. Assim, nota-se que o efeito escala da cogeração impacta mais o custo do sistema a gás natural (ciclo Brayton) do que o do sistema a coque (ciclo Rankine) que, inclusive, se baseia em combustível de baixo valor, portanto, menos afetado por perdas de eficiência nos sistemas de menor porte.

Salvo para o exemplo que contabilizou custos de captura e cogeração em sua análise econômica (BARKER *et al.*, 2009), os custos das opções A, B, C, D são maiores do que os encontrados na literatura científica (tabela 4). No entanto, impende notar que, neste estudo, as simulações foram definidas para cada bloco do sistema de captura, incluindo o sistema de utilidades (caldeira ou cogeração) para lidar com as penalidades energéticas da captura. Logo, os custos calculados neste trabalho são mais reais, robustos e desagregados, incluindo o custo de capital, custos fixos e variáveis da captura e da caldeira ou cogeração, além do custo da eletricidade comprada do grid, no caso da caldeira. Os valores finais obtidos, na faixa entre 99 e 166 US\$/tCO₂, conforme a alternativa simulada, se coadunam com os valores de Barker *et al.* (2009), em torno de 150 US\$/tCO₂.

Tabela 32: Custo total relativo a opções A, B, C e D.

Região	Custo (US\$/tCO ₂ evitado)			
	CHP GN	Cald. GN	CHP coque	Cald. coque
Norte	117,44	176,99	112,71	199,95
Nordeste	116,41	173,82	115,91	200,26
Sudeste	115,29	170,45	124,77	209,35
Sul	113,35	165,45	121,04	197,20
Centro-Oeste	114,71	169,05	119,24	198,98

Fonte: Elaboração própria.

Em relação ao *footprint* da captura, segundo Parsons (2002), o *footprint* para a captura em uma termelétrica corresponde a 94 m²/MW. Por sua vez, conforme IEA/GHG (2008), uma área de 8200 m² é necessária para uma planta de cimento com produção de 1 Mt/ano. A tabela 33 apresenta o *footprint* estimado para a planta de captura (incluindo as utilidades) em cimenteiras brasileiras.

Tabela 33: Footprint de sistemas de captura em plantas cimenteiras por região.

Região	Município	Empresa	Footprint (m ²)
Norte	Porto Velho	Votarantim	4957
Nordeste	Fronteiras	João Santos	5112
C.Oeste	Sobradinho	Ciplan	23372
Sudeste	Volta Redonda	Votarantim	4938
Sul	Rio Branco do Sul	Votarantim	41009

Fonte: Elaboração própria a partir de IEA/GHG (2008) e Parsons (2002).

5.1.1. Criticidade da Água

Realizou-se também uma análise preliminar da relação demanda/disponibilidade da água, com o intuito de localizar as regiões que necessitariam de um melhor gerenciamento da água, insumo necessário ao processo de captura de carbono, segundo a rota aqui avaliada.

Seguiu-se a metodologia apresentada em ANA (2005), que considera dois critérios:

- Relação entre a vazão retirada e a vazão média, que é adotada pelo *European Environment Agency* e pelas Nações Unidas com as seguintes classificações apresentadas na tabela 34.

Tabela 34: Classificação dos Índices de Retirada de Água⁶³

Variação	Criticidade
< 5%	Excelente
A 10%	Confortável
10 a 20%	Preocupante
20 a 40%	Crítica
> 40%	Muito crítica

Fonte: ANA (2005).

- Relação entre a vazão de retirada e a disponibilidade hídrica, que reflete a situação da utilização dos recursos hídricos na Bacia Hidrográfica. Considera as mesmas variações relacionadas no primeiro critério. Este critério é mais realista e considera vazão com 95% de garantia do tempo adicionada da disponibilidade anual em lagos e reservatórios e das vazões regularizadas.

Os cadernos das bacias hidrográficas disponibilizadas pelo MMA (2005a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, l) apresentam a variação apresentada na tabela 34 para cada bacia e sub-bacia hidrográfica. Para as 85 cimenteiras brasileiras localizaram-se suas respectivas sub-bacias e variações, classificando-as quanto a sua criticidade em relação à demanda de água. O resultado pode ser visto na figura 38.

⁶³ Razão entre a retirada total anual e a vazão média de longo período.

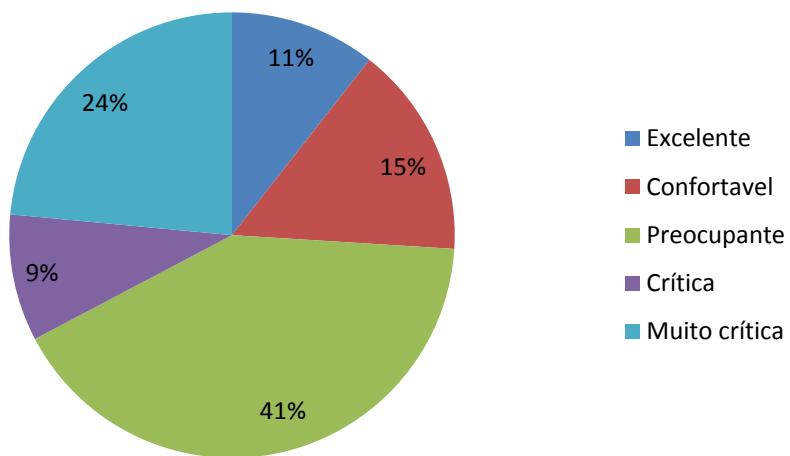


Figura 38: Criticidade da água segundo capacidade produtiva de cimenteiras brasileiras.

Fonte: Elaboração própria

Como se nota, parcela relevante das plantas de cimento do Brasil já se encontra em áreas críticas para disponibilidade de água. De fato, apenas 26% das plantas cimenteiras estariam em situação confortável/excelente em relação a este quesito. Como destacaram Hoffmann *et al.* (2014) e Merschmann *et al.* (2013), esta questão pode ser, de fato, crítica para o caso de sistemas de captura baseados em absorção química com aminas. No limite, poder-se-ia assumir, neste caso, conservadoramente, que, em relação à disponibilidade hídrica, apenas plantas em condição excelente, confortável ou, pelo menos, preocupante, estariam aptas a instalar a captura de carbono com aminas. Isto representa cerca de 67% das plantas, o que levaria a que potencial de captura antes estimado em 5917 tCO₂/h se reduzisse para 3964 t CO₂/h.

5.2 Potencial da aplicação da captura de carbono para o setor siderúrgico brasileiro

Conforme a descrição das rotas de captura de carbono aplicáveis ao setor siderúrgico e a tipologia das plantas brasileiras, é razoável considerar duas alternativas de captura associadas a plantas integradas a coque de carvão mineral no Brasil, no intervalo de tempo dos cenários adotados: a alternativa de TGRBF com captura, e a alternativa de captura na planta de cogeração associada à central siderúrgica.

Uma típica usina siderúrgica integrada a coque emite CO₂ a partir de diversas fontes (ver figura 39), sendo as emissões do alto-forno as mais importantes, representando 69% das emissões totais da planta (BIRAT, 2010), já que a maior parte da redução acontece no BF e é onde se necessita mais energia (BIRAT, 2010). O gás de topo do alto-forno é composto de 25% de CO₂, sendo o resto composto de CO numa concentração similar, e um complemento de nitrogênio. As outras fontes juntas representam 31% das emissões, com uma concentração menor de CO₂ (BIRAT, 2010).

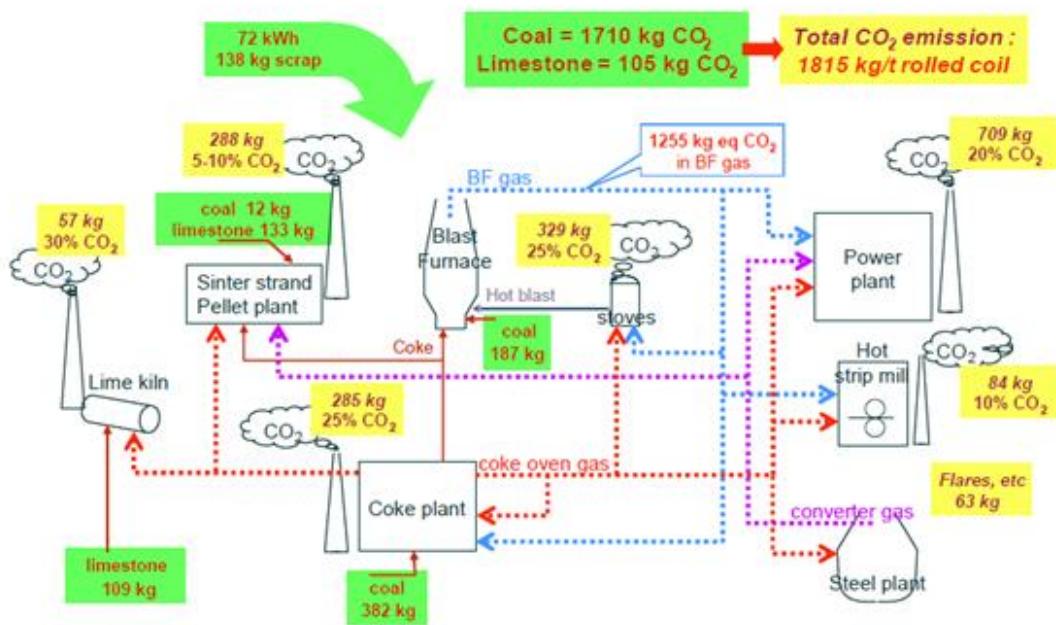


Figura 39: Emissões de CO₂ de uma usina siderúrgica integrada típica.

Fonte: Birat (2010).

Apesar de a concentração de CO₂ do gás de alto-forno ser alta, os custos para a captura na geração elétrica e no BF são similares. Wiley *et al.* (2011) preferem a captura na geração, já que esta é uma fonte direta de emissões de CO₂, enquanto o BF não é. A captura no alto-forno demandaria alterações nas características dos gases de combustão, que já são usados *onsite* como uma fonte significativa de combustível de baixa qualidade.

Um ponto importante a ser destacado é que as rotas de captura de carbono na indústria siderúrgica não correspondem necessariamente às categorias existentes de captura, que foram definidas para o contexto de geração de energia elétrica (portanto, associadas à

combustão). De fato, a maior parte da geração de CO₂ na siderurgia é relativa à redução do óxido de ferro (BIRAT, 2010), o que seria equivalente a uma rota de pré-combustão, onde, neste caso, antes da combustão do monóxido, haveria a redução do minério de ferro com produção de exausto com alto teor de CO₂.

Assim, neste estudo do setor siderúrgico brasileiro, além da captura na geração elétrica associada à planta integrada, optou-se por analisar a implementação da tecnologia TGRBF, que opera com oxigênio. A figura 40 mostra o balanço de carbono e CO₂ da uma planta que opera com TGRBF. As emissões são reduzidas em 65% se comparadas às da planta da figura 39. A concentração de CO₂ na corrente de gás de topo recuperada é significativamente maior do que a do BF convencional, cerca de 35% v/v.

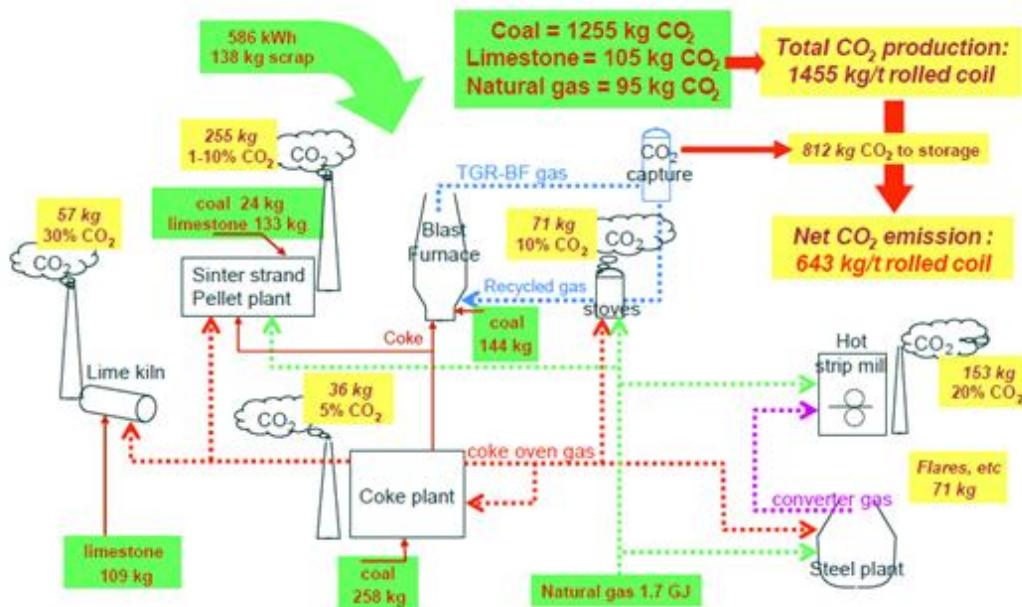


Figura 40: Emissões de CO₂ de uma usina com tecnologia TGRBF.

Fonte: Birat (2010)

Além disso, vale notar a redução da demanda energética e, sobretudo, de redutor (coque) por parte da planta modificada. Como desvantagem do balanço energético modificado, contudo, destaca-se a maior demanda por eletricidade da planta modificada, que deriva em grande medida do uso do gás de topo (CO) como redutor e não mais como fonte de geração elétrica em planta de cogeração. Assim, o princípio básico do processo proporciona economia de energia e matéria-prima, pois a captura de CO₂ e o reciclo do gás purificado deslocam a alta temperatura do equilíbrio químico (Reação de

Boudouard⁶⁴). O processo ainda usa coque e carvão com maior eficiência dentro do BF do que seria possível numa operação convencional. Isto equilibra, até certo ponto, os custos extras incorridos pela captura e armazenamento de carbono (BIRAT, 2010).

Birat (2010) considera as seguintes tecnologias de captura para o processo TGRBF: adsorção ou absorção pelos processos químico e físico, separação criogênica ou separação física por membranas. No entanto, em função da concentração do CO₂, no caso do TGRBF, a adsorção física (VPSA) aparece como a melhor em termos de desempenho técnico e econômico, tanto operacional como de capital.

A figura 41 apresenta o experimento TGRBF em Luleå, Suécia, com captura VPSA.

