

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**PERSPECTIVAS PARA A APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA BECCS PARA  
A CAPTURA DE CO<sub>2</sub> NA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE NO BRASIL**

**Caroline de Barros Borges**

Trabalho de graduação apresentado ao  
Departamento de Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos

Orientador: Prof. Dr. **Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez**

Coorientador: MSc. **Ricardo José Passini**

São Carlos – SP

**2020**

## BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 14 de dezembro de 2020 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez, DEQ/UFSCAR

Convidado: MSc. Ricardo José Passini, PPGEQ/UFSCAR

Professor da disciplina: Rodrigo Béttega, DEQ/UFSCAR

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade de realizar um ensino de qualidade e aos professores que fizeram parte do meu desenvolvimento durante a graduação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez, pelo aprendizado durante o curso, pela sua admirável empatia em momentos de dificuldade e pela sua solicitude ao longo deste trabalho.

Ao meu coorientador, MSc. Ricardo José Passini, por ter aceito esse desafio de me auxiliar na elaboração deste trabalho e que sempre esteve disponível para tirar diversas dúvidas, que foram fundamentais para realizar este estudo.

A minha família, em especial à minha mãe, Leocádia, e minha irmã, Fernanda, que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos. Pelo apoio e incentivo de sempre em busca dos meus sonhos e objetivos.

Aos meus amigos, que me acompanharam nesta jornada e me tranquilizaram em tantos momentos de incertezas. Por todos aqueles que torciam por mim e desejavam sempre que o melhor acontecesse.

## RESUMO

A produção de papel e celulose no Brasil mantém um acentuado crescimento nos últimos anos, como resultado das condições climáticas que favorecem a alta produtividade do eucalipto e pela consolidação do país como grande exportador de celulose. No ranking mundial, o Brasil é o oitavo maior produtor de papel e o segundo maior produtor de celulose, atrás apenas dos Estados Unidos. A indústria de papel e celulose é considerada uma das maiores consumidoras de energia, no entanto, se destaca como um dos poucos setores brasileiros que gera a maior parte da energia consumida em seus próprios processos. As empresas do setor utilizam subprodutos de seus processos para a geração de energia térmica e elétrica, especialmente o licor preto, proveniente do processo de produção da celulose. A queima de combustíveis para geração de calor e vapor utilizados no processo é apontada como a principal fonte de emissão de gases de efeito estufa nessa indústria, sendo responsável por cerca de 3% das emissões de todo o setor industrial. Nesse contexto de emissões em larga escala, o segmento de papel e celulose preenche os pré-requisitos para a implementação da captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> a partir da aplicação do modelo tecnológico denominado BECCS (do inglês, *Bio-Energy with Carbon Capture and Storage*), o qual pode ser capaz de reduzir as emissões de gases do efeito estufa, sendo reconhecido como importante solução para a mitigação das emissões a nível global. Diante disso, este trabalho de graduação tem como objetivo avaliar a quantidade de CO<sub>2</sub> emitida na indústria de papel e celulose no Brasil e o impacto nas emissões pela aplicação de processos BECCS nesse cenário. O estudo traz um panorama do desenvolvimento atual dessa tecnologia, detalhando métodos de captura, transporte e armazenamento, bem como as técnicas de captura de CO<sub>2</sub> aplicadas ao setor de papel e celulose. A partir de um estudo de caso, foram obtidas as emissões de CO<sub>2</sub> em uma típica fábrica de celulose no Brasil e estimado o potencial de remoção de CO<sub>2</sub> através de um sistema de captura na caldeira de recuperação química. A implementação de tecnologias BECCS no setor brasileiro de papel e celulose mostrou um elevado potencial de emissões negativas e a perspectiva de intensificação do uso desses processos depende não somente do desenvolvimento das tecnologias, como também de um maior incentivo governamental que torne a prática economicamente atrativa.

**Palavras-chave:** *Papel e celulose. Emissões. Bioenergia. Captura e armazenamento.*

## ABSTRACT

Pulp and paper production in Brazil has maintained a marked growth in recent years, as a result of favorable climate conditions for a high productivity of eucalyptus and the consolidation of the country as a major exporter of pulp. In the global ranking, Brazil is the eighth largest producer of paper and the second largest producer of pulp, behind only of the United States. The pulp and paper industry is considered to be one of the largest consumers of energy, however, it stands out as one of the few Brazilian sectors that generates most of the energy consumed in its own process. Companies in the sector use by-products from their processes to generate thermal and electric energy, especially black liquor, which comes from the pulp process. Fuel combustion to generate heat and steam used in the process is identified as the main source of the greenhouse gas emissions in this industry, being responsible for about 3% of the emissions in the entire industrial sector. In this context of large scale emissions, the pulp and paper segment fulfills the requirements for the implementation of CO<sub>2</sub> capture and storage from the application of the technological model called BECCS (Bio-Energy with Carbon Capture and Storage), which may be able to reduce the greenhouse gas emissions, being recognized as an important solution for globally mitigating the emissions. In the described context, this undergraduate study aims to assess the amount of CO<sub>2</sub> emitted in pulp and paper mills in Brazil and the impact on the emissions through the application of the BECCS model. The study provides an overview of the current development of this technology, detailing methods of capture, transport, and storage, as well as CO<sub>2</sub> capture techniques applied to the pulp and paper sector. From a case study, CO<sub>2</sub> emissions were obtained in a typical pulp mill in Brazil and the potential for CO<sub>2</sub> removal was estimated through a capture system in the chemical recovery boiler. The implementation of BECCS technologies in the Brazilian pulp and paper sector showed a high potential for negative emissions and the prospect of intensifying the use of these processes depends not only on the development of technologies, but also on a higher government incentive that could make the practice economically feasible.

**Key-words:** *Pulp mills. Emissions. Bioenergy. Capture and storage.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Principais produtores mundiais de (a) papel e (b) celulose.....	12
Figura 2.2. Histórico da produção e consumo de celulose no Brasil, 2009-2018. ....	13
Figura 2.3. Histórico da produção e consumo de papel no Brasil, 2009-2018.....	13
Figura 2.4. Segmentação da produção de papel no Brasil em 2018.....	14
Figura 2.5. Áreas de árvore plantada por estado e por gênero. ....	15
Figura 2.6. Distribuição geográfica das empresas produtoras de papel e celulose. ....	16
Figura 2.7. Processo Kraft. ....	18
Figura 2.8. Recuperação no processo Kraft.....	21
Figura 2.9. Esquema de bioenergia com captura e armazenamento de CO <sub>2</sub> (BECCS).....	26
Figura 2.10. Rotas de captura de CO <sub>2</sub> . ....	29
Figura 2.11. Tecnologias de separação de CO <sub>2</sub> . ....	33
Figura 2.12. Fluxograma do processo de absorção química de CO <sub>2</sub> .....	35
Figura 2.13. Estrutura das aminas mais utilizadas como solvente na absorção de CO <sub>2</sub> . ....	35
Figura 2.14. Fluxograma do processo de absorção física.....	38
Figura 2.15. Cadeia de transporte de CO <sub>2</sub> . (a) Transporte por dutos. (b) Transporte por navio. ....	43
Figura 2.16. Custos associados ao transporte de CO <sub>2</sub> (US\$/tCO <sub>2</sub> ) pela distância. ....	44
Figura 2.17. Porosidade e Permeabilidade. ....	45
Figura 2.18. Armazenamento geológico de CO <sub>2</sub> .....	47
Figura 2.19. Capacidade global estimada de armazenamento em gigatoneladas de CO <sub>2</sub> . ..	49
Figura 2.20. Utilização de CO <sub>2</sub> .....	50
Figura 3.1. Fases de uma ACV.....	54
Figura 3.2. Impactos ambientais associados às saídas e entradas de uma ACV. ....	56
Figura 5.1. Limite de bateria do estudo de caso. ....	59
Figura 5.2. Volume de controle do balanço de massa da caldeira de recuperação. ....	60
Figura 5.3. Gráfico das emissões líquidas em toneladas de CO <sub>2</sub> por tonelada de celulose produzida em diferentes eficiências de captura. ....	64
Figura 7.1. Loop de cálcio. ....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição percentual da madeira. ....	17
Tabela 2.2. Composição do licor branco. ....	19
Tabela 2.3. Ponto de fusão em função da concentração de CO <sub>2</sub> . ....	41
Tabela 5.1. Produção anual de celulose em milhões de toneladas de empresas no Brasil. .	58
Tabela 5.2. Composição elementar do licor preto. ....	61
Tabela 5.3. Principais valores da fábrica de celulose de referência e emissões de CO <sub>2</sub> da caldeira de recuperação e forno de cal. Base de dados em toneladas por dia e horas (h). Licor preto em tonelada de sólidos secos. Energia em megawatt (MW). ....	63
Tabela 7.1. Composição dos gases de exaustão da caldeira de recuperação, caldeira de biomassa e forno de cal. ....	67

## NOMENCLATURA

$\text{CO}_{2,\text{liq}}$	Emissão líquida de dióxido de carbono	[t/dia]
$\text{CO}_{2,\text{total}}$	Fluxo total de dióxido de carbono	[t/dia]
$C_f$	Fluxo de combustível fóssil	[t/dia]
$C_{\text{CaCO}_3}$	Fluxo de make-up de carbonato de cálcio	[t/dia]
$M_{\text{CO}_2}$	Massa molar do dióxido de carbono	[g/mol]
$M_c$	Massa molar do carbono	[g/mol]
$\eta_{\text{CC}}$	Eficiência de captura de $\text{CO}_2$	[%]
$\eta_{\text{CCU}}$	Eficiência de utilização final de $\text{CO}_2$	[%]
$T_c$	Temperatura de congelamento	[°C]

## Abreviações

<b>ACV</b>	Avaliação do Ciclo de Vida
<b>AMP</b>	2-Amino-2-Metil-1-Propanol
<b>BECCS</b>	<i>Bio-Energy with Carbon Capture and Storage</i>
<b>BLG</b>	<i>Black Liquor Gasification</i>
<b>BLGCC</b>	<i>Black Liquor Gasification Combined Cycle</i>
<b>CaL</b>	<i>Calcium Looping</i>
<b>CCS</b>	<i>Carbon Capture and Storage</i>
<b>CEPAC</b>	Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono
<b>COP</b>	<i>Conference of the Parties</i>
<b>DEA</b>	Dietanolamina
<b>DEPG</b>	Dimetil Éter de Polietileno Glicol
<b>ECBM</b>	<i>Enhanced Coal Bed Methane</i>
<b>ECF</b>	<i>Elemental Chlorine Free</i>
<b>EOR</b>	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
<b>EPE</b>	Empresa de Pesquisa Energética
<b>FAO</b>	<i>Food and Agriculture Organization</i>
<b>FAPESP</b>	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
<b>FPSO</b>	<i>Floating Production Storage and Offloading</i>



<b>GEE</b>	Gases do Efeito Estufa
<b>GLP</b>	Gás Liquefeito do Petróleo
<b>IBÁ</b>	Indústria Brasileira de Árvores
<b>IGCC</b>	<i>Integrated Gasification Combined Cycle</i>
<b>IL</b>	<i>Ionic Liquid</i>
<b>iNDC</b>	<i>Intended Nationally Determined Contributions</i>
<b>IPCC</b>	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
<b>LBO</b>	Licor Branco Oxidado
<b>MDEA</b>	Metildietanolamina
<b>MEA</b>	Monoetanolamina
<b>NDC</b>	Nationally Determined Contributions
<b>NGCC</b>	<i>Natural Gas Combined Cycle</i>
<b>NMP</b>	n-Metil-2-Pirrolidona
<b>PC</b>	<i>Pulverized Carbon</i>
<b>PSA</b>	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
<b>PTSA</b>	<i>Pressure Temperature Swing Adsorption</i>
<b>PZ</b>	Piperazina
<b>RCGI</b>	<i>Research Centre for Gas Innovation</i>
<b>TCF</b>	<i>Totally Chlorine Free</i>
<b>TSA</b>	<i>Temperature Swing Adsorption</i>
<b>TSIL</b>	<i>Task Specific Ionic Liquid</i>
<b>UNFCCC</b>	<i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i>
<b>VPSA</b>	<i>Vacuum Pressure Swing Adsorption</i>
<b>WMO</b>	<i>World Meteorological Organization</i>