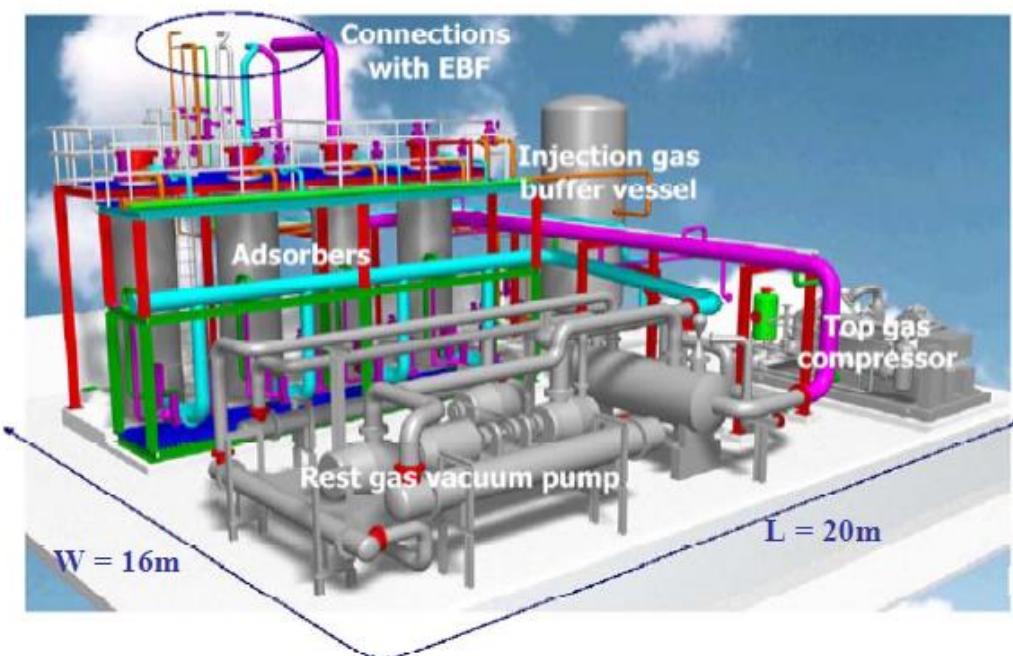


Figura 41: Experimento TGRBF em Luleå, Suécia.

Fonte: Birat (2010).

Ainda segundo Birat (2010), o TGRBF demandaria dez anos de pesquisa para se tornar comercialmente disponível. Logo esta tecnologia estaria disponível por volta de 2025, e pode ser aplicada em plantas existentes, como *retrofitting*. O tamanho das inovações é tal que parece pouco provável que esta tecnologia possa estar disponível no ritmo

⁶⁴ Reação de CO₂ com carbono (em excesso), na ausência de oxigênio.

assumido por Birat (2010), ainda mais em se tratando de um setor capital-intensivo. Deste modo, é razoável considerar que esta alternativa estaria disponível no Brasil no mínimo em 2025, e mais provavelmente em 2030 (*retrofit* de plantas existentes).

Em relação aos custos, Birat (2010) considera como otimistas os custos descritos na literatura, tanto os custos operacionais quanto os de capital. A literatura considera custos entre 40 a 50 US\$/tCO₂ (HOOEY *et al.*, 2013; LECOMTE *et al.*, 2010; IEA, 2008). No entanto, Birat (2010) os considera erroneamente estimados e com incertezas maiores que 100%.

Portanto, neste trabalho, o custo considerado foi de 56 US\$/t CO₂ (HOOEY *et al.*, 2013) multiplicado por um fator de contingência, a partir da metodologia da EPRI (2009). O nível de confiabilidade dos custos estimados (fator de contingência) depende da experiência existente e do nível do detalhe do projeto. Para quantificar este nível de confiabilidade, EPRI (2009) usa uma matriz que leva em consideração essas duas dimensões (ver tabelas 35 a 37).

Tabela 35: Classificação dos níveis de planejamento do projeto de acordo com o EPRI.

Classificação	Descrição
Atual	Dados detalhados sobre o processo e desenho mecânico, ou dados históricos de unidades existentes
Detalhada	Processo detalhado do projeto
Preliminar	Processo preliminar do projeto
Simplificada	Processo simplificado do projeto
Estimada	Projeto técnico e estimativas de custos a partir de dados de literatura

Fonte: EPRI (2009)

Tabela 36: A classificação de maturidade das tecnologias de acordo com a EPRI.

Classificação	Descrição
Madura	Experiência comercial significativa (várias unidades em operação comercial)
Comercial	Experiência comercial incipiente
Demonstração	Conceito verificado por unidade de demonstração integrada
Piloto	Conceito verificado por pequena unidade piloto
Laboratório	Conceito verificado por estudos laboratoriais e desenvolvimento inicial de hardware
Ideia	Sem desenvolvimento de hardware

Fonte: EPRI (2009)

Tabela 37: Matriz para avaliar o intervalo de precisão das estimativas de custo de acordo com as EPRI. Dados em%.

	Madura	Comercial	Demonstração	Piloto	Lab & Ideia
Atual	0	-	-	-	-
Detalhada	5 a 8	10 a 15	15 a 25	-	-
Preliminar	10 a 15	15 a 20	20 a 35	25 a 40	30 a 60
Simplificada	15 a 20	20 a 30	25 a 40	30 a 50	30 a 200
Estimada	-	30 a 80	30 a 80	30 a 100	30 a 200

Fonte: EPRI (2009)

A opção TGRBF está em estágio “piloto” e a estimativa é “estimada” (*Goal*), trata-se de uma meta, de uma estimativa a partir de dados da literatura. Logo o fator de contingência é 2, 100%. Logo, é razoável considerar um custo de abatimento de 112 US\$/tCO₂ para esta opção, assumindo-se ainda que ela estaria disponível para implementação no Brasil apenas em 2025-2030.

Para a captura na cogeração associada à central siderúrgica, foram escolhidas as usinas brasileiras integradas a carvão mineral com maiores capacidades. Foi atribuído um fator de emissão médio de 0,70 tCO₂/t aço (Birat, 2010) e os cálculos das emissões de CO₂ foram realizados a partir da capacidade instalada de cada usina, multiplicada por um fator de capacidade assumido como 90%. A tabela 38 resume as usinas consideradas para o cálculo da captura na cogeração, assim como as suas respectivas emissões para o cenário base.

Tabela 38: Emissões da cogeração de usinas integradas a carvão mineral.

Nº usinas¹	FE (tCO₂/t aço)	Emissão da cogeração sem captura (t/h)
5	0,70	2208,14

⁽¹⁾ As usinas consideradas são a Gerdau em Minas Gerais, CSN e ThyssenKrupp no Rio de Janeiro, Usiminas em São Paulo e ArcelorMittal no Espírito Santo.

Fonte: Elaboração própria a partir de IAB (2014) e Birat (2010)

A quantidade de CO₂ emitida no cenário base foi calculada como sendo o produto da produção de aço por hora e seu fator de emissão. A taxa de captura para o caso da cogeração foi considerada de 90%.

Os custos da captura foram obtidos a partir da simulação no IECM®, *Integrated Environmental Control Model*, programa de modelagem computacional que analisa os custos e desempenho dos equipamentos de controle de emissões em plantas termoelétricas. O programa permite ao usuário configurar a planta a ser modelada a partir de diversas tecnologias como controle de poluição e captura de carbono⁶⁵.

Ao iniciar o programa, o usuário deve escolher entre as seguintes tecnologias de geração: combustão em caldeira com a utilização de carvão (PC⁶⁶), queima de gás natural em turbina a gás em ciclo combinado (NGCC⁶⁷) e gasificação de carvão com tecnologia GE ou Shell (IGCC⁶⁸). Os cálculos foram feitos para as usinas integradas a carvão mineral, logo foi realizada a simulação das usinas a partir da tecnologia PC.

Depois de escolhida a tecnologia de geração, o usuário deve escolher as tecnologias de controle de emissão de poluentes como pode ser visto na figura 43. Para a usina siderúrgica foi considerada um FGD⁶⁹ e o sistema de captura de pós-combustão é baseado no sistema de amina.

⁶⁵ Diversos estudos utilizaram este *software* como ferramenta para análise econômica da captura de carbono como Rochedo (2011), Hoffmann (2010), Rubin *et al.* (2007a), Rubin *et al.* (2007b).

⁶⁶ *Pulverized Coal*.

⁶⁷ *Natural Gas Combined Cycle*.

⁶⁸ *Integrated Gasification Combined Cycle*.

⁶⁹ *Flue Gas Desulphurization*.

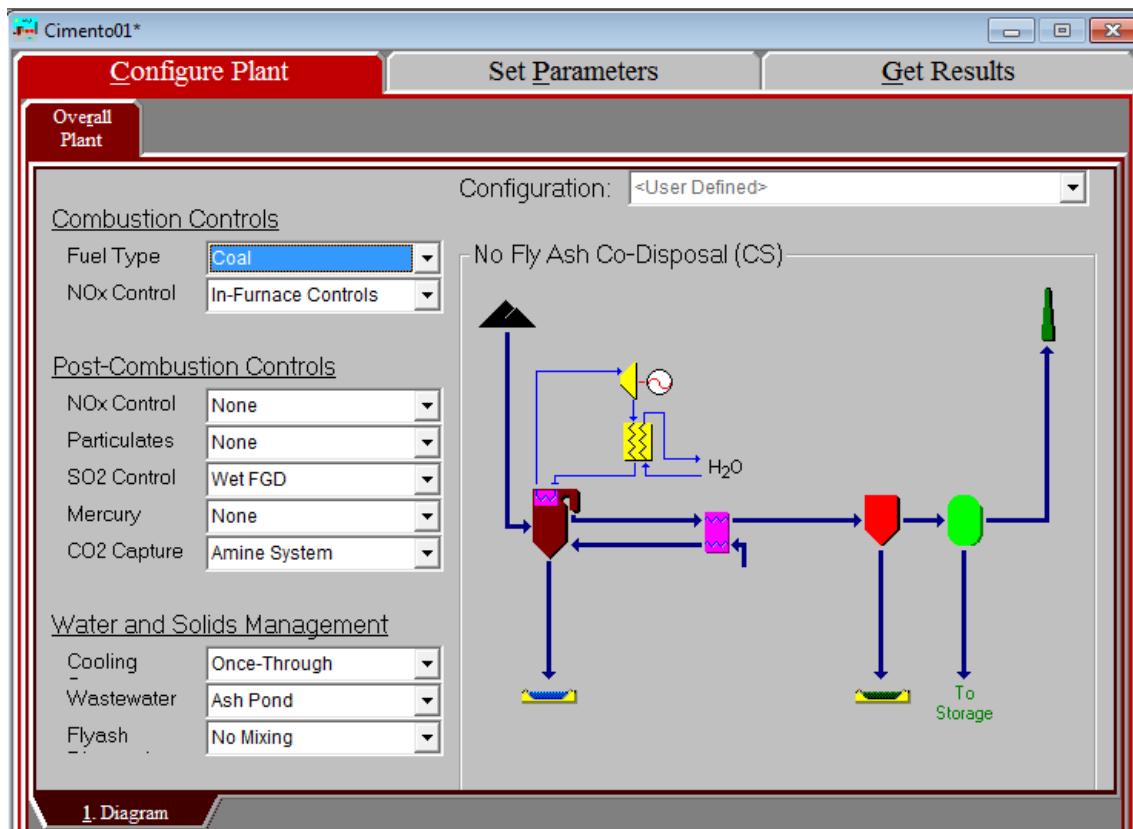


Figura 42: Tecnologias de controle emissão de poluentes consideradas para a captura na usina siderúrgica no IECM.

Fonte: Elaboração própria.

As usinas consideradas já possuem cogeração para produzir a eletricidade necessária à produção do aço, no entanto, para o sistema de captura é necessário vapor para a regeneração do solvente e eletricidade para compressão e bombeamento, logo assumiu-se que o vapor seria fornecido por uma caldeira a gás natural e a eletricidade do grid.

Em “*Get Results*” e “*CO₂ Capture*” é possível visualizar o balanço de energia da caldeira geradora de vapor, ou da planta de cogeração. Por exemplo, a figura 44 apresenta o balanço de energia para uma caldeira a gás natural.

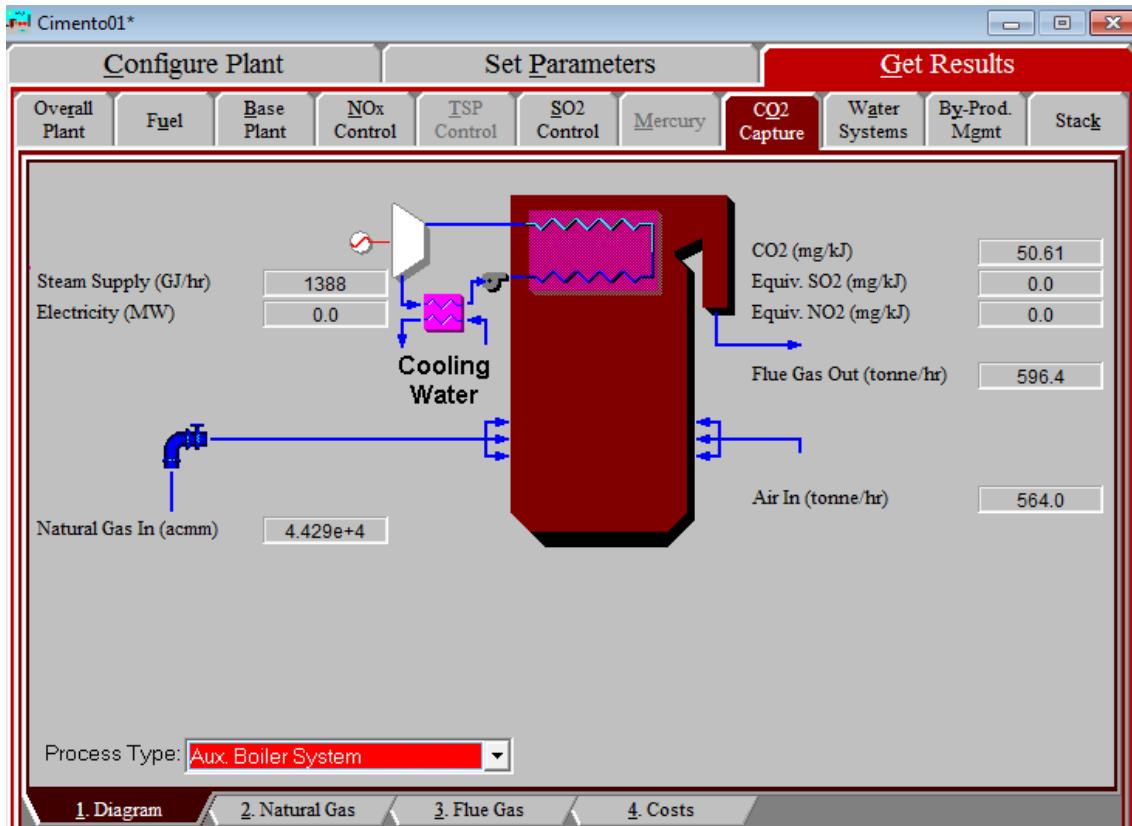


Figura 43: Fluxograma do balanço de energia da caldeira a gás natural no IECM.

Fonte: Elaboração própria.

A emissão de CO₂ a partir da caldeira a gás natural foi calculada a partir da equação 15.

$$\text{Emissão grid} = \text{Cons. elet. (MWh / t CO}_2 \text{ capt)} \times \text{CO}_2 \text{ capt (t/h)} \times \text{FE grid (tCO}_2/\text{MWh}) \quad (15)$$

Onde:

Emissão grid = Emissão de CO₂ pelo grid (tCO₂/h);

Cons. elet = Consumo elétrica da planta de captura (MWh/tCO₂ capturado);

CO₂ capt = CO₂ capturado (t/h);

FE grid = Fator de emissão do grid para o ano base (2010) de 0,0512 tCO₂/MWh (MCT, 2012).