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	12
2.1. INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE .....	12
<b>2.1.1. Panorama Brasileiro</b> .....	12
<b>2.1.2. Processo Produtivo</b> .....	16
2.1.2.1. Processo Kraft.....	16
<b>2.1.3. Consumo de energia e emissões do setor</b> .....	23
2.2. Bioenergia com captura e armazenamento de carbono (BECCS).....	25
<b>2.2.1. Status Atual</b> .....	26
<b>2.2.2. Rotas de Captura</b> .....	28
2.2.2.1. Pós-Combustão .....	29
2.2.2.2. Pré-Combustão .....	30
2.2.2.3. Oxidcombustão .....	32
<b>2.2.3. Tecnologias de Captura</b> .....	32
2.2.3.1. Absorção química .....	33
2.2.3.2. Absorção física .....	37
2.2.3.3. Adsorção.....	39
2.2.3.4. Membranas.....	40
2.2.3.5. Criogenia.....	41
<b>2.2.4. Transporte</b> .....	42
<b>2.2.5. Armazenamento</b> .....	45
2.2.5.1. Tipos de armazenamento .....	45
2.2.5.2. Capacidade de armazenamento.....	48
2.2.5.3. Monitoramento .....	49
<b>2.2.6. Utilização</b> .....	50
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	52
3.1. OBJETIVO PRINCIPAL .....	52
<b>3.1.1. Objetivos específicos</b> .....	52
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	52
4.1. Critérios de Avaliação .....	53
4.2. Avaliação do Ciclo de vida.....	53
<b>4.2.1. Definição de objetivo e escopo</b> .....	54

<b>4.2.2. Análise de inventário</b> .....	55
<b>4.2.3. Avaliação de impacto</b> .....	55
<b>4.2.4. Interpretação</b> .....	56
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	58
5.1. Estudo de caso .....	58
5.2. Potencial no brasil .....	65
5.3. Tecnologias de captura aplicadas à indústria de celulose.....	66
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	70
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	72
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	73
<b>APÊNDICE A – CÁLCULO DE EMISSÕES DE CO<sub>2</sub> NA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO</b> .....	80

## 1. INTRODUÇÃO

O efeito estufa é um fenômeno natural que ocorre devido a presença de gases na atmosfera que são capazes de reter parte da radiação solar e manter a estabilidade das temperaturas médias globais. No entanto, o excesso desses gases na atmosfera, conhecidos por gases de efeito estufa (GEE), como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O e halocarbonetos, tem gerado um grande desequilíbrio no balanço energético terrestre, elevando a temperatura média global. De acordo com o quinto relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*) publicado em 2013, o aquecimento global é inequívoco e a velocidade com que as mudanças têm sido observadas nas últimas décadas não possuem precedentes nos registros geológicos.

Existe uma forte evidência de que as atividades humanas são as principais causas dessas mudanças climáticas, sendo o dióxido de carbono emitido pela queima de combustíveis fósseis e biomassa, processos industriais e práticas de desflorestamento, indicado como o principal gás contribuinte ao aquecimento global (IPCC, 2013). Segundo a WMO (*World Meteorological Organization*), a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera teve um aumento de 147% em relação aos níveis pré-industriais, atingindo 407,8 partes por milhão (ppm) em 2018. Junto a esse acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera, houve uma elevação de 1,1 °C na temperatura média global em 2019 e os últimos 5 anos registrados como os mais quentes da história (WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION, 2019).

Os efeitos do aquecimento global no meio ambiente, como o derretimento das camadas de gelo, elevação do nível dos oceanos, mudança nos padrões de precipitação e a ocorrência de eventos extremos, como secas e inundações, tem se pronunciado com maior frequência e intensidade. A Antártica está perdendo cerca de 148 bilhões de toneladas de massa de gelo por ano da sua camada desde 2002, enquanto a camada de gelo do Ártico perde 13,1% de sua extensão por década desde 1979 (NASA, 2020). O nível dos oceanos aumentou em 178 mm nos últimos 100 anos e tem subido a uma taxa média de 3,3 mm por ano desde 1993. Além disso, os efeitos indiretos do aquecimento afetam o desenvolvimento socioeconômico, a saúde humana, migração e deslocamento, segurança alimentar e os ecossistemas terrestres e marinhos (IPCC, 2013).

Diante do atual estado de emergência climática, surge uma grande necessidade de reunir esforços para estabelecer políticas nacionais e internacionais na tentativa de reduzir as emissões de gases do efeito estufa e limitar os impactos dessas mudanças. A criação da

Convenção Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (sigla em inglês, UNFCCC), adotada por 197 países signatários, em 1992 durante a Rio-92, foi um marco da mobilização global para o desenvolvimento de estratégias para impedir a interferência nociva das atividades humanas no sistema climático (UNFCCC, 2020).

O Acordo de Paris, atual tratado em vigor, foi ratificado em 2016 durante a 21<sup>a</sup> Conferência das Partes da UNFCCC (COP-21) e estabelece metas para manter o aquecimento global abaixo de 2°C, limitando-o a 1,5°C até o ano de 2100. A ferramenta de atuação do acordo acontece a partir das chamadas Pretendidas Contribuições Nacionalmente Determinadas (sigla em inglês, iNDC), em que os governos das partes signatárias se envolveram na construção de seus próprios compromissos de redução de emissões dos gases de efeito estufa (EPE, 2018). Após a ratificação e promulgação do Acordo de Paris em cada país, a meta passa a se chamar Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC) e ter valor legal. A NDC do Brasil assumiu o compromisso de reduzir em 37% as emissões de GEE até 2025 e em 43% até 2030 abaixo dos níveis verificados em 2005. Para o alcance do compromisso estabelecido, uma das diretrizes da NDC brasileira é promover novos padrões de tecnologias limpas, ampliar medidas de eficiência energética e de infraestrutura de baixo carbono no setor industrial (VITAL, 2018).

Entre as opções de tecnologias de baixo carbono, o CCS (do inglês, *Carbon Capture and Storage*) poderá contribuir para atingir o balanço de neutralização do carbono presente na atmosfera, principalmente para setores e processos que encontram dificuldades para descarbonização e que possuem elevadas emissões de dióxido de carbono, como a indústria de cimento, ferro e gusa, amônia, papel e celulose e outras indústrias químicas.

A indústria de papel e celulose se destaca com um cenário global positivo para o Brasil, com expectativa de crescimento no mercado nos próximos anos. Mais da metade da produção de celulose é destinada à exportação, com o setor impulsionado pelo aumento da demanda asiática e alta produtividade do eucalipto. A perspectiva de aumento da produção da celulose impacta as emissões de GEE do setor, que estão associadas principalmente à queima de combustíveis para a geração de vapor e energia utilizadas na própria indústria. A lixívia, também chamada de licor preto, é um subproduto do processo de fabricação de celulose, utilizado como principal fonte de energia da indústria de celulose no Brasil. Ao longo dos próximos anos, espera-se um aumento do consumo da lixívia, cuja queima nas caldeiras de recuperação química trata-se da maior fonte de emissão de CO<sub>2</sub> na indústria de celulose.

Além de apresentar altas emissões de CO<sub>2</sub>, a indústria de papel e celulose é um segmento de origem florestal e apresenta um significativo uso da biomassa na geração de energia em seus processos, tornando-se uma forte candidata a aplicação da tecnologia BECCS (do inglês, *Bio-energy with carbon capture and storage*). A tecnologia apresenta uma vantagem em relação ao sistema convencional CCS devido ao seu potencial de remoção de CO<sub>2</sub> diretamente da atmosfera, sendo uma importante opção entre as soluções de mitigação das emissões de GEE.

Portanto, esse trabalho tem como objetivo estimar as emissões de CO<sub>2</sub> na indústria de papel e celulose no Brasil e avaliar o atual potencial de redução dessas emissões associado a implementação da tecnologia BECCS. O potencial de captura de CO<sub>2</sub> foi medido através de um estudo de caso de uma típica indústria de celulose brasileira. O estudo também explora as técnicas de captura de CO<sub>2</sub> para mitigar as emissões de GEE no setor.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

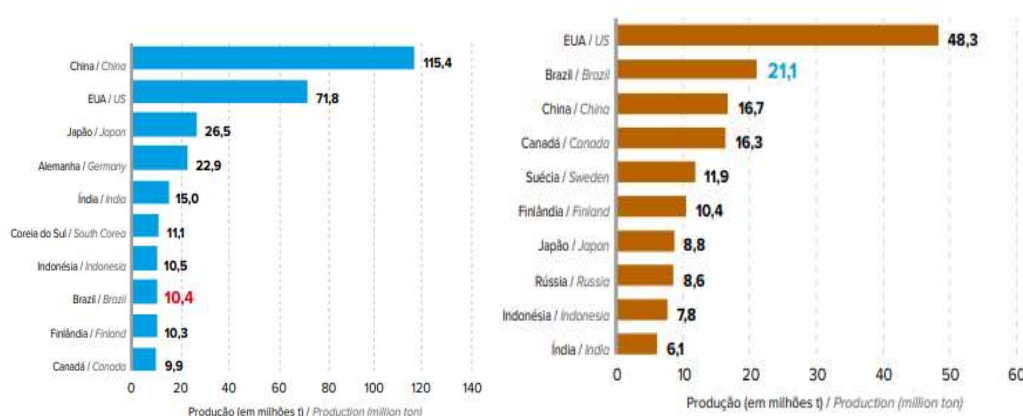
### 2.1. INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

#### 2.1.1. Panorama Brasileiro

A indústria de papel e celulose vem consolidando sua relevância na economia nacional. Segundo levantamento da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ), o setor de papel e celulose tem participação de 61% na arrecadação de impostos do segmento de árvores plantadas, o qual apresentou uma receita total de R\$ 86,6 bilhões em 2018, correspondente a 1,3% do Produto Interno Bruto (PIB) e 6,9% do PIB industrial (IBÁ, 2019).

Com crescimento acentuado nos últimos anos, o saldo na balança comercial do segmento ampliou em 12,3% desde 2012, atingindo um novo recorde de R\$ 11,4 bilhões em 2018, como resultado do aumento das exportações de todos os produtos florestais, com destaque para a celulose (IBÁ, 2019). Com 21,1 milhões de toneladas produzidas em 2018, o Brasil é o segundo maior produtor de celulose do mundo, responsável por 10,7% da produção mundial (FAO, 2020). Os EUA aparecem como os maiores produtores, produzindo cerca de duas vezes mais do que o Brasil. Já a indústria de papel brasileira, responsável por 2,5% da produção mundial, produziu 10,4 milhões de toneladas, ficando em oitava posição no ranking mundial. Estas informações podem ser melhor conferidas na Figura 2.1.

**Figura 2.1. Principais produtores mundiais de (a) papel e (b) celulose.**



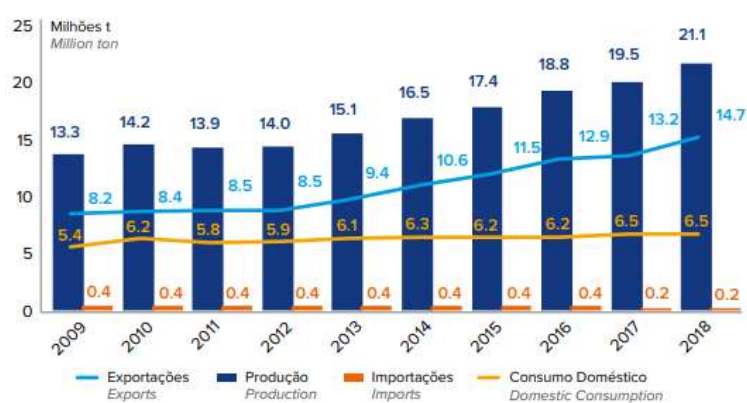
Fonte: IBÁ (2019)

No período entre 2012-2018, a produção nacional de celulose cresceu a uma taxa média de 7,1% ao ano. Esse incremento na produção foi acompanhado pelo aumento das

exportações, com 70% da produção de celulose sendo destinada ao mercado externo, principalmente para China e países da Europa e consolidando o Brasil como maior exportador de celulose do mundo (IBÁ, 2019).