O CO₂ evitado é a diferença entre o CO₂ emitido sem captura e com captura, levando em conta o CO₂ emitido pela caldeira ou planta de cogeração, isto é, a penalidade energética, como pode ser visto na equação 16:

$$CO2_{evitado} = CO2_{emitido\ sem\ CCS} - (CO2_{emitido\ com\ CCS} + penalidade\ energética) \quad (16)$$

Calculou-se no IECM o custo de capital, custos variáveis e fixos para a captura sem geração de vapor e, a seguir, com geração apenas de vapor (caldeira). Assim, o custo da captura com a caldeira fica (equação 17):

$$Custo_{caldeira} = \frac{Inv.Capt + Inv.cald. + VOM_{cald.} + FOM_{cald.} + Custo\ Elet.}{FA \times CO2_{evit\ cald.} \times 8760 \times FC} \quad (17)$$

Onde,

Inv. Capt = Investimento da planta de captura (US\$/ano);

Inv. CHP = Investimento da planta de cogeração (US\$/ano);

FA = Fator de Anuidade, calculado a partir de uma taxa de desconto de 10% e tempo de vida útil de 30 anos;

VOM_{cald} = Custos variáveis da caldeira (US\$/ano);

FOM_{cald} = Custos fixos da caldeira (US\$/ano);

CO2_{evitado\ cald} = Quantidade de CO₂ evitado com a planta de captura e caldeira (tCO₂/h);

FC = Fator de capacidade da planta, de 90%.

Custo Elet = Cons. elet. \times tCO₂ capt \times Preço elet. \times 8760 \times FC

Onde,

Cons. elet = Consumo elétrica da planta de captura (MWh/tCO₂ capturado);

CO₂ capt = CO₂ capturado (t/h);

Preço elet = Preço da eletricidade de 165 US\$/MWh;

FC = Fator de capacidade da planta de 90%.

A tabela 39 resume os custos apenas com a captura, sem considerar a caldeira.

Tabela 39: Custos relativos à captura do CO₂ emitido pela cogeração de usinas siderúrgicas.

Empresa	Município	Invest.captura ⁷⁰ (MUS\$)	VOM captura ⁷¹ (MUS\$/ano)	FOM captura ⁷² (MUS\$/ano)
Gerdau	Ouro Branco	362,07	36,25	9,62
CSN	Volta Redonda	386,79	38,21	10,16
ThyssenKrupp	Santa Cruz	395,39	38,88	10,34
Usiminas	Cubatão	258,02	27,67	7,28
ArcelorMittal	Serra	554,85	50,94	13,67

Fonte: Elaboração própria.

⁷⁰ Investimento da captura.

⁷¹ Variable operationg and maintenances, isto é, custos variáveis da captura.

⁷² Fixed operationg and maintenances, isto é, custos fixos da captura.

A tabela 40 apresenta o CO₂ capturado, a emissão relativa à penalidade energética e o custo com a eletricidade comprada do grid.

Tabela 40: Custos e emissões relativos à caldeira adicional.

Empresa	Município	CO ₂ capt. (t/h)	Pen. Energ (t/h)	Inv. Cald. (MUS\$/ano)	VOM cald. (MUS\$/ano)	FOM cald. (MUS\$/ano)	Elet Cald. (MUS\$/ano)
Gerdau	Ouro Branco	359,59	4,23	32,93	169,48	8,59	107,59
	Volta Redonda	389,16	4,58	35,65	182,24	9,06	116,43
ThyssenKrupp	Santa Cruz	399,54	4,71	36,60	186,70	9,22	119,54
	Usiminas	239,73	2,82	21,92	116,79	6,56	71,73
ArcelorMittal	Serra	599,32	7,06	54,99	270,92	12,08	179,31

Fonte: Elaboração própria.

Os custos de abatimento da captura na cogeração de usinas integradas a carvão mineral são apresentados na tabela 41.

Tabela 41: Custos de abatimento para a captura na cogeração de usinas integradas a carvão mineral.

Custo (US\$/tCO ₂ evitado) ⁽¹⁾
115,81

⁽¹⁾ As usinas consideradas são a Gerdau em Minas Gerais, CSN e ThyssenKrupp no Rio de Janeiro, Usiminas em São Paulo e ArcelorMittal no Espírito Santo.

Fonte: Elaboração própria.

Para a opção da aplicação da tecnologia TGRBF, neste caso, como antes demonstrado, o uso do gás de alto-forno (H₂ e CO) para reciclo, reduz o potencial de geração elétrica da usina típica. Assim, devido ao reciclo de CO para o alto-forno, há uma necessidade de 586 kWh/t aço, contra a demanda anterior de 72 kWh/t aço (BIRAT, 2010). Para isto, foi considerado nos cálculos que o montante adicional de eletricidade seria gerado por uma cogeração a gás natural. Logo, este montante é de 514 kWh/t aço. Para a cogeração, as emissões são de 370 g CO₂/kWh (RUBIN *et al.*, 2007). Com isso, há uma emissão adicional por produto de 190 kg CO₂/ t aço. Segundo Birat (2010) uma planta TGRBF emite 643 kg CO₂/ t aço e uma planta típica emite 1815 kg CO₂/ t aço, logo esta tecnologia proporcionaria uma redução das emissões de 65%. Contudo, se se adicionam as emissões da cogeração para suprir a eletricidade adicional, as emissões passam para

833 kg CO₂/ t aço, o que levaria a uma emissão evitada de (1815-833) kg CO₂/ t aço, ou seja, 54%. Assim, neste estudo, a taxa de captura utilizada para os cálculos na opção TGRBF é de 54%, a um custo anteriormente estimado em 112 US\$/tCO₂, assumindo-se ainda que esta opção estaria disponível para implementação no Brasil apenas em 2025-2030. Os resultados dos cálculos de potencial de abatimento para esta tecnologia estão apresentados na tabela 42.

Tabela 42: Fator de emissão e emissões de CO₂ referentes à tecnologia TGRBF.

Nº Usinas ⁽¹⁾	FE (tCO ₂ /t aço)	CO ₂ emitido sem captura (t/h)	CO ₂ evitado (tCO ₂ /h)
5	1,81	5709,63	3083,20

⁽¹⁾ As usinas consideradas são a Gerdau em Minas Gerais, CSN e ThyssenKrupp no Rio de Janeiro, Usiminas em São Paulo e ArcelorMittal no Espírito Santo.

Nota: Assume-se que esta opção estará disponível apenas a partir de 2025-2030. O custo de abatimento equivaleria a 104 US\$/tCO₂.

Fonte: Elaboração própria.

Vale notar que, apesar desta opção ser interessante do ponto de vista técnico, há uma barreira a sua implementação como *retrofit*, já que seria necessária a interrupção do funcionamento da usina e, portanto, levaria a perda de receita associada.

Finalmente, para as usinas EAF foi calculado o potencial de captura de CO₂ por MEA. As usinas listadas e suas respectivas capacidades nominais foram obtidas a partir de CGEE (2008) e o fator de emissão utilizada foi de 0,08 t CO₂/ t aço (IPCC, 2006). A tabela 43 resume as emissões de CO₂ para o cenário base por usina EAF no Brasil.

Tabela 43: Usinas EAF brasileiras, fator de emissão para o processo EAF e emissões para o cenário base.

Nº Usinas ⁽¹⁾	FE (tCO ₂ /t aço)	CO ₂ emitido sem captura (t/h)
16	0,08	103,25

⁽¹⁾ As usinas consideradas são a Sinobrás no Pará; a Gerdau do Ceará, Pernambuco, Bahia, Rio de Janeiro, duas em São Paulo, duas no Rio Grande do Sul e uma no Paraná; a ArcelorMittal em Minas Gerais, Espírito Santo e São Paulo; duas Votorantim no Rio de Janeiro; a Villares Metals em São Paulo.

Fonte: Elaboração própria a partir de CGEE (2008) e IPCC(2006).

Foi considerada uma taxa de captura de 90% na cogeração (vapor e eletricidade necessários à captura seriam fornecidos por uma central de cogeração). Para os cálculos dos custos foi feita uma simulação similar à captura na cogeração, já apresentada neste item.

O CO₂ emitido da cogeração, que gera a penalidade energética do processo, foi calculado de acordo com a equação 18:

$$CO2_{pen.CHP} = \frac{VOM\ CHP - VOM\ captura}{Preço\ GN} \times FE\ GN \quad (18)$$

Onde,

CO₂ pen_{CHP} = CO₂ emitido pela cogeração devido à penalidade energética (tCO₂/ano);

VOM_{CHP} = Custos variáveis da planta de cogeração (US\$/ano);

VOM_{captura} = Custos variáveis da planta de captura (US\$/ano);

Preço_{GN} = Preço do gás natural, 0,46 US\$/m³ (EPE, 2012);

FE_{GN} = Fator de emissão do gás natural 0,0023 tCO₂/m³ (IPCC, 2006).

O CO₂ evitado é a diferença entre o CO₂ emitido sem captura e com captura, levando em conta o CO₂ emitido pela planta de cogeração, isto é, a penalidade energética, como pode ser visto na equação 19:

$$CO2\ evitado = CO2\ emitido\ sem\ CCS - (CO2\ emitido\ com\ CCS + penalidade\ energética) \quad (19)$$

Calculou-se no IECM o custo de capital, custos variáveis e fixos para a captura sem geração de vapor e eletricidade, e, a seguir, com geração de ambos (cogeração). O custo da captura com a CHP (US\$/tCO₂ evitado) reúne os seguintes custos de acordo com a equação 20:

$$Custo_{CHP} = \frac{\frac{Inv.Capt + Inv.CHP}{FA} + VOM_{CHP} + FOM_{CHP}}{CO2\ evit\ CHP \times 8760 \times FC} \quad (20)$$

Onde,

Inv. Capt = Investimento da planta de captura (US\$/ano);

Inv. CHP = Investimento da planta de cogeração (US\$/ano);

FA = Fator de Anuidade, calculado a partir de uma taxa de desconto de 10% e tempo de vida útil de 30 anos;

VOM_{CHP} = Custos variáveis da planta de cogeração (US\$/ano);

FOM_{CHP} = Custos fixos da planta de cogeração (US\$/ano);

$CO2_{evitado\ CHP}$ = Quantidade de $CO2$ evitado com a planta de captura e cogeração (t $CO2$ /h);

FC = Fator de capacidade da planta, de 90%.

A tabela 44 resume os custos com a captura, sem considerar a cogeração.

Tabela 44: Custos relativos à captura por usina EAF.

Empresa	Estado	Invest. Captura (MUS\$)	VOM captura (MUS\$/ano)	FOM captura (MUS\$/ano)
Sinobrás	Pará	5,81	1,33	0,32
Gerdau	Ceará	3,07	0,80	0,19
Gerdau	Pernambuco	6,61	1,47	0,35
Gerdau	Bahia	8,15	1,74	0,42
ArcelorMittal	Minas Gerais	18,50	3,35	0,82
ArcelorMittal	Espírito Santo	10,37	2,11	0,51
Votorantim	Rio de Janeiro	11,79	2,34	0,57
Votorantim	Rio de Janeiro	15,89	2,96	0,72
Gerdau	Rio de Janeiro	21,05	3,71	0,91
Gerdau	São Paulo	8,90	1,87	0,45
ArcelorMittal	São Paulo	17,20	3,16	0,77
Gerdau	São Paulo	17,20	3,16	0,77
Villares Metals	São Paulo	2,70	0,72	0,17
Gerdau	Rio Grande do Sul	7,00	1,54	0,37
Gerdau	Rio Grande do Sul	8,00	1,72	0,41
Gerdau	Paraná	7,39	1,61	0,39

Fonte: Elaboração própria.

A tabela 45 apresenta o $CO2$ capturado, a emissão relativa à penalidade energética e os custos com a cogeração.

Tabela 45: Custos e desempenho relativos à captura com a cogeração – EAF.

Empresa	Estado	CO ₂ capt. (t/h)	CO ₂ pen CHP (t/h)	Invest. CHP (MUS\$/ano)	VOM CHP (MUS\$/ano)	FOM CHP (MUS\$/ano)
Sinobrás	Pará	2,74	0,89	1,16	1,40	0,29
Gerdau	Ceará	1,28	0,42	0,54	0,67	0,16
Gerdau	Pernambuco	3,20	1,03	1,36	1,63	0,32
Gerdau	Bahia	4,11	1,32	1,75	2,08	0,39
ArcelorMittal	Minas Gerais	10,96	3,42	4,65	5,39	0,81
ArcelorMittal	Espírito Santo	5,48	1,74	2,33	2,75	0,48
Votorantim	Rio de Janeiro	6,39	2,02	2,71	3,19	0,54
Votorantim	Rio de Janeiro	9,13	2,86	3,88	4,51	0,71
Gerdau	Rio de Janeiro	12,79	3,97	5,42	6,26	0,91
Gerdau	São Paulo	4,57	1,46	1,94	2,30	0,42
ArcelorMittal	São Paulo	10,05	3,14	4,26	4,95	0,76
Gerdau	São Paulo	10,05	3,14	4,26	4,95	0,76
Villares Metals	São Paulo	1,10	0,37	0,47	0,58	0,14
Gerdau	Rio Grande do Sul	3,42	1,10	1,45	1,74	0,34
Gerdau	Rio Grande do Sul	4,02	1,29	1,71	2,03	0,38
Gerdau	Paraná	3,65	1,18	1,55	1,85	0,36

Fonte: Elaboração própria.

Os custos de abatimento da captura nas usinas EAFs são apresentados na tabela 46.

Tabela 46: Custo de abatimento para as usinas EAFs.

Custo ⁽¹⁾ (US\$/tCO ₂ evitado)
152,16

⁽¹⁾ As usinas consideradas são a Sinobrás no Pará; a Gerdau do Ceará, Pernambuco, Bahia, Rio de Janeiro, duas em São Paulo, duas no Rio Grande do Sul e uma no Paraná; a ArcelorMittal em Minas Gerais, Espírito Santo e São Paulo; duas Votorantim no Rio de Janeiro; a Villares Metals em São Paulo.

Fonte: Elaboração própria.

Apesar de os custos de abatimento para a captura nas usinas EAFs se mostrarem superiores aos da captura nas usinas integradas, eles são inferiores aos apresentados por Wiley *et al.* (2011), de US\$ 250/ tCO₂ evitado. Não se discute atualmente na literatura a opção da captura nas usinas EAF. Seu preço é considerado alto, pelo fato de elas produzirem pequena quantidade de aço.

5.3 Potencial da Aplicação da Captura de Carbono para as plantas de amônia

O potencial da aplicação da captura de carbono foi estimado para as quatro mais importantes plantas de produção de amônia do país, sendo duas da Petrobrás e duas da Vale. Foi então estimada a emissão de CO₂ de cada planta para o cenário de referência, em que ainda não há a captura para estocagem de CO₂⁷³.

A captura de carbono, neste caso, está centrada na etapa de geração de hidrogênio do processo de produção de amônia. Para esta etapa, Lindsay *et al.* (2009) avaliam três grupos de alternativas de processos com captura de carbono, em relação ao case de referência: caso de referência, caso base, caso 2a, caso 2b e caso 3.

O caso de referência representa a configuração usual de produção de hidrogênio, com um reformador de vapor com PSA para produzir hidrogênio com alto grau de pureza (99,9%). Neste caso, a energia demandada pela planta é gerada por uma turbina que utiliza o vapor produzido pelo reformador. Este caso não apresenta captura de carbono. Seu fluxograma pode ser visto na figura 45.