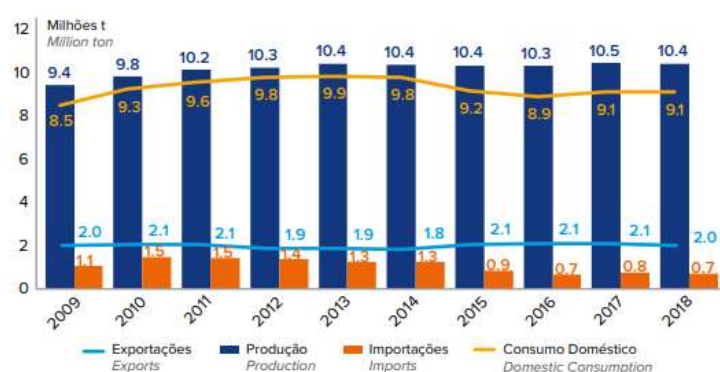
Já a produção de papel se manteve em um baixo crescimento nesse mesmo período, com um aumento total de 2% entre 2012 e 2018. Em termos de destino de exportação, o setor de papel se diferencia do setor de celulose, sendo voltado principalmente para o mercado na América Latina e Europa. Além disso, o setor de papel possui um perfil bem diferente, visto que o setor importa aproximadamente três vezes mais e exporta cerca de 87% a menos que o setor de celulose conforme está disposto nas Figuras 2.2 e 2.3.

**Figura 2.2. Histórico da produção e consumo de celulose no Brasil, 2009-2018.**



Fonte: IBÁ (2019)

**Figura 2.3. Histórico da produção e consumo de papel no Brasil, 2009-2018.**



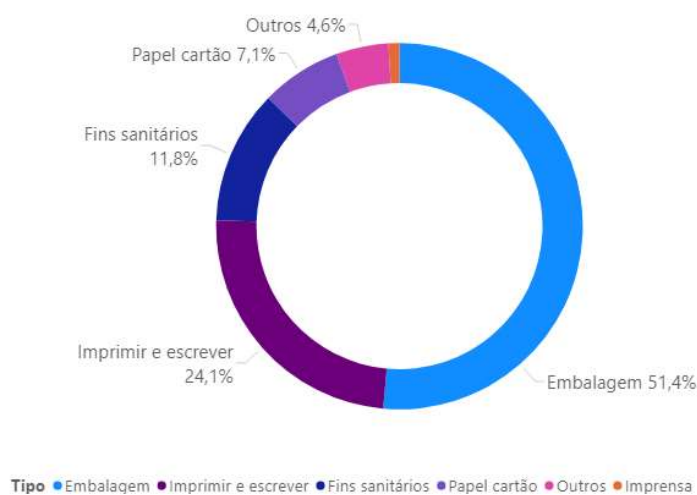
Fonte: IBÁ (2019)

A indústria de papel é segmentada em relação aos seus principais produtos, sendo eles: papéis de imprimir e escrever, papéis para embalagens, papéis de imprensa, papéis para fins sanitários, papel cartão, entre outros. Apesar de uma tendência global de redução do papel



imprensa devido a digitalização, o uso de papéis para embalagens e papéis para fins sanitários, como por exemplo, papel higiênico, guardanapos e papel toalha tem apresentado crescimento (BERG; LINGQVIST, 2019). No Brasil, a produção de papel para embalagens representa mais da metade da produção, conforme disposto na Figura 2.4.

**Figura 2.4. Segmentação da produção de papel no Brasil em 2018.**



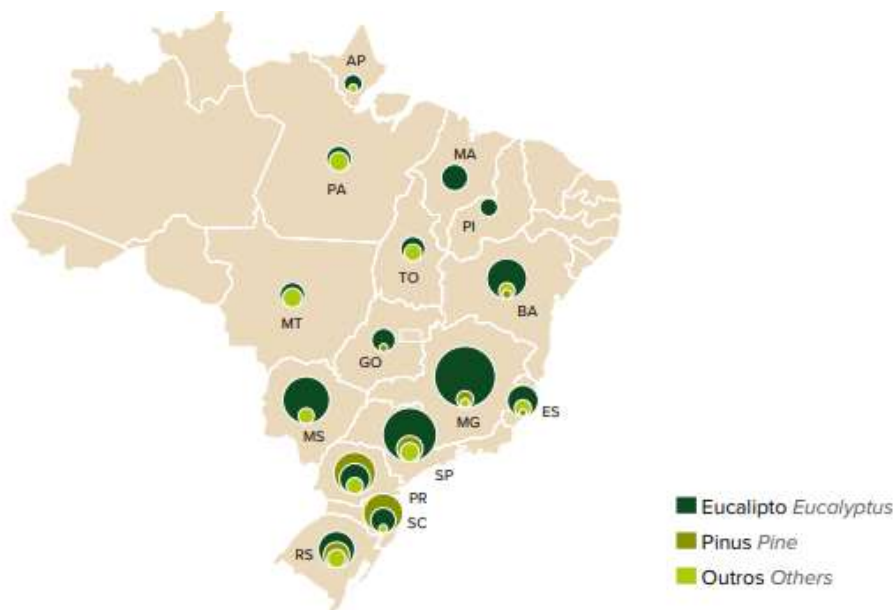
Fonte: adaptado de IBÁ (2019)

A competitividade do Brasil no mercado mundial se baseia principalmente na alta eficiência na produção de celulose, derivada de condições climáticas favoráveis ao plantio de eucalipto e de um longo histórico de investimento em pesquisa e desenvolvimento, realizado tanto pelas principais empresas do setor quanto por órgãos de pesquisas (HORA, 2016). As plantações de árvores brasileiras são as mais produtivas do mundo, com um baixo tempo de rotatividade das árvores e alto rendimento das florestas, principalmente de espécies de eucalipto. Com ciclos de crescimento de 7 anos, comparado a tempos de até 40 anos em países menos produtivos, e produtividade média de 36,0 m<sup>3</sup>/(ha.ano) para os plantios de eucalipto, o Brasil demonstra grande vantagem competitiva associado a um menor custo de produção de celulose (HORA, 2016; IBÁ, 2019). Dessa forma, a produção da celulose de fibra curta, proveniente do eucalipto, predomina o cenário brasileiro com 86,7% de toda produção de celulose no país.

Além do solo e clima favoráveis, o Brasil possui larga extensão de terras disponíveis ao plantio. No total, o Brasil possui 7,83 milhões de hectares de árvores plantadas, com predominância do eucalipto que representa 73% da área plantada (IBÁ, 2019). Os plantios de eucalipto estão localizados principalmente nos estados de Minas Gerais (24%), São Paulo

(17%) e Mato Grosso do Sul (16%). A Figura 2.5 apresenta as áreas de árvore plantada em todo território brasileiro.