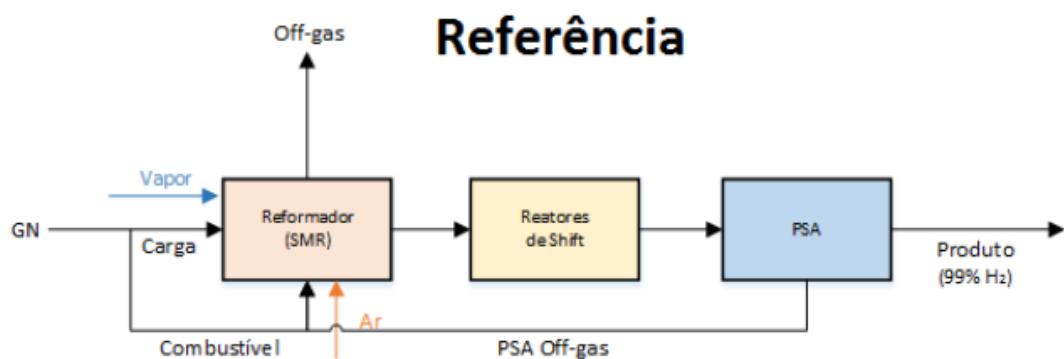


Figura 44: Fluxograma da produção de hidrogênio sem captura.

Fonte: Lindsay *et al.* (2009).

No caso base, a planta do caso de referência foi adaptada com uma planta Econamine FG PlusSM para capturar 85% do CO₂ do exausto do reformador. Optou-se pela rota de pós-combustão com amina, visto que essa é considerada um *benchmark* entre as

⁷³ Apenas para a produção de ureia e outros compostos, como já foi dito no item anterior.

tecnologias de captura. Neste caso, todo o vapor gerado pela planta de hidrogênio é utilizado para gerar eletricidade e comprimir o CO₂ para exportação. Vapor adicional é gerado por uma caldeira auxiliar para atender a demanda de energia da regeneração do solvente. O fluxograma do caso base pode ser visto na figura 46.

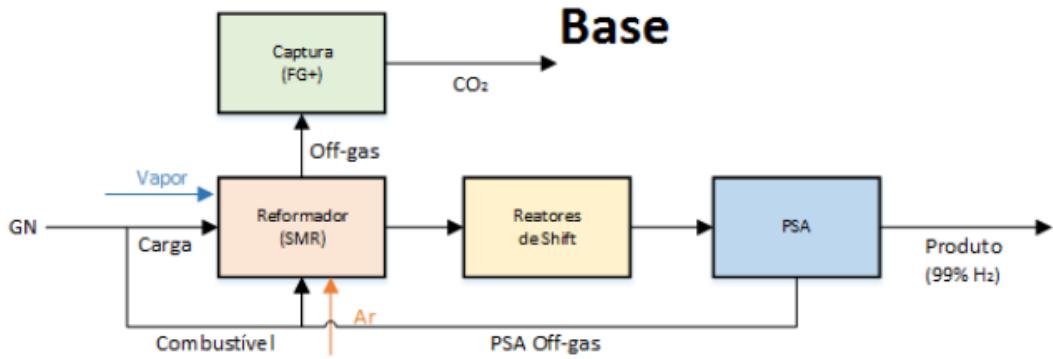


Figura 45: Fluxograma da produção de hidrogênio com captura para o caso base.

Fonte: Lindsay *et al.* (2009).

O caso 2a refere-se à substituição da purificação por adsorção (PSA) por uma purificação baseada em absorção por MDEA. A captura do CO₂ da corrente de processo é realizada na própria etapa da purificação do hidrogênio. Deve-se destacar que, apesar da facilidade da captura neste caso, o produto hidrogênio não possui uma pureza tão alta quanto o da PSA. Tipicamente, a purificação baseada em PSA consegue atingir purezas de hidrogênio acima de 99,99%, enquanto a absorção é limitada por volta de 95%. Todo o vapor produzido pela planta é utilizado para gerar eletricidade e para comprimir o CO₂. O fluxograma deste caso pode ser visto na figura 47.

Caso 2A

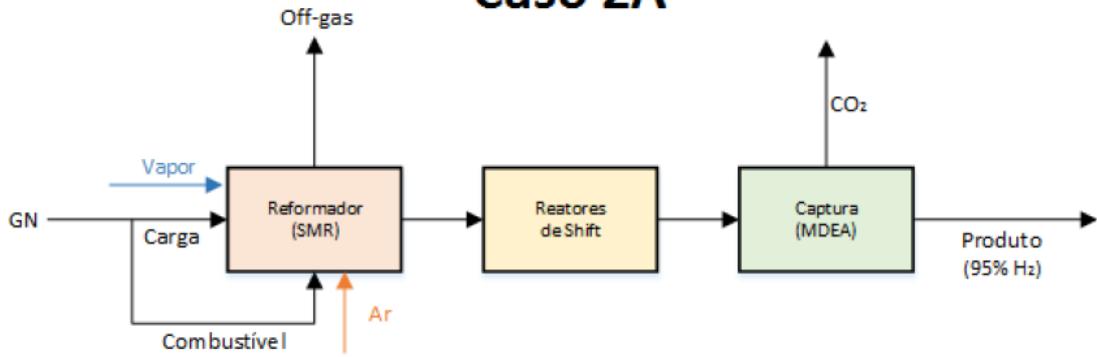


Figura 46: Fluxograma da produção de hidrogênio com captura para o caso 2a.

Fonte: Lindsay *et al.* (2009).

O caso 2b, assim como o 2a, considera a substituição da purificação por adsorção (PSA) por uma purificação baseada em absorção por MDEA. No entanto, neste caso, não é realizada apenas a captura da corrente de processo, mas também a captura do exausto do forno reformador. Este exausto envolve a combustão apenas do gás natural, já que não existe mais a purga da PSA. A captura do exausto é feita por absorção pelo processo Econamine FG+. Seu fluxograma é representado na figura 48.

Caso 2B

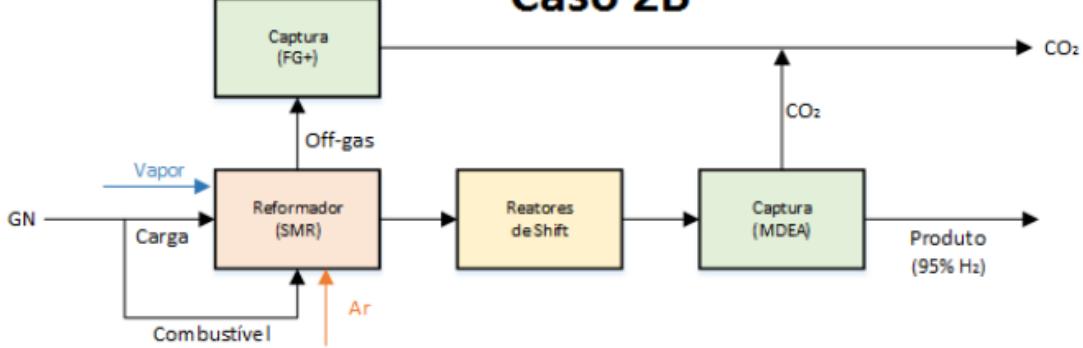


Figura 47: Fluxograma da produção de hidrogênio com captura para o caso 2b.

Fonte: Lindsay *et al.* (2009).

O caso 3 substitui o processo do caso de referência de reforma a vapor (SMR) pelo processo de reforma autotérmica (ATR). Este novo processo envolve a combinação da combustão parcial do gás natural com oxigênio e as reações de reforma a vapor. A combustão, neste caso, não é completa, gerando CO e água. Para este processo, é

necessária uma unidade de purificação por MDEA e uma ASU (Unidade de Separação de Ar), para fornecer oxigênio puro. Este processo ainda não é comercial para produção de hidrogênio, devido ao alto custo de capital e operacional de uma ASU. Seu fluxograma pode ser visto na figura 49.

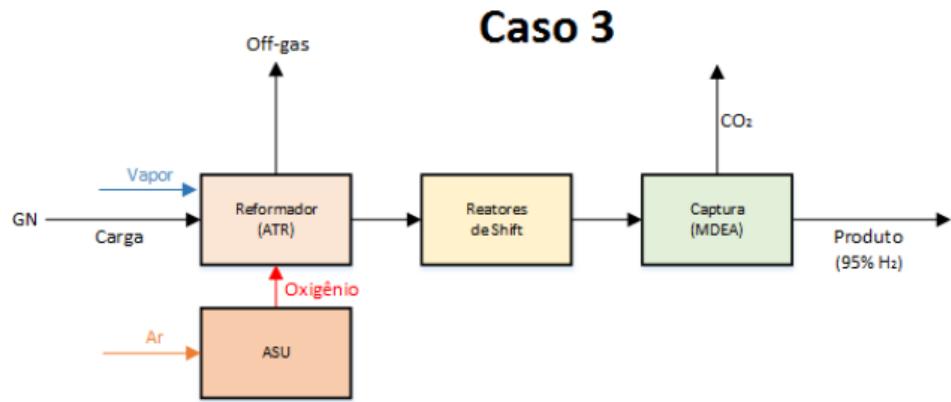


Figura 48: Fluxograma da produção de hidrogênio com captura para o caso 3.

Fonte: Lindsay *et al.* (2009).

Neste trabalho, foi considerada a produção de hidrogênio com captura de carbono por MDEA (caso 2a), por apresentar o menor custo de produção de hidrogênio e menor custo de abatimento, entre as opções descritas (ver tabela 47). O fator de emissão do gás natural utilizado foi de 56,1 tCO₂/TJ (IPCC, 2006) e, para o caso da Vale, foi utilizado o fator de emissão da nafta de 73,3 tCO₂/TJ (IPCC, 2006). Foi considerada uma taxa de captura de 59% (LINDSAY *et al.*, 2009). Os dados de consumo total de energia e consumo de H₂ para produção de amônia foram obtidos de *Hydrocarbon Processing* (2005).

Tabela 47: Casos de Captura em UGH por Absorção Química.

	Referência	Base	Caso 2a	Caso 2b	Caso 3
CO ₂ emitido (Mt/ano)	1,2	0,31	0,49	0,11	0,23
CO ₂ evitado (Mt/ano)	-	0,89	0,71	1,09	0,97
Redução das emissões(%)	-	74	59	91	81
Investimento (MUS\$)	289	538	373	552	451
Custo O&M(US\$/ano)	145	181	153	168	160
Custo H ₂ (US\$/Kg)	1,3	1,8	1,5	1,7	1,6
Custo do CO ₂ evitado (US\$/t)	-	71	24	47	34

Fonte: Lindsay *et al.*, (2009)

A tabela 48 apresenta os dados de consumo total de energia, consumo de energia para produção de H₂ e taxa de captura de CO₂ utilizados nos cálculos para os resultados apresentados na tabela 49, que apresenta as emissões totais energéticas e de processo de CO₂ de cada planta de amônia no Brasil para um cenário sem captura (linha de base), isto é, sem considerar a captura para ureia.

Tabela 48: Consumo de energia para produção de amônia e CO₂ capturado para a produção de hidrogênio.

Empresa	Mat.prima	Cons. total (GJ/ t amônia.)	Cons. GN ou nafta (GJ/t amônia)	% CO ₂ Capt. (UGH)
Petrobrás (1)	GN	33,8	32,3	59
Petrobrás (2)	GN	33,8	32,8	59
Vale (1)	Resíduo asfáltico	45,0	43,0	59
Vale (2)	HC leve e/ou GN	45,0	43,0	59

Fonte: Lindsay *et al.* (2009) e *Hydrocarbon Processing* (2005).

Tabela 49: Emissões de CO₂ para as plantas de amônia brasileiras, sem considerar a captura para ureia.

Empresa	Local	Mat.prima	Produção (t/ano)	Emissão CO ₂ de processo (Mt/ano)	Emissão CO ₂ energético (Mt/ano)
Petrobrás (1)	BA	GN	375417,42	0,40	0,31
Petrobrás (2)	SE	GN	345839,08	0,38	0,28
Vale (1)	PR	Resíduo asfáltico	310951,80	0,58	0,45
Vale (2)	SP	HC leve e/ou GN	159894,45	0,30	0,23
Total	-	-	1192102,75	1,66	1,26

Fonte: Elaboração própria a partir de ABIQUIM (2013) e VALE (2011).

As emissões de CO₂ de processo e energéticas apresentadas na tabela 48 foram calculadas de acordo com a equação 21 e 22:

$$\text{Emissão CO}_2 \text{ proc.} = \text{Cons.}_{GN \text{ ou Nafta}} \times \text{Prod. NH}_3 \times FE_{GN \text{ ou nafta}} \times \%CO_2 \text{ capt}$$

(21)

$$\text{Emissão CO}_2 \text{ energ.} = \text{Cons.}_{GN \text{ ou Nafta}} \times \text{Prod. NH}_3 \times FE_{GN \text{ ou nafta}} \times (1 - \%CO_2 \text{ capt}) +$$

$$[\text{Cons. total} - \text{Cons. H}_2] \times \text{Prod. NH}_3 \times FE_{GN}$$

(22)

Onde:

Cons._{Gn} ou nafta = Consumo de gás natural ou nafta para produção de NH₃ (GJ/tNH₃);

Prod.NH₃ = Produção anual de NH₃ (t/ano);

FE_{GNou nafta} = Fator de emissão do gás natural (56,1 tCO₂/TJ) ou da nafta (73,3 tCO₂/TJ)

%CO₂ = Taxa de CO₂ capturado.

As emissões de CO₂ de processo e energética, para cada empresa, antes de serem descontadas as emissões de CO₂ que são destinadas à produção de ureia, podem ser vistas na tabela 50.

Tabela 50: Emissões de CO₂ por planta de amônia, antes da produção de ureia.

Empresa	Emissões de processo (Mt/ano)	Emissões energéticas (Mt/ano)
Petrobrás (1)	0,40	0,31
Petrobrás (2)	0,38	0,28
Vale (1)	0,58	0,45
Vale (2)	0,30	0,23
Total	1,66	1,26

Fonte: Elaboração própria

A tabela 51 apresenta as emissões de CO₂ de processo que são direcionadas para a produção de ureia, para o cenário de referência.

Tabela 51: Produção de ureia por planta, consumo de CO₂ por tonelada de ureia produzida e consumo de CO₂ anual para a produção de ureia.

Empresa	Produção ureia (t/ano)	Cons. CO ₂ (tCO ₂ /t ureia)	Cons. CO ₂ para prod. ureia (Mt/ano)
Petrobrás (1)	374358,78	0,73	0,27
Petrobrás (2)	496876,20	0,73	0,36
Vale (1)	476456,63	0,73	0,35
Vale (2)	0,00	0,00	0,00

Fonte: Elaboração própria a partir de Hydrocarbon Processing (2005)

O consumo de CO₂ para a produção de ureia apresentado na tabela 50 foi calculado a partir da equação 23:

$$\text{Cons. CO}_2 \text{ ureia} = \text{Cons. CO}_2 \times \text{Prod. ureia} \quad (23)$$

Onde,

Cons. CO₂ ureia = Consumo de CO₂ (tCO₂/t_{ureia});

Prod. ureia = Produção anual de ureia (t/ano).