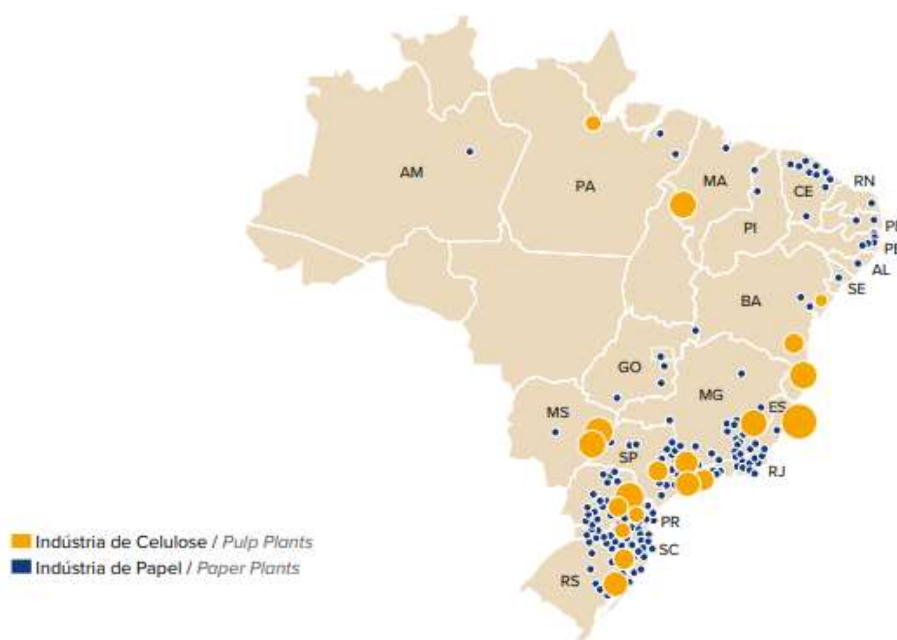
**Figura 2.5. Áreas de árvore plantada por estado e por gênero.**



**Fonte:** IBÁ (2019)

Presente em 23 estados e cerca de 1000 municípios, o setor de árvores plantadas contribui para o desenvolvimento socioeconômico e a dinamização da economia local, gerando 513 mil empregos diretos (IBÁ, 2019). A indústria de papel e celulose é caracterizada por uma distribuição geográfica descentralizada e possui uma relação direta com o mercado consumidor. Na Figura 2.6 pode-se observar que a maioria das empresas estão espalhada nas regiões Sul e Sudeste.

**Figura 2.6. Distribuição geográfica das empresas produtoras de papel e celulose.**



**Fonte:** IBÁ (2019)

Atualmente, o potencial de ampliação do setor é induzido tanto pelo mercado externo, no caso da celulose e dos papéis para embalagens, quanto pela demanda interna, uma vez que o consumo nacional de papéis ainda é 15% inferior à média mundial (HORA; MELO, 2016). Além disso, o Brasil apresenta grande potencial na implementação de biorrefinarias, estratégia que vem sendo adotada por países no hemisfério norte em busca de recuperar sua competitividade no mercado. O conceito de biorrefinaria pode oferecer à indústria de papel e celulose a oportunidade de usar a biomassa como insumo e ter seus processos e equipamentos altamente integrados, produzindo uma gama de produtos de maior valor agregado, como combustíveis, energia e químicos (NALI; RIBEIRO; HORA, 2016).

## 2.1.2. Processo Produtivo

### 2.1.2.1. Processo Kraft

A celulose, comumente conhecida como fibra da madeira, é um polímero linear de glicose de alta massa molecular, insolúvel em água e consiste no principal componente da parede celular da biomassa vegetal. Na Tabela 2.1, é possível visualizar a composição da madeira.

**Tabela 2.1. Composição percentual da madeira.**

<b>Constituinte</b>	<b>Coníferas</b>	<b>Folhosas</b>
Celulose	40-44	43-47
Hemicelulose	25-29	25-35
Lignina	26-30	16-24
Extrativos	2-8	1-5

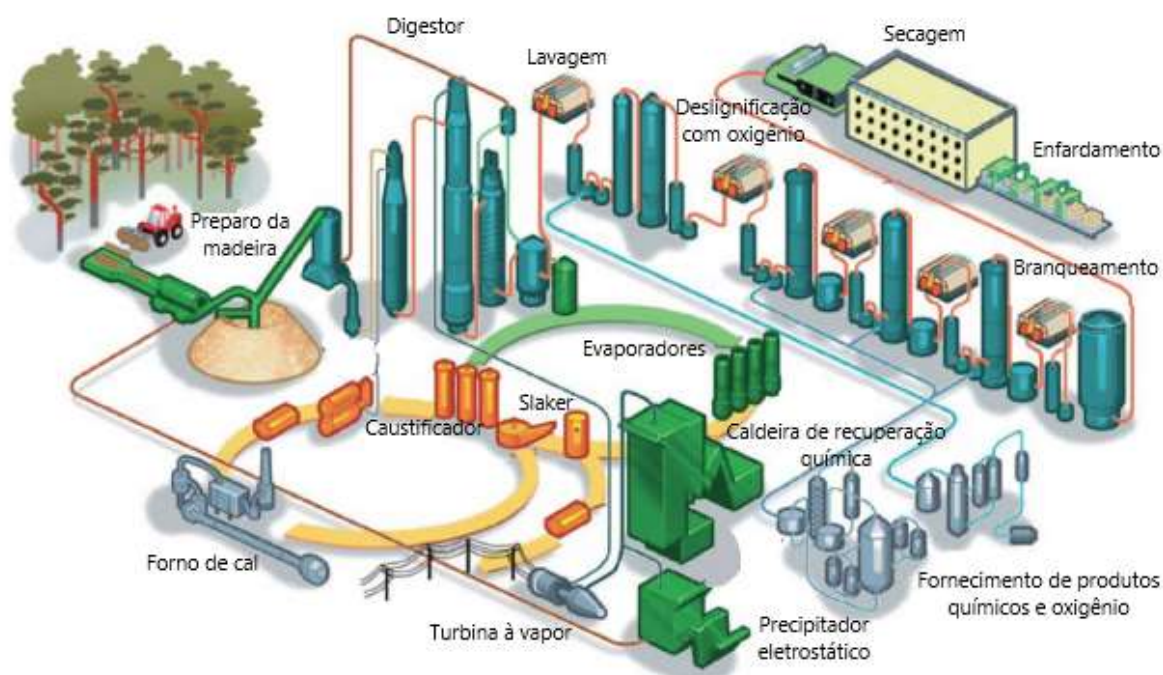
**Fonte:** VIDAL; HORA (2014)

A extração da celulose da madeira é realizada pela dissociação das fibras ou pela dissolução química da lignina, substância que confere rigidez ao conjunto de fibras. A pasta celulósica obtida é utilizada como matéria-prima na fabricação do papel, que pode ocorrer de forma integrada com uma planta anexa a unidade produtora de celulose, ou direcionada ao mercado para outros fabricantes de papel, sendo para isso necessários processos adicionais de secagem, corte, empacotamento e distribuição.