Com a produção de ureia, as emissões de CO₂ se reduzem. Assim, a quantidade de CO₂ anual que se pode capturar é a diferença entre as emissões de CO₂ de processo (tabela 48) e as emissões de CO₂ que são descontadas, já que o gás é utilizado para a produção de ureia (tabela 51). Vale lembrar que este estudo considera apenas a captura para o CO₂ de processo, não considerando o CO₂ energético, já que este é mais diluído, o que encareceria a captura. A tabela 52 apresenta as emissões de CO₂, já descontando o CO₂ que é direcionado para a produção de ureia, o CO₂ energético, que continua o mesmo antes da captura para a ureia, e a emissão total.

Tabela 52: Emissões de CO₂ anuais após a captura para a produção de ureia.

Empresa	Emissão CO ₂ processo após ureia (Mt/ano)	CO ₂ energ. após ureia (Mt/ano)	Emissão Total (Mt/ano)
Petrobrás (1)	0,13	0,31	0,44
Petrobrás (2)	0,01	0,28	0,29
Vale (1)	0,23	0,45	0,68
Vale (2)	0,30	0,23	0,53
Total	0,67	1,26	1,94

Fonte: Elaboração própria

Assim, as emissões de processo que podem ser capturadas, após descontada a parcela de CO₂ que é removida para a produção de ureia, correspondem a 0,67 Mt/ano. Esta corrente de CO₂ é pura, assim o custo de abatimento para capturar este CO₂, que é ventado atualmente, é inferior a US\$ 5/t CO₂, que é o custo apenas de compressão e desidratação. Este custo foi calculado no IECM.

Para esta simulação, considerou-se uma planta apenas com sistema de captura com MEA 7m e os parâmetros *default* do programa. A simulação feita resultou num custo de capital para compressão e desidratação em torno de US\$ 62 milhões para uma quantidade de CO₂ capturado em torno de 4 Mt CO₂/ano. Nivelou-se o custo a uma taxa de desconto de 10%, e a razão entre este custo de capital nivelado e quantidade de CO₂ capturado ao ano, resulta em um custo de abatimento em torno de US\$ 2/ t CO₂.

Foi também calculado o potencial da captura de CO₂ envolvendo mudança no processo, utilizando para a produção de hidrogênio, a captura com absorção física, com Selexol como solvente (INL, 2010). Esta situação apresenta um maior custo de abatimento, já que é necessário alterar o processo produtivo da amônia. Para tal, foi utilizada uma taxa de captura de 73,3% (INL, 2010) e um consumo de H₂ de 27,4 GJ/t (HYDROCARBON PROCESSING, 2005) amônia para as plantas da Petrobrás, que utilizam gás natural como matéria-prima, e de 36,4 GJ/t amônia para as plantas da Vale que utilizam além de gás natural, resíduo asfáltico e hidrocarbonetos leves.

As emissões de CO₂ para este cenário com captura com Selexol podem ser vistas na tabela 53.

Tabela 53: Emissões de CO₂ para captura na produção de amônia utilizando Selexol como solvente.

Empresa	Emissão CO ₂ de processo (Mt/ano)	Cons. CO ₂ p/ prod. ureia (Mt/ano)	Emissão CO ₂ de proc. após ureia (Mt/ano)	Emissão CO ₂ energét. (Mt/ano)	Emissão total (Mt/ano)
Petrobrás (1)	0,42	0,27	0,15	0,19	0,34
Petrobrás (2)	0,39	0,36	0,03	0,16	0,19
Vale (1)	0,61	0,35	0,26	0,27	0,53
Vale (2)	0,31	0,00	0,31	0,14	0,45
Total	1,73	0,98	0,75	0,75	1,50

Fonte: Elaboração própria.

Comparando as tabelas 52 e 53, nota-se que este novo processo emite 1,50 Mt/ano, contra 1,94 Mt/ano do processo anterior, utilizando MDEA para produção de hidrogênio. Assim, esta mudança de processo reduz consideravelmente as emissões.

Para o cálculo de potenciais e custos de abatimento, foram consideradas três situações:

- A) Não muda o processo, mas passa a capturar e, a seguir, muda o processo;
- B) Muda o processo, não captura e, a seguir, captura;
- C) Muda e captura simultaneamente.

Para a opção A, o potencial de abatimento total para todas as quatro plantas de amônia é de 0,67 Mt/ano que é a diferença entre as emissões de processo antes da produção de ureia (tabela 50) e o consumo de CO₂ para produção de ureia (tabela 51). Como o

processo não é alterado, o custo de abatimento é inferior a US\$ 5/ t CO₂ evitado, que, como já mencionado, é o custo referente apenas à compressão e desidratação.

Para a segunda etapa da opção A, que consiste em mudar o processo, fazendo a captura, o potencial é de 0,51 Mt/ano, que é exatamente a diferença entre as emissões energéticas do processo com MDEA e com o novo processo, com Selexol. O custo de abatimento para esta etapa é de US\$ 197, 44/ t CO₂ evitado. Os dados de custos da produção de H₂ por MDEA e Selexol foram obtidos de INL (2010). Este custo foi calculado a partir das seguintes informações apresentadas na tabela 54.

Tabela 54: Custos para produção de hidrogênio utilizando MDEA e Selexol.

Empresa	Custo Prod. H ₂ MDEA (\$/kgH ₂)	Custo Prod. H ₂ Selexol (\$/kgH ₂)	Delta Custo (M\$/ano)
Petrobrás (1)	1,60	1,83	15,24
Petrobrás (2)	1,60	1,83	14,04
Vale (1)	6,00	6,90	47,33
Vale (2)	6,00	6,90	24,34

Fonte: INL(2010)

A diferença entre os custos nos dois casos foi calculada a partir da equação 23

$$A = (B - C) \times D \times E \quad (23)$$

Onde:

A= Delta custo em MUS\$/ano;

B = Custo da produção de H₂ por Selexol em US\$/kg H₂;

C = Custo da produção de H₂ por MDEA em US\$/kg H₂;

D = 0,18 tH₂/t amônia (HYDROCARBON PROCESSING, 2005);

E = Produção de amônia em kg.

Assim, este custo de abatimento de US\$ 197, 44/ t CO₂ evitado foi calculado como sendo a razão entre o “Delta Custo” e a diferença entre as emissões de CO₂ energético dos dois processos.

Para o caso B, o potencial de mudar o processo, mas não capturar, é de 0,44 Mt/ano, que é a diferença entre as emissões totais de CO₂ no processo com MDEA e no processo com Selexol, ambas após a produção de ureia. Seu custo de abatimento é de US\$ 231,65/ t CO₂ evitado, que é a razão entre o “Delta Custo” (MUS\$ 100,94/ano) e o potencial de abatimento (0,44 MtCO₂/ano).

Para a segunda etapa da opção B, que faz a captura já com o novo processo, o custo de abatimento é inferior a US\$ 5/ t CO₂ evitado, já que não há alteração de processo, e o potencial é de 0,75 Mt/ano, que é a diferença entre as emissões do processo MDEA, das emissões de CO₂ energético do processo Selexol e do potencial da primeira etapa do caso B, de 0,44 Mt/ano.

Para o caso C, em que há mudança e captura, o potencial é de 1,19 Mt/ano, calculado como sendo a diferença entre as emissões do processo MDEA e das emissões de CO₂ energético do processo Selexol e o custo de abatimento é de US\$ 85,15/ t CO₂ evitado, que é a razão entre o “Delta Custo” (MUS\$ 100,94/ano) e o potencial de abatimento (1,19 MtCO₂/ano).

Os potenciais e custos de abatimento se resumem na tabela 55.

Tabela 55: Potenciais e custos de abatimento para a captura na produção de amônia no Brasil.

	Potencial (Mt/ano)	Custo (US\$/t CO ₂ evitado)
Caso A		
1^a etapa	0,67	5,00
2^a etapa	0,51	197,44
Caso B		
1^a etapa	0,44	231,65
2^a etapa	0,75	5,00
Caso C	1,19	85,15

Fonte: Elaboração própria.

Sem levar em consideração o tempo, nas opções apresentadas para a captura, todas as três opções são equivalentes em custo total, já que para um gráfico potencial x custo (figura 50), suas áreas seriam as mesmas. Isto não acontece em abatimento ou relação benefício-custo. O que vai interferir é o tempo, que considera uma taxa de desconto.

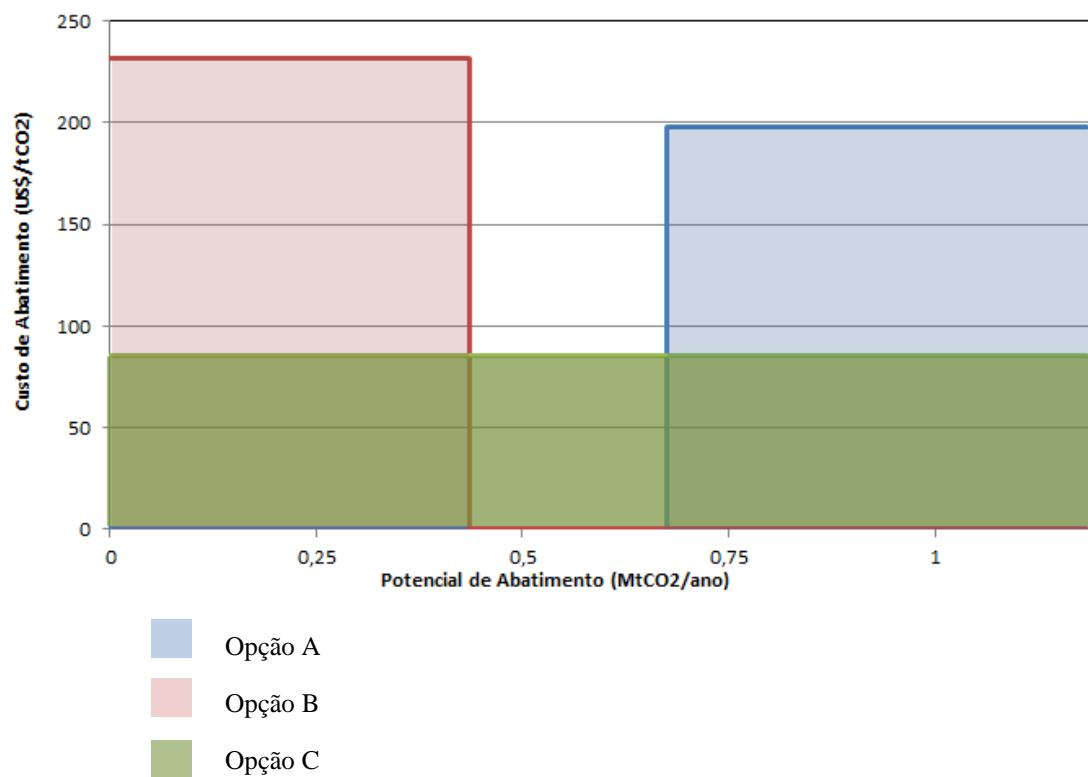


Figura 49: Gráfico apresentado as opção A, B e C.

Fonte: Elaboração própria.

5.3.3 Potencial da Aplicação da Captura de Carbono para as plantas de amônia futuras

Foi calculado o potencial da aplicação da captura para as plantas de amônia inseridas no plano de expansão do governo, são elas: UFN III, prevista para 2014, UFN IV, prevista para 2018 e UFN V, prevista para 2015⁷⁴. As futuras plantas e suas respectivas produções de amônia e ureia estão apresentadas na tabela 56.

⁷⁴ Ainda é incerto o início da operação desta planta para 2015.

Tabela 56: Plantas de amônia e/ou ureia no plano de expansão de fertilizantes.

Empresa	Localização	Mat.prima	Produção amônia (t/ano)	Produção ureia (t/ano)
UFN III	MS	GN	761000	1210000
UFN IV	ES	GN	430000	763000
UFN V	MG	GN	519000	0

Fonte: ANDA (2013)

Os mesmos cálculos foram realizados para estas UFN's e, devido à grande quantidade de ureia que será produzida nas UFN's III e IV, não sobrará CO₂ de processo para ser capturado e então estocado. Assim, o potencial de captura de CO₂ foi calculado apenas para a UFN V.

A tabela 57 apresenta os dados utilizados para o cálculo da UFN V e as emissões de CO₂ para o cenário de referência para esta planta que produz apenas amônia. Nota-se que a quantidade de CO₂ disponível para a captura é de 0,56 Mt/ano, referentes ao CO₂ de processo.

Tabela 57: Emissões de CO₂ para a planta de amônia UFN V para o processo de produção de hidrogênio usando MDEA.

Planta	Cons Total (GJ/ t amonia)	Cons H ₂ (GJ/tNH ₃)	% CO ₂ Capt (UGH)	CO ₂ de processo (Mt/ano)	CO ₂ energético (Mt/ano)	Emissão Total (Mt/ano)
UFN V	33,8	32,3	59,20%	0,56	0,43	0,98

Fonte: Elaboração própria a partir de do capítulo de refino no relatório técnico de CCS.

Assim, como para as plantas existentes, foi também calculado o potencial da captura de CO₂ envolvendo mudança no processo, utilizando para a produção de hidrogênio, a captura com absorção física, com Selexol como solvente. Com a mudança do processo, a quantidade de CO₂ que pode ser capturada é de 0,58 Mt/ano e a emissão total de CO₂ se reduz de 0,98 Mt/ano (tabela 57) para 0,84 Mt/ano (tabela 58).

Tabela 58: Emissões de CO₂ para a planta UFN V para o processo de produção de hidrogênio usando Selexol.

Planta	Cons H ₂ (GJ/tNH ₃)	% CO ₂ Capt (UGH)	CO ₂ de processo (Mt/ano)	CO ₂ energético (Mt/ano)	Emissão Total (Mt/ano)
UFN V	27,4	73,3%	0,58	0,26	0,84

Fonte: Elaboração própria a partir de do capítulo de refino no relatório técnico de CCS.

Para o cálculo de potenciais e custos de abatimento, foram consideradas também três situações:

- A) Não muda o processo, mas passa a capturar e, a seguir, muda o processo;
- B) Muda o processo, não captura e, a seguir, captura;
- C) Muda e captura simultaneamente.

Para a opção A, o potencial de abatimento da planta UFN V é de 0,56 Mt/ano (vide tabela 56). Como o processo não é alterado, o custo de abatimento é inferior a US\$ 5/ t CO₂ evitado, que, como já mencionado, é o custo referente apenas à compressão e desidratação.

Para a segunda etapa da opção A, que consiste em mudar o processo, fazendo a captura, o potencial é de 0,17 Mt/ano, que é exatamente a diferença entre as emissões energéticas do processo com MDEA e com o novo processo, com Selexol. O custo de abatimento para esta etapa é de US\$ 123,41/ t CO₂ evitado. Este custo foi calculado a partir das seguintes informações apresentadas na tabela 59.

Tabela 59: Custos para produção de hidrogênio utilizando MDEA e Selexol.

Custo Prod. H ₂ MEA (\$/kgH ₂)	Custo Prod. H ₂ Selexol (\$/kgH ₂)	Delta Custo (M\$/ano)
1,6	1,83	21,07

Fonte: Capítulo de refino no relatório técnico de CCS.

Assim, este custo de abatimento de US\$ 123,41/ t CO₂ evitado foi calculado como sendo a razão entre o “Delta Custo” e a diferença entre as emissões de CO₂ energético dos dois processos.

Para o caso B, o potencial de mudar o processo, mas não capturar, é de 0,14 Mt/ano, que é a diferença entre as emissões totais de CO₂ no processo com MDEA e no processo com Selexol. Seu custo de abatimento é de US\$ 147,65/ t CO₂ evitado, que é a razão entre o “Delta Custo” e o potencial de abatimento.

Para a segunda etapa da opção B, que faz a captura já com o novo processo, o custo de abatimento é inferior a US\$ 5/ t CO₂ evitado, já que não há alteração de processo, e o potencial é de 0,58 Mt/ano, que é a diferença entre as emissões do processo MDEA, das

emissões de CO₂ energético do processo Selexol e do potencial da primeira etapa do caso B, de 0,14 Mt/ano.

Para o caso C, em que há mudança e captura, o potencial é de 0,73 Mt/ano, calculado como sendo a diferença entre as emissões do processo MDEA e das emissões de CO₂ energético do processo Selexol e o custo de abatimento é de US\$ 28,96/ t CO₂ evitado, que é a razão entre o “Delta Custo” e o potencial de abatimento.

5.4 Síntese dos Resultados

O resumo das rotas selecionadas para cada processo produtivo avaliados neste trabalho, com seus respectivos potenciais e custos de abatimento para o ano de 2010 pode ser visto na tabela 60.

Tabela 60: Resumo dos potenciais e custos de abatimentos calculados para cada setor analisado.

	Rotas	Pot. Abatim. (MtCO₂/ano)	Custo Abatim. (US\$/tCO₂)		
Cimento	Absorção química	46,6	115,4		
	TGRBF	24,3	112,0		
Siderurgia	Captura CHP-integrada MEA	15,7	115,8		
	Captura EAF MEA	0,7	152,2		
Opção A					
1 ^a etapa					
2 ^a etapa					
Amônia	Opção B				
	1 ^a etapa		231,6		
	2 ^a etapa		< 5		
Opção C					
1,2					
85,2					

Fonte: Elaboração própria.

A partir da tabela 60, nota-se que a captura na produção da amônia, aparece como a mais barata, no entanto, o setor de cimento apresenta o maior potencial de abatimento. Ainda para o setor de cimento, é possível capturar CO₂ com tecnologias maduras, mas com custos elevados, havendo perspectivas da inovação com *looping* químico, que reduziriam drasticamente estes custos.

⁷⁵ Pela simulação do IECM, o custo de abatimento foi estimando em aproximadamente US\$ 2/t CO₂.

Apesar de o Brasil ainda não possuir obrigatoriedade de redução de emissões, a captura de carbono pode ser incentivada a partir de outras formas, como venda de créditos de emissões evitadas ou a determinação de metas voluntárias. O Brasil apresentará na COP 21, em dezembro de 2015, o potencial e o custo de abatimento em setores-chave brasileiros, o que inclui a indústria.

A figura 50 apresenta os preços de carbono do mercado EU ETS (*European Union Emission Trading Scheme*).

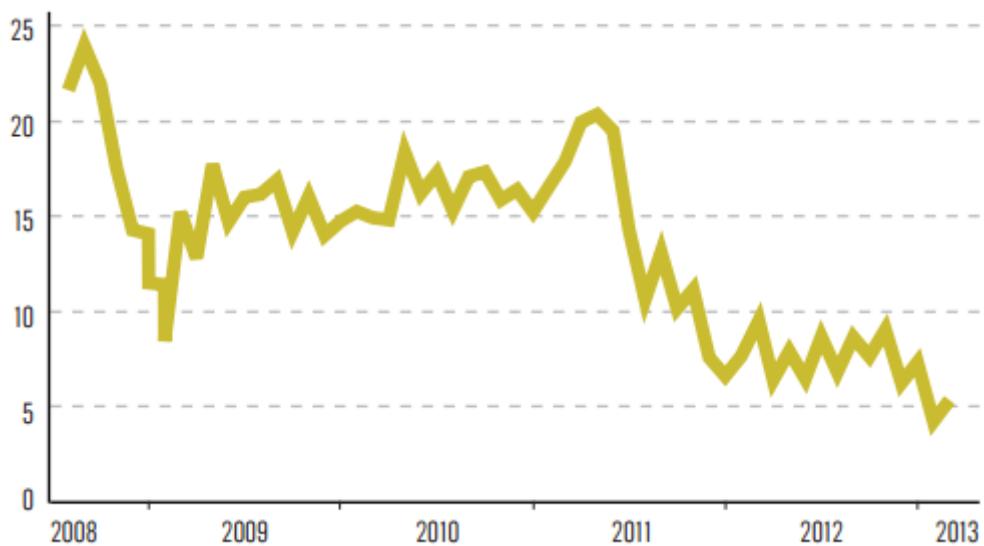


Figura 50: Preços de carbono do mercado EU ETS em €/tCO₂.

Fonte: The Climate Group (2013).

Pela figura 50, nota-se que em todo o período analisado, salvo no caso da amônia, os custos de abatimento calculados são superiores aos preços de carbono do mercado EU ETS.

Van der Zwaan *et al.* (2015), Van Ruijven *et al.* (2015) e Clarke *et al.* (2015) modelaram cenários de preços de carbono. Para o cenário de baixo preço, chegou-se a um resultado de US\$ 10/ tCO₂ em 2020 e de US\$ 32/ tCO₂ em 2050. Para o cenário de alto preço, o CO₂ valeria em 2020 US\$ 50/ tCO₂ e, em 2050, US\$ 162/ tCO₂. Assim, a captura de carbono nos setores de cimento e siderurgia, diante dos processos estudados e na falta de inovações radicais, somente seria viável no cenário de alto preço de carbono identificado na literatura a partir da segunda metade do período até 2050.

6. Conclusão e Recomendações

A fim de se atingir metas de mitigação de CO₂, a captura de carbono é importante para plantas industriais. Para as indústrias de cimento, siderurgia e química, que produzem quantidades significativas de CO₂, esta tecnologia é uma opção para reduzir emissões de CO₂ em larga escala.

Este trabalho avaliou o potencial técnico-econômico da aplicação de captura de carbono nos setores da siderurgia, cimento e produção de amônia, além de elaborar uma revisão de literatura das rotas tecnológicas já estudadas internacionalmente em processos industriais.

No primeiro capítulo foi apresentada a relevância deste trabalho, os estudos internacionais que já foram realizados neste tema, bem como o panorama brasileiro dos setores industriais analisados e o procedimento metodológico utilizado.

No capítulo 2 foram descritas as rotas de captura de carbono como a pós-combustão, pré-combustão, oxi-combustão e *looping* químico. As tecnologias de captura como absorção química, absorção física, membranas, adsorção e destilação criogênica foram descritas no capítulo 3.

No capítulo 4, foram analisadas as aplicações das diferentes rotas nos setores de cimento, siderurgia e produção de amônia, bem como os custos de suas aplicações de acordo com diversos autores. Para o setor de cimento, as rotas que poderiam ser aplicadas seriam a absorção química, a oxi-combustão e o *looping* químico. Para o setor de siderurgia, foram analisadas diferentes processos de produção de aço e a possibilidade de aplicação da captura. Os processos analisados foram alto-forno convencional, *Top Gas Recycling Blast Furnace* (TGRBF), *Smelting Reduction*, *Direct Reduced Iron* (DRI), Processo HIsarna. Na produção de amônia, o CO₂ já é capturado. No entanto, ele é utilizado em outros processos e não para armazenamento. A produção de ureia a partir de amônia é uma eficiente opção para capturar CO₂, no entanto a emissão deste GEE é apenas realocada da planta de amônia para a agricultura. Se o CO₂ da planta de amônia for capturado e armazenado, o *stripper* é um local conveniente para coletar este gás. Isto já é feito, sendo o CO₂ comprimido e enviado para a planta de ureia. Para a captura, o mesmo sistema será utilizado para secar e comprimir o CO₂, em

uma corrente quase pura, a um baixo custo, inferior a US\$ 5/t CO₂ evitado, e enviá-lo para um duto.

No capítulo 5 foram descritos estes setores industriais no Brasil, com seus respectivos processos produtivos, características gerais, consumo de energia e emissões.

Por fim, no capítulo 6, foram apresentados os resultados que incluem o potencial técnico e econômico da aplicação da captura de carbono nos setores de cimento, siderurgia e produção de amônia no Brasil.

Para o setor de cimento, entre as rotas analisadas, a única disponível comercialmente para as plantas cimenteiras existentes no Brasil é a rota de pós-combustão com absorção química. Ela permitiria, inclusive, o *retrofit* de parte das plantas existentes no Brasil. Para calcular o potencial desta rota, foi considerado que o vapor e a eletricidade necessários à planta de captura seriam gerados a partir de uma planta de cogeração a gás natural ou coque de petróleo (combustível usualmente empregado por plantas de cimento no Brasil), ou uma caldeira a coque de petróleo ou gás natural geraria o vapor, e a eletricidade seria comprada ao grid.

A simulação foi feita neste estudo dentro da ferramenta IECM®, *Integrated Environmental Control Model* e apresentou como opção de menor custo a cogeração a gás natural (média de 114 US\$/tCO₂ evitado) para as regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste e, para as regiões Norte e Nordeste a opção de menor custo foi a cogeração a coque (média de 117 US\$/tCO₂ evitado). O potencial bruto de captura estimado para plantas de cimento em operação no Brasil foi de 5917 tCO₂/h. Este potencial desconsidera restrições de demanda por água e *footprint*.

Neste sentido, realizou-se também uma análise preliminar da relação demanda/disponibilidade da água, com o intuito de localizar as regiões que necessitariam de um melhor gerenciamento da água, insumo necessário ao processo de captura de carbono, segundo a rota de pós-combustão com aminas. Como resultado, parcela relevante das plantas de cimento do Brasil já se encontra em áreas críticas para disponibilidade de água. De fato, apenas 26% das plantas cimenteiras estariam em situação confortável/excelente em relação a este quesito. No limite, poder-se-ia assumir, neste caso, conservadoramente, que, em relação à disponibilidade hídrica, apenas plantas em condição excelente, confortável ou, pelo menos, preocupante, estariam aptas

a instalar a captura de carbono com aminas. Isto representa cerca de 67% das plantas, o que levaria a que potencial de captura, antes estimado em 5917 tCO₂/h, se reduzisse para 3964 t CO₂/h.

Em relação ao setor de siderurgia, a análise tecnológica indicou a pertinência de focar o estudo em duas alternativas de captura associadas a plantas integradas a coque de carvão mineral no Brasil: a alternativa de TGRBF com captura, e a alternativa de captura na planta de cogeração associada à central siderúrgica. Logo, além da captura na geração elétrica associada à planta integrada, optou-se por analisar a implementação da tecnologia TGRBF, que opera com oxigênio.

Para a tecnologia TGRBF, estimou-se que as emissões são reduzidas em 54% se comparadas a uma planta típica e considerando-se a necessidade de geração adicional de eletricidade em uma termelétrica a gás natural. A concentração de CO₂ na corrente de gás de topo recuperada é significativamente maior do que a do alto-forno convencional, cerca de 35% v/v. No entanto, o TGRBF ainda está em desenvolvimento e prevê-se que estará disponível por volta de 2025-2030, podendo, então, ser aplicada em plantas existentes, como *retrofitting*. O custo de abatimento estimado correspondeu a 112 US\$/tCO₂, considerando-se uma maior de contingência de projeto e processo de uma tecnologia ainda não madura, e a quantidade de CO₂ evitada para as 5 usinas analisadas totalizou 3083,20 tCO₂/h. A opção TGRBF permitiria o *retrofit* em plantas existentes.

Para a captura na cogeração associada à central siderúrgica, foram avaliadas as usinas brasileiras integradas a carvão mineral com maiores capacidades. O potencial bruto de captura na cogeração das usinas em operação no Brasil foi estimado em 1987 tCO₂/h, a um custo de abatimento de 116 US\$/t CO₂ evitado.

Finalmente, para as usinas EAF foi calculado o potencial de captura de CO₂ por MEA. O potencial bruto de captura para as usinas EAF em operação no Brasil foi estimado em 93 tCO₂/h, a um custo de abatimento de 152,16 US\$/t CO₂ evitado.

Para o setor de amônia, calculou-se o potencial da aplicação da captura de carbono para as quatro mais importantes plantas de produção de amônia do país, sendo duas da Petrobrás e duas da Vale. Foi então calculada a emissão de CO₂ de cada planta para o cenário de referência, em que ainda não há a captura para estocagem de CO₂.

Considerou-se a produção do hidrogênio necessário à produção da amônia com captura por MDEA e, em outro caso, por Selexol, demandando mudança no processo. Para o cálculo de potenciais e custos de abatimento, foram consideradas três situações: Não muda o processo, mas passa a capturar e, a seguir, muda o processo (opção A); muda o processo, não captura e, a seguir, captura (opção B); muda e captura simultaneamente (opção C).

Para a opção A, o potencial de abatimento total para todas as quatro plantas de amônia é de 0,67 Mt/ano e o custo de abatimento é inferior a US\$ 5/ t CO₂ evitado, que é o custo apenas de compressão e desidratação. Para a segunda etapa da opção A, que consiste em mudar o processo, fazendo a captura, o potencial é de 0,51 Mt/ano e o custo de abatimento para esta etapa é de US\$ 197/ t CO₂ evitado.

Para o caso B, o potencial de mudar o processo, mas não capturar, é de 0,44 Mt/ano e seu custo de abatimento é de US\$ 232/ t CO₂ evitado. Para a segunda etapa, que faz a captura já com o novo processo, o custo de abatimento é inferior a US\$ 5/ t CO₂ evitado e o potencial é de 0,75 Mt/ano.

Finalmente, para o caso C, em que há mudança e captura, o potencial é de 1,19 Mt/ano e o custo de abatimento é de US\$ 85,15/ t CO₂ evitado.

Calculou-se também o potencial de captura de carbono para as plantas de amônia inseridas no plano de expansão do governo, são elas; UFN III, IV e V. No entanto, as duas primeiras, devido à quantidade de produção prevista de ureia, não apresentaria sobra de CO₂ de processo para a captura. Realizou-se então o cálculo apenas para a UFN V, que não produzirá ureia.

Assim como para as plantas existentes, foram consideradas as três opções de captura com ou sem mudança de processo (A, B ou C). Para a opção A, o potencial de abatimento da planta UFN V é de 0,56 Mt/ano e o custo de abatimento é inferior a US\$ 5/ t CO₂ evitado, referente à compressão e desidratação. Para a segunda etapa da opção A, que consiste em mudar o processo, fazendo a captura, o potencial é de 0,17 Mt/ano e o custo de abatimento para esta etapa é de US\$ 123/ t CO₂ evitado.

Para o caso B, o potencial de mudar o processo, mas não capturar, é de 0,14 Mt/ano e seu custo de abatimento é de US\$ 148/ t CO₂ evitado. Para a segunda etapa da opção B,

que faz a captura já com o novo processo, o custo de abatimento é inferior a US\$ 5/ t CO₂ evitado e o potencial é de 0,58 Mt/ano.