A fibra pode ser classificada como fibra curta, encontrada na madeira de espécies arbóreas folhosas ou *hardwoods*, (árvores como eucalipto, bétula, acácia e outras) ou como fibra longa, característica de espécies coníferas ou *softwoods*, (árvores como pinus, araucária, abeto, etc). Enquanto a celulose de fibra longa é destinada à fabricação de papéis resistentes, como papéis de embalagem, imprensa e nas partes internas de papel-cartão, a celulose de fibra curta é utilizada na produção de papéis de imprimir e escrever e também papéis para fins sanitários, devido a características de maciez, absorção e opacidade do papel, atribuídas a esse tipo de fibra (VIDAL; HORA, 2014).

Entre os processos produtivos de celulose, o processo Kraft é o mais utilizado atualmente. No Brasil, cerca de 95% dos processos de extração de celulose utilizam o processo químico Kraft, também chamado de sulfato (FAO, 2020). Esse processo apresenta vantagens com a produção de uma celulose com alta resistência, flexibilidade quanto aos tipos de madeira, baixo ciclo de cozimento e recuperação economicamente viável de reagentes químicos (BITTENCOURT, 2007). O esquema simplificado do processo Kraft é apresentado na Figura 2.7.

**Figura 2.7. Processo Kraft.**



**Fonte:** ONARHEIM et al. (2017)

O processo Kraft de fabricação de celulose pode ser dividido em duas linhas principais: a linha de fibras, referente a preparação da polpa celulósica, e a linha de recuperação, unidade em que os reagentes químicos utilizados no cozimento da madeira são recuperados.

#### 2.1.2.1.1. *Linha de fibras*

O processo na linha de fibras se inicia com o recebimento da madeira, proveniente de florestas cultivadas onde as árvores são recolhidas após atingir a idade de sete anos. A madeira pode ser recebida na forma de toras ou cavacos. Quando chegam na fábrica de celulose, as toras passam por um processo de preparação, onde são descascadas, picadas e estocadas no pátio, antes de seguir para a etapa de cozimento. O descascamento é realizado pela fricção entre as toras, geralmente feito em tambor rotativo, e se trata de uma etapa necessária para evitar o excesso de consumo de produtos químicos no cozimento e a sobrecarga de sólidos no sistema de recuperação, visto que o conteúdo de celulose na casca é baixo. Em muitos casos, o descascamento é realizado na própria floresta.

As toras, sem casca, são lavadas afim de efetuar a remoção de matéria abrasiva, como areia e terra. Então são encaminhadas ao picador, onde são transformadas em cavacos, que são pequenos pedaços de madeira. Após a picagem, os cavacos passam por uma peneira

vibratória onde são selecionados dentro do tamanho estabelecido, proporcionando assim uma melhor penetração do licor branco (ABDI, 2012). Os cavacos finos são rejeitados e utilizados como combustível na caldeira de biomassa, enquanto os cavacos acima do tamanho são repicados e utilizados na produção de celulose.

Os cavacos selecionados seguem para a etapa de cozimento no digestor, onde são misturados com o licor branco, também chamado de licor de cozimento. O licor branco é uma solução composta principalmente de soda cáustica (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S). A composição do licor branco pode variar entre as fábricas e devido ao ciclo de recuperação dos produtos químicos. No entanto, sua composição não costuma apresentar grandes variações, se aproximando dos valores mostrados pela Tabela 2.2.

**Tabela 2.2. Composição do licor branco.**

<b>Componentes</b>	<b>Percentual mássico</b>
NaOH	53%
Na <sub>2</sub> S	21%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	14%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6%
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	3%
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3%

**Fonte:** FERNANDES (2007)

O digestor é o equipamento utilizado no cozimento dos cavacos, que pode ser do tipo batelada ou contínuo. No digestor batelada, que é o mais utilizado, a mistura da madeira com o licor branco é submetida a elevação de temperatura e pressão com a adição de vapor d'água, até atingir temperaturas entre 160°C e 180 °C. Durante o cozimento, o hidróxido de sódio é consumido e o sulfeto de sódio age como agente tamponante da reação, em um processo que dura cerca de 2 horas (REIS, 2013).

Terminado o ciclo, é obtida uma pasta celulósica (polpa marrom) e um líquido escuro denominado licor preto. Este licor é um resíduo gerado durante o processo de lavagem da celulose, que é encaminhado para a linha de recuperação. A polpa marrom é descarregada em um tanque (“*blow tank*”) e passa por um processo de lavagem para eliminação de resquícios do licor de cozimento impregnados na polpa. Esse processo geralmente ocorre em filtros rotativos a vácuo, de vários estágios (3 a 4), em regime contracorrente.

Em seguida, a polpa passa pelo processo de depuração, em que os contaminantes sólidos, como cavacos malcozidos, fragmentos de cascas e impurezas como areia, pedras e

metais são removidos. Enquanto impurezas maiores são removidas através de peneiras vibratórias e depuradores, impurezas menores podem ser separadas por hidrociclones.

A celulose obtida no cozimento apresenta coloração marrom devido à presença de lignina residual, componente que dá origem a maior parte dos compostos cromóforos na polpa celulósica. O branqueamento é um processo de purificação que visa o aumento da alvura da celulose através da eliminação desses compostos cromóforos ou pela transformação desses em outros componentes que refletem a luz (KLOCK; ANDRADE; HERNANDEZ, 2013).