Para o caso C, em que há mudança e captura, o potencial é de 0,73 Mt/ano e o custo de abatimento é de US\$ 298/ t CO₂ evitado.

O potencial de menor custo das plantas de amônia existentes é o caso C (US\$ 85/ t CO₂ evitado), pelo fato de seu potencial de abatimento ser o maior entre as opções analisadas. As plantas novas poderiam já considerar a captura ou, pelo menos, ser *capture ready*, visto que estas podem capturar CO₂ a custos menores (US\$ 298/ t CO₂ evitado) do que uma planta existente na mesma rota (caso C).

Existe potencial de captura no setor industrial brasileiro, mas salvo no caso da amônia, este tende a superar US\$ 50/t CO₂. Os resultados estão de acordo com os potenciais e custos de abatimento já calculados por estudos anteriores. Políticas públicas devem ser desenvolvidas sob medida para cada setor para que a implementação da captura seja adequada.

Em relação a estudos futuros, recomenda-se:

- Analisar o potencial técnico-econômico para outros setores como papel e celulose, refino de petróleo e outros subsetores da química, como petroquímica e soda cloro;
- Incluir nos custos da implantação da captura, aqueles relacionados à estocagem do CO₂ ou, eventualmente, sua transformação em outro produto químico;
- Identificação dos desafios associados à aplicação desta tecnologia, bem como as políticas públicas necessárias ao seu desenvolvimento;
- Discutir a questão do transporte e armazenagem de CO₂ no que concerne às barreiras logísticas e regulatórias;
- Analisar a possibilidade de se considerar uma central de utilidade única para um polo industrial que insira uma unidade de captura. Com isso, ao invés de investir em uma nova planta de cogeração por usina, a central de utilidade poderá levar a uma redução de custos;
- Simular o problema em um caso real de uma planta específica no Brasil;
- Analisar perspectivas de inovação em membranas, adsorção e *looping* químico.

Referências

ABIQUIM, 2014. Associação Brasileira da Indústria Química. Anuário da Indústria Química Brasileira, 2014.

ADANEZ, J., ABAD, A., LABIANO, F., GAYAN, P., DIEGO, L., 2012. “Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming Technologies: A review”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, p. 215-282.

ANA, 2005. Agência Nacional das Águas. Disponibilidade e demandas de recursos hídricos no Brasil. Brasília: 2005.

ARASTO, A., TSUPARI, E., KARKI, J., SIHVONEN, M., LILJA, J., 2013. Costs and potential of carbon capture and storage at na integrated steel mill. *Energy Procedia*. Finland, 2013.

AVAMI, A., SATTARI, S. Energy Conservation Opportunities: Cement Industry in Iran. *International Journal of Energy*. 2007.

AXENS, 2005. Petrochemical Processes 2005. Axens FP Group Technologies.

BAJAY, S. V., et al. Oportunidades de eficiência energética para indústria: setor químico / sérgio Valdir Bajay, andré Beissmann, filipe debonzi gorla. – Brasília: cni, 2010. 182 p. isBn 978-85-7957-005-6.

BAKER, R.W., Lokhandwala, K., 2008. Natural gas processing with membranes: an overview. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 109–121.

BARKER, D. J., TURNER, S. A., NAPIER-MOORE, P. A., CLARK, M., DAVISON, J.E., 2009. CO2 Capture in the Cement Industry. UK, 2009. ENERGY PROCEDIA.

BEN, 2012. Balanço Energético Nacional. Empresa de Pesquisa Energética- EPE. Relatório Final, 2012.

BENHELAL., E., ZAHEDI, G., SHAMSAEI, E., BAHADORI, A., 2012. Global Strategies and Potentials to Curb CO2 Emissions in Cement Industry. *Journal of Cleaner Production*, 2012.

BERNSTEIN, L., J. Roy, K. C. Delhotal, J. Harnisch, R. Matsuhashi, L. Price, K. Tanaka, E. Worrell, F. Yamba, Z. Fengqi, 2007: Industry. In *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

BILYOK, C., LAWAL, A., WANG, M., SEIBERT, F., 2012. Dynamic modelling, validation and analysis of post-combustion chemical absorption CO₂ capture plant. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2012.

BIRAT, J.P., 2010. Steel sectoral report. Contribution to the UNIDO roadmap on CCS-fifth draft. Amsterdam, 2010.

BLOMEN, E., HENDRIKSA, C., NEELE, F., 2009. Capture technologies: Improvements and Promising Developments. Utrecht, the Netherlands. *Energy Procedia*. 2009.

BOSOAGA, A., MASEK, O., OKEY, J.E., 2009. CO₂ Capture Technologies for Cement Industry. *Energy Procedia*, 2009.

BUENDIA L., MIWA K., NGARA, T., TANABE, K. Published: IGES, Japan. Cement Research Academy. 2009.

CAO, Y., CASENAS, B., PAN, WP. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 2. Redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier. *Energy Fuels* 2006;20(5):1845–54.

CEMENTKILNS, 2012. Disponível em http://www.cementkilns.co.uk/data_coke.html. Acesso em 02 de junho de 2014.

CGEE, 2010. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Siderurgia no Brasil 2010-2025. Série Documento Técnicos. Novembro, 2010.

CHAFFEE, A. et al., 2007. CO₂ capture by adsorption: Materials and process development. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(1), 11-18.

CHIU, P., KU, Y, 2012. Chemical Looping Process - A Novel Technology for Inherent CO₂ Capture. Department of Chemical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, No. 43, Sec. 4, Keelung. Rd., Da'an Dist., Taipei 106, Taiwan, 2012.

CIFERNO, J. et al., 2009. DOE/NETL's Carbon Capture R&D Program for Existing Coal-Fired Power Plants.

CIPEC, 2009. Canadian Industry Program for Energy Conservation. Canadian Cement Industry. Energy Benchmarking. Summary Report. Canada, 2009.

CLARKE, L., MCFARLAND, J., OCTAVIANO, C., VAN RUIVEN, B.;, BEACH, R., DAENZER, K., HERNANDEZ, S., LUCENA, A.F.P., KITOUS, A., LABRIET, M., RODRIGUEZ, A.M.L., MUNDRA, A., VAN DER ZWAAN, B., 2015. Long-term mitigation potential and current policy trajectories in Latin American countries. *Energy Econ.*

CNI, 2010. Confederação Nacional das Indústrias. Oportunidades de eficiência energética para a indústria: relatório setorial: cimento. Brasília: CNI, 2010.

CNI, 2012a. Indústria Brasileira de Cimento: Base para a construção do desenvolvimento. Confederação Nacional da Indústria. Brasília, 2012.

CNI. 2012b. A Indústria do Aço no Brasil - Encontro da Indústria para a Sustentabilidade. Brasília : Confederação Nacional da Indústria, 2012.

COLLOT, A., 2006,. Matching gasification technologies to coal properties. *International Journal of Coal Geology*, 65, 3-4, p. 191– 212.

COSTA, I., 2009. Análise do Potencial Técnico do Sequestro Geológico de CO2 no Setor Petróleo no Brasil. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

CSI, 2012. *Cement Sustainability Initiative*. Disponível em <<http://www.wbcsdcement.org/>> Acesso em 20 de maio de 2014.

CSI/ECRA, 2009 Cement Sustainability Initiative and European Cement Research Academy, 2009. Development of State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing: Trying to Look Ahead. CSI/ECRA – Technology Papers .Geneva.

CSI, 2014. *Cement Sustainability Initiative*. Disponível em <<http://www.wbcsdcement.org/>> Acesso em 22 de setembro de 2014.

DEAN, C., HILLS, T., FLORIN, N., DUGWELL, D., FENNELL, P.S., 2013. Integrating Calcium Looping CO2 Capture with the Manufacture of Cement. Reino Unido. *Energy Procedia*.

DEAN, C.C., BLAMEY, J., FLORIN, N.H., AL-JEBOORI, M.J., FENNELL., P.S., 2011. The calcium looping cycle for CO2 capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production. Reino Unido. *Chemical Engineering Research and Design*.

Dennis JS, Scott SA, Hayhurst AN. In situ gasification of coal using steam with chemical looping: a technique for isolating CO2 from burning a solid fuel. *J Energy Inst* 2006;79(3):187–90.

DORILEO, I.L., BAJAY, S.V., GORLA, F.D., 2010, Oportunidades de eficiência energética na indústria. Relatório setorial: setor cimenteiro. Brasília, CNI.

DRAGE, T. et al., 2008. Thermal stability of polyethylenimine based carbon dioxide adsorbents and its influence on selection of regeneration strategies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1-3), p. 504-512.

EBC, 2012. Núcleo de Estudos de Economias de Baixo Carbono. Indústria de Cimento. Relatório Final. Ribeirão Preto, 2012.

ECRA, 2009a. European Cement Research Academy. Development of the State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing; Trying to Look Ahead. Cement Sustainability Initiative. Geneva, 2009.

ECRA, 2009b. European Cement Research Academy. ECRA CCS Project e Report about Phase II. TR-ECRA-106/2009.

ECRA, 2012. European Cement Research Academy. Technical Report. ECRA CCS Project – Report on Phase III.

Energy Technology Perspectives, 2008, scenarios and strategies to 2050, IEA, OECD/IEA, 2008, 643 pages.

EPE, 2009. Empresa de Pesquisa Energética. Caracterização do Uso da Energia no Setor Siderúrgico Brasileiro. Rio de Janeiro, 2009.

EPE, 2014. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2014.

EPRI, 2009. Program on technology innovation: integrated generation technology. 1013829 Technical Update. <<http://mydocs.epri.com/docs/>

EUROPEAN COMISSION, 2014. Top Gas Recycling Blast Furnace Process. ULCOS TGRBF. Bruxelas, 2014.

FANTI, O.D., 2010. Emissões de Gases de Efeito Estufa nos Processos Industriais: Indústria Química.. Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM.

FARLA, J., HENDRIKX, C., BLOK, K., 1995. Carbon Dioxide Recovery from Industrial Processes. Utrecht University. Utrecht, The Netherlands, 1995.

LECOMTE,F., BROUTIN,P., LEBAS, E.. Le Captage du CO2, des Technologies pour Réduire les Émissions de Gaz à Effet de Serre. IFP Publications, Editions TECHNIP, Paris, 2010, 176 pages.

GARCÍA-GUSANO, D., GARRAÍN, D., HERRERA, I., CABAL, H., LECHÓN, Y., 2013. Life Cycle Assessment of applying CO2 post-combustion capture to the Spanish cement production. Madri, Espanha. *Journal of Cleaner Production*.

GRANADOS, D., CHEJNEM F., MEJÍA, J., GÓMEZ, C., BERRÍO, A., JURADO, W., 2013. Effect of flue gas recirculation during oxy-fuel combustion in a rotary cement kiln. Colombia. *Energy*.

HASSAN, S.M.N., DOUGLAS, P.L., CROISET E., 2007. Techno-economic study of CO2capture from an existing cement plant using MEA scrubbing. *Int. J. Green Energy* 4,197–220.

HENDRIKS, C., GRAUS, W., VAN BERGER, F., 2004. Global Carbon Dioxide Storage Potential and Costs. By Ecofys in cooperation with TNO. The Netherlands, 2004.

HENRIQUES JR. M.F., 2010. Potencial de redução de emissão de gases de efeito estufa pelo uso de energia no setor industrial brasileiro. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro: COPPE/PPE, 2010.

HO, M.T., ALLINSON, G.W., Wiley,D.E., Comparison of MEA capture cost for low CO₂ emissions sources in Australia. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010;5:49e60.

HOFFMANN, B., S., 2010. O Ciclo Combinado com Gaseificação Integrada e a Captura de CO₂: Uma Solução para Mitigar as Emissões de CO₂ em Termelétricas a Carvão em Larga Escala no Curto Prazo? Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Planejamento Energético, Rio de Janeiro, Brasil.

HOFFMANN, B.S., SZKLO, A., SCHAEFFER , R. 2014. Limits to co-combustion of coal and eucalyptus due to water availability in the state of Rio Grande do Sul, Brazil. *Energy Conversion and Management*. In Press, Corrected Proof.

HOOEY L., TOBIESEN, A., JOHNS, J., SANTOS, S., 2013. Techno-economic study of an integrated steelworks equipped with oxygen blast furnace and CO₂ capture. *Energy Procedia*. 2013.

HUANG, H., REZVANIA, S., WRIGHT, D., MINCHENERB, A., HEWITTA, N., 2008. Techno-economic study of CO₂ capture and storage in coal fired oxygen fed entrained flow IGCC power plants. Centre for Sustainable Technologies, University of Ulster Jordanstown, Co. Antrim, BT37 0QB, Northern Ireland, United Kingdom b IEA EPL Gemini House, London SW15 6AA, United Kingdom. Fuel Processing Technology. 2008.

HYDROCARBON PROCESSING, 2005. PETROCHEMICAL PROCESSES. Gulf Publishing Company.

IAB,2013a. Instituto Aço Brasil .Relatório de Sustentabilidade. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/publicacoes.asp>> Acesso em:14/06/2014

IAB, 2013b. Instituto Aço Brasil . Anuário Estatístico/Instituto Aço Brasil, 2013.

IEA, 2007. *Tracking Industrial Energy Efficiency and CO₂ Emissions*. Paris, 2007.

IEA, 2009. Cement Technology Roadmap. Carbon Emissions Reductions up to 2050. 2009.

IEA, 2011. Internatinal Energy Agency. Technology Roadmap Carbon Capture and Storage in Industrial Applications.

IEA, 2012. International Energy Agency. Profiles. CO₂ abatement in the iron and steel industry. February 2012. Disponível em <<http://www.iea-coal.org>> Acesso em 22 de junho de 2014.

IEA, 2013a. International Energy Agency. CCS in industrial applications. A workshop of the CCUS Action Group in preparation for the 4th Clean Energy Ministerial. Workshop Report 2013. London, UK, 2013.

IEA, 2013b. Technology Roadmap. Carbon Capture and Storage. OECD/IEA, 2013.

IEA, 2013c. International Energy Agency. Tracking Clean Energy Progress 2013. IEA Input to the Clean Energy Ministerial. Paris: Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), 2013.

IEA/GHG, 2008. CO₂ capture in the cement industry. Cheltenham, UK: International Energy Agency, OECD/IEA, Paris. Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme; 2008.

IEA, 2014. International Energy Agency. What lies in store for CCS? Insight Series 2014. Paris, 2014.

INL, 2010. Idaho National Laboratory. HTGR-Integrated Hydrogen Production Via Steam Methane Reforming (SMR) Economic Analysis. Technical Evaluation Study, Idaho National Laboratory, Idaho, USA.

IPCC, 2005. Intergovernmental Panel on Climate Change. Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University Press. NY, EUA, 2005.

IPCC, 2006. *Intergovernmental Panel on Climate Change*. Disponível em <http://www.ipcc.ch/meetings/session25/doc4a4b/vol2.pdf>. Acesso em 20 de maio de 2014.

JOHANSSON, D., SJOBLOMB, J., BERNTSSON, T., 2012. Heat supply alternatives for CO₂ capture in the process industry. Göteborg, Sweden. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2012.

JONSSON, J., ALGEHED, J., 2010. Pathways to a sustainable European kraft pulp industry: Trade-offs between economy and CO₂ emissions for different technologies and system solutions. Gothenburg, Sweden. *Applied Thermal Engineering*. 2010

JRC/IE, 2010. Joint Research Centre and Institute for Energy. Energy Efficiency and CO₂ Emissions: Prospective Scenarios for the Cement Industry. Holanda, 2010.

KANNICHE, M., GROS-BONNIVARD, R., JAUD, P., VALLE-MARCOS, J., AMANN, J., 2009. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. *Applied Thermal Engineering*. Paris, France. 2010.

KOTOWICZ, J., CHMIELNIAK, T., SZYMAN, J., 2009. The influence of membrane CO₂ separation on the efficiency of a coal-fired power plant. *Energy*. Silesian University of Technology, Konarskiego 18, 44 100 Gliwice, Poland.

KUNZE, C., SPLIETHOFF, H., 2010. Modelling of an IGCC plant with carbon capture for 2020. Institute for Energy Systems, TU München, Garching, Germany. *Fuel Processing Technology*. 2010.

KUNZE, C., RIEDL, K., SPLIETHOFF, H., 2011. Structured exergy analysis of an integrated gasification combined cycle (IGCC) plant with carbon capture. *Energy*. Germany. 2011.

KURAMOCHI, T., RAMIREZ, A., TURKENBURG, W., FAARIJ, A., 2011. Techno-economic assessment and comparison of CO₂ capture technologies for industrial processes: preliminary results for the iron and steel sector. *Energy Procedia*. Holanda, 2011.

KURAMOCHI, T., RAMÍREZ, A., TURKENBURG, W., FAARIJ, A. 2011. Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012

LAMPERT, K., ZIEBIK, A., STANEK W., 2010. Thermo economical analysis of CO₂ removal from the Corex export gas and its integration with the blastfurnace assembly and metallurgical combined heat and power (CHP) plant. *Energy*, 35 (2010) 1188-1195.

LI, J., THARAKAN, P., MACDONALD, D., LIANG, X., 2013. Technological, Economic and Financial Prospects of Carbon Dioxide Capture in the Cement Industry. *Energy Police*, 2013.

LIANG, X., LI, J., 2012. Assessing the Value of Retrofitting Cement Plants for Carbon Capture: A Case Study of a Cement Plant in Guangdong, China. *Energy Conversion and Management*, 2012.

LINDSAY, I., LOWE, C., BHAKTA, M., BALKENENDE, S., 2009. Designing a climate friendly hydrogen plant. *Energy Procedia*, 1, p. 4095-4102.

LIU, H., GALLAGHER, K., 2010. Catalyzing strategic transformation to a low-carbon economy: A CCS roadmap for China. *Energy Policy*. USA, 2010.

LYNGEFELT, A., 2014. Chemical-looping combustion of solid fuels – Status of development. Chalmers University of Technology, 412 96 Göteborg, Sweden. *Applied Energy*. 2014.

MARTÍNEZ, I., MURILLO, R., GRASA, G., ABANADES, J.C., 2011. Integration of a Ca-looping system for CO₂ capture in an existing power plant. Espanha, 2011. *Energy Procedia*.

MAURSTAD, 2005, An Overview of Coal based Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technology, MIT LFEE 2005-002 WP, Massachusetts Institute of Technology- Laboratory for Energy and the Environment, Cambridge, USA.

MERSCHMANN, P.R.C., VASQUEZ, E., SZKLO, A.S., SCHAEFFER, R., 2013. Modeling water use demands for thermoelectric power plants with CCS in selected Brazilian water basins, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 13, March 2013, Pages 87–101

MCTI, 2010. Ministério da Ciência e Tecnologia e Inovação. Secretaria de Políticas e Programas de Pesquisa e Desenvolvimento. Departamento de Programas Temáticos. Coordenação Geral de Mudanças Globais de Clima. 2º Inventário brasileiro de emissões antrópicas de gases de efeito estufa – Relatórios de referência – Emissões de gases de efeito estufa nos processos industriais: indústria química. Disponível em: http://www.mct.gov.br/upd_blob/0219/219291.pdf. Acesso em 1 de dezembro de 2014.

MCTI, 2014. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Terceiro Inventário Brasileiro de Emissões e Remoções Antrópicas de Gases de Efeito Estufa. Emissões de Gases de Efeito Estufa nos Processos Industriais - Produtos Minerais. 2014.

MMA, 2005a. Ministério de Minas e Energia. Caderno da Região Hidrográfica do Parnaíba. Brasília, 2005.

MMA, 2005b. Ministério de Minas e Energia. Caderno da Região Hidrográfica do São Francisco. Brasília, 2005.

MMA, 2005c. Ministério de Minas e Energia. Caderno da Região Hidrográfica da Amazônica. Brasília, 2005.

MMA, 2005d. Ministério de Minas e Energia. Caderno da Região Hidrográfica do Atlântico Leste. Brasília, 2005.

MMA, 2005e. Ministério de Minas e Energia. Caderno da Região Hidrográfica do Atlântico Nordeste Ocidental. Brasília, 2005.

MMA, 2005f. Ministério de Minas e Energia. Caderno da Região Hidrográfica do Atlântico Nordeste Oriental. Brasília, 2005.

MMA, 2005g. Ministério de Minas e Energia. Caderno da Região Hidrográfica do Atlântico Sudeste. Brasília, 2005.

MMA, 2005h. Ministério de Minas e Energia. Caderno da Região Hidrográfica do Atlântico Sul. Brasília, 2005.

MMA, 2005i. Ministério de Minas e Energia. Caderno da Região Hidrográfica do Paraguai. Brasília, 2005.

MMA, 2005j. Ministério de Minas e Energia. Caderno da Região Hidrográfica do Uruguai. Brasília, 2005.

MMA, 2005l. Ministério de Minas e Energia. Caderno da Região Hidrográfica do Tocantins Araguaia. Brasília, 2005.

MOKHATAB, S., 2006. Handbook of natural gas transmission and processing, Burlington MA: Gulf Professional Pub.

MOFARAHI, M.; KHOJASTEH, Y., KHALEDI, H., FARAHNAK, A., 2008. Design of CO₂ absorption plant for recovery of CO₂ from flue gases of gas turbine. *Energy*. 2008.

MONTEIRO, J. G. M., 2009. Um estudo sobre alternativas de Seqüestro de Carbono: Modelos, Métricas e Optimalidade. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro.

NARANJO, M., BROWNLOW, D., GARZA, A., 2011. CO₂ Capture and Sequestration in the Cement Industry. *Energy Procedia*, 2011.

NARANJO, M., BROWNLOW, D., GARZA, A., 2011. CO₂ Capture and Sequestration in the Cement Industry. *Energy Procedia*, 2011.

NARANJO, M., BROWNLOW, D., GARZA, A., 2011. CO₂ Capture and Sequestration in the Cement Industry. *Energy Procedia*, 2011.

OEE, 2001. Office of Energy Efficiency. Energy Consumption Benchmark Guide: Cement Clinker Production. Canada, 2001.

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

ORTH, A., N. ANASTASIEVIC, and H. EICHLER, 2006. Low CO₂ emission technologies for iron and steelmaking as well as titania slag production. *Minerals Engineering*. 20(2007): p. 854-861.

OXITENO, 2014. Boletim Técnico - Etalonaminas. Disponível em <<http://www.oxiteno.com.br/cms/media/26695/etanolaminas-leather-pt.pdf>>. Acesso em 09/02/2015

OZCAN, D., AHN, H., BRANDANI, S., 2013. Process integration of a Ca-looping carbon capture process in a cement plant. Reino Unido, 2013. *International Journal of Greenhouse Gas Control*.

PARSONS, E.L., SHELTON, W.W. & LYONS, J.L., 2002. Advanced Fossil Power Systems Comparison Study. Disponível em <<http://www.netl.doe.gov/publications/others/techrpts/AdvFossilPowerSysCompStudy.pdf>>. National Greenhouse Gas Inventories Programme, Eggleston H.S., public/000000000001018329.pdf.> Acesso em 27 de julho de 2014.

PELLEGRINI, G., STRUBE, R., MANFRIDA, G., 2009. Comparative study of chemical absorbents in postcombustion CO₂ capture. University of Florence, 50134 Florence, Italy. *Energy*. 2009.

RAFIQUL, I., WEBER, C., LEHMANN, B., VOSS, A., 2022. Energy Efficiency Improvements in Ammonia Production Perspectives and Uncertainties. University of Stuttgart, Germany. *Energy*, 2002.

Rao, A.B., 2002. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control.

RATHMANN, R., 2012. Impactos da adoção de metas de redução de emissão de gases de efeito estufa sobre a competitividade de setores industriais energointensivos do Brasil. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Planejamento Energético, Rio de Janeiro, Brasil.

RAYNAL, L., BOUILLON, P.A., GOMEZ, A., BROUTIN, P., 2011. From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture. France. *Chemical Engineering Journal*.

RIDHA, F., MANOVIC, V., MACCHI, A., ANTHONY, E., 2011. The effect of SO₂ on CO₂ capture by CaO-based pellets prepared with a kaolin derived Al(OH)₃ binder. Canada. *Applied Energy*.

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

ROCHELLE, G., CHEN E., FREEMAN, S., WAGENER, D., XU, Q., VOICE, A., 2011. Aqueous piperazine as the new standard for CO₂ capture technology. The University of Texas at Austin, Austin, TX, United States. *Chemical Engineering Journal*. 2011

ROMANO, M., SPINELLI, M., CAMPANARI, S., CONSONNI, S., CINTI, G., MARCHI,M., BORGARELLO, E., 2013. The Calcium looping process for low CO₂ emission cement and power. Itália. *Energy Procedia*.

RUBIN, E.S. ET AL., 2007a. “Use of experience curves to estimate the future cost of power plants with CO₂ capture”. International Journal of Greenhouse Gas Control, 1(2), 188-197.

RUBIN, E. S., CHEN, C., RAO, A. B., 2007b, “Cost and performance of fossil fuel power plants with CO₂ capture and storage”, *Energy Policy*, 35, 9, p. 4444–4454.

RYDÉN, M., MOLDENHAUER, P., MATTISSON, T., LYNGFELT, A., YOUNES, M., NIASS, T., FADHEL, B., BALLAGUET, J., 2013. Chemical-Looping Combustion with Liquid Fuels. *Energy Procedia*. 2013.

SCHENDEL, R., 1984. “Gas separation membranes and the gas industry”. Apresentação em PCGA Transmission Conference. San Jose, California.

SCHOLES, C. A., HO, M. T., AGUIAR, A. A., WILEY, D. E., STEVENS, G. W., KENTISH, S.E., 2014. Membrane gas separation processes for CO₂ capture from

cement kiln flue gas. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Australia, 2014.

SMITH A.R.; KLOSEK, J., 2001. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. *Fuel Processing Technology*. Volume 70, Issue 2, May 2001, Pages 115-134

SOARES, J. B. Potencial de conservação de energia e de mitigação das emissões de gases de efeito estufa para a indústria brasileira de cimento Portland até 2015. Dissertação (Mestrado)–Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1998.

STRAIT, R., NAVGKAR. M., 2010. Carbon Dioxide Capture and Storage in the Nitrogen and Syngas Industries. February, 2010.

SVENDSENA, H., HESSENA, E., MEJDELL, T., 2011. Carbon dioxide capture by absorption, challenges and possibilities. Trondheim, Norway. *Chemical Engineering Journal*. 2011.

SZKLO, A., AROUCA, M., SCHAEFFER, R., et al., 2010. Estado-da-arte da Captura e Armazenamento de Dióxido de Carbono proveniente de UTES à Carvão. Trabalho Técnico. Rio de Janeiro, 2010.

THE CLIMATE GROUP, 2013. Carbon Pricing. Disponível em http://thecleanrevolution.org/_assets/files/May-Insight-Briefing---Carbon-Pricing.pdf. Acesso em 28 de novembro de 2015.

TOFTEGAARD, M., BRIX, J., JENSEN, P., GLARBORG, P., JENSEN, A, 2010. Oxy-fuel combustion of solid fuels. Dinamarca. *Progress in Energy and Combustion Science*.

TOLMASQUIM, M. T., SZKLO, A. S., SOARES; J. B. Mercado de gás natural na indústria química e no setor hospitalar no Brasil. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2003.

TSAI T., ALIA, M., WADDIA, S., ZARZOURB, O., 2013. Carbon Capture Regulation for The Steel and Aluminum Industries in the UAE: An Empirical Analysis. United Arab Emirates. *Energy Procedia*. 2013.

UBIETO, E. (2012). Energy System Analysis in the Swedish - Iron and Steel Industry. Luleå University of Technology.

UNIDO, 2010. Carbon Capture and Storage in Industrial Applications: Technology Synthesis Report. Working Paper. November 2010.

UNIDO, 2010. United Nations Industrial Development Organization. Carbon Capture and Storage in Industrial Applications: Technology Synthesis Report Working Paper - November 2010. Viena, 2010.

VAN DER ZWAAN, L., CLARKE, K., CALVIN, 2015. Climate Policy in Latin America: implications for energy and land use. Overview of a Special Issue on the findings of the CLIMACAP-LAMP project, *Energy Econ.*

VAN RUIJVEN, B., *et al.*, 2015. A cross-model investigation of energy and emission baseline scenarios for Latin America. *Energy Econ.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.eneco.2015.02.003>

VATOPOULOS, K., TZIMAS, E., 2012. Assessment of CO₂ Capture Technologies in Cement Manufacturing Process. *Journal of Cleaner Production*, 2012.

WANG, M., LAWAL, A., STEPHENSON, P., SIDDERS, J., RAMSHAW, C., 2011. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design*. UK, 2011.

WILEY, D., HO, M., BUSTAMANTE, A., 2011. Assessment of Opportunities for CO₂ Capture at Iron and Steel Mills: An Australian Perspective. *Energy Procedia*. Australia, 2011.

WORRELL, E., PHYLIPSEN, D., EINSTEIN, D., MARTIN, N., 2000. Energy Use and Energy Intensity of the U.S. Chemical Industry. Energy Analysis Department. University of California. Berkeley, California, 2000.

WORRELL, E., GALITSKY, C., 2008. Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities for Cement Making. Ernest Orlando Lawrance. Berkeley National Laboratory. Na Energy Star Guide for Energy and Plant Managers. Environmental Energy Technologies Division. California, 2008.

YANMAZ, M., KAYAB, A., KARDEMİR, A., 2012. ULTRA-LOW CARBON DIOXIDE (CO₂) STEELMAKING. Karabuk University. International Iron & Steel Symposium, 02-04 April 2012, Karabük, Türkiye.

ZANGANEH, K.E., SHAFEEEN, A. & SALVADOR, C., 2009. CO₂ Capture and Development of an Advanced Pilot-Scale Cryogenic Separation and Compression Unit. *Energy Procedia*, 1(1), 247-252.

ZEMAN, F., 2009. Oxygen combustion in cement production. USA. *Energy Procedia*. ZHANG J., CHEN J., MISCH R., AGAR D., 2010. Carbon dioxide absorption in biphasic amine solvents with enhanced low temperature solvent regeneration., *Chemical Engineering Transactions*. 2010.

ZHOU, W.; ZHU, B.; LI, QIANG; HU, SHANYING; GRIFFY-BROWN, C., 2010. CO₂ Emissions and Mitigation Potential in China's Ammonia Industry. *Energy Policy*, v. 38. p. 3701-3709. 2010.