De forma a reduzir o consumo de reagentes de custos mais elevados nos estágios de branqueamento, a pasta depurada é lavada e enviada ao processo de deslignificação com oxigênio. Essa etapa de pré-branqueamento atua na remoção cerca de 30-50% da lignina residual da polpa marrom, alcançado através da adição de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) ou com o uso de licor branco oxidado (LBO).

Em seguida, o branqueamento da celulose é conseguido em um ou mais estágios. As soluções químicas mais utilizadas são de peróxido de hidrogênio, ozônio, dióxido de cloro ou hidróxido de sódio (PASSINI, 2017). Os processos de branqueamento são conhecidos como livre de cloro elementar (ECF) e totalmente livre de cloro (TCF).

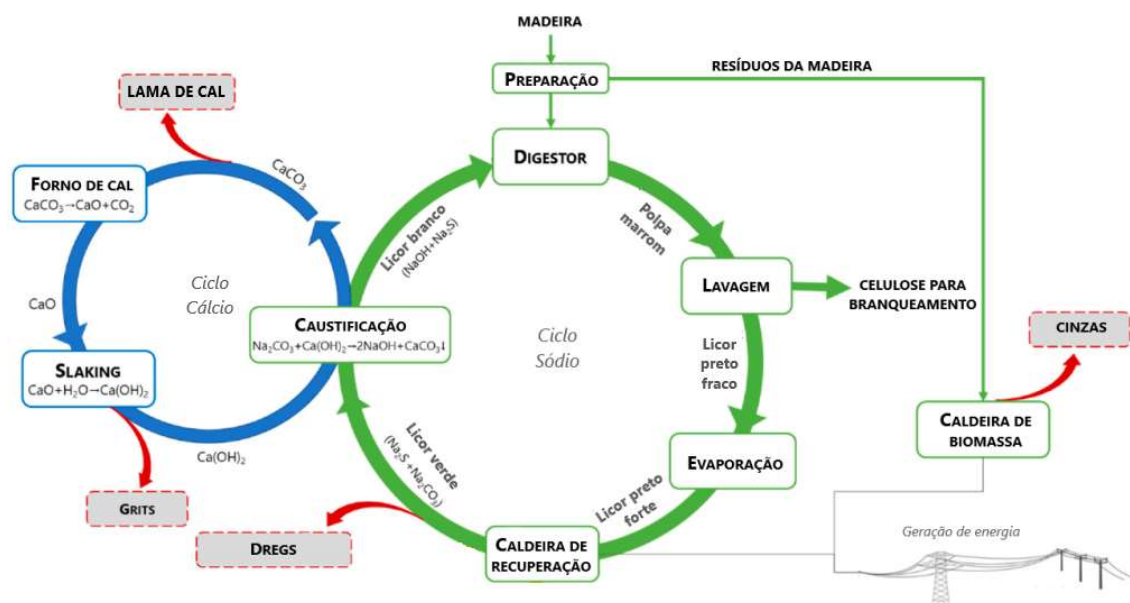
Quando a celulose é fabricada para a venda, após a etapa de branqueamento, ela segue para uma máquina desaguadora, onde se tem a formação da folha, seguida pela prensagem e secagem, atingindo um teor seco da ordem de 90%. A parte final do processo consiste no corte em folhas e confecção dos fardos para a comercialização. Em usinas integradas de celulose e papel, a celulose produzida é diretamente bombeada para a produção de papel, sendo eliminada a etapa final de secagem e embalagem.

#### *2.1.2.1.2. Linha de recuperação*

Após o ciclo de cozimento, o licor preto gerado pela lavagem da polpa celulósica é encaminhado ao sistema de recuperação, cujo principal objetivo é reaproveitar os produtos químicos ativos utilizados no cozimento e converter os sólidos orgânicos em energia. A possibilidade de recuperação econômica dos produtos químicos do licor de cozimento é uma das grandes vantagens do processo Kraft, que evita o desperdício dos agentes de deslignificação, permite o aproveitamento de calor pela queima da matéria orgânica contida no licor e reduz o efeito de efluentes poluidores nos recursos hídricos (KLOCK; ANDRADE; HERNANDEZ, 2013).

As etapas da linha de recuperação podem ser divididas em dois principais ciclos: o ciclo de sódio e o ciclo de cálcio, conforme mostrado na Figura 2.8. Enquanto o ciclo de sódio tem como objetivo a recuperação dos componentes ativos do licor de cozimento, o ciclo de cálcio atua como um ciclo complementar de recuperação da cal utilizada na etapa de caustificação.

Figura 2.8. Recuperação no processo Kraft.



Fonte: adaptado de QUINA e PINHEIRO (2020)

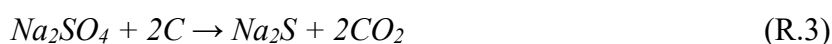
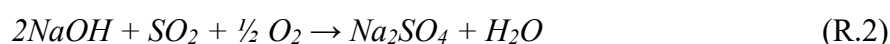
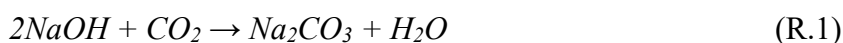
A linha de recuperação recebe o licor preto fraco obtido no digestor e nas etapas de lavagem e deslignificação da polpa. Este licor é composto basicamente por água e apresenta concentração de cerca de 15% em massa de sólidos secos. A porção sólida do licor é constituída por matéria orgânica (lignina e extrativos da madeira) e matéria inorgânica, representada por uma carga de álcali residual constituída basicamente de hidróxido de sódio (NaOH), sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) (EMUNDS, 2010).

De forma a aumentar a concentração de sólidos secos nesse licor preto fraco, ele é encaminhado para a planta de evaporação cuja finalidade é extrair boa parte do conteúdo de água presente, tornando este licor apto à queima na caldeira de recuperação química. Para que o licor possa ser utilizado como combustível na caldeira, sua concentração de sólidos secos deve estar entre 65% e 85% (KLOCK; ANDRADE; HERNANDEZ, 2013). A concentração do licor preto fraco ocorre através de um conjunto de evaporadores que podem ser de placas ou casco e tubos. Nos evaporadores de casco e tubo, vapor de baixa pressão é admitido no lado do casco, enquanto o licor flui através dos tubos. Evaporadores de múltiplo



efeito são utilizados de tal forma que o vapor proveniente de um efeito é utilizado como meio de aquecimento no efeito seguinte (EMUNDS, 2010).

O licor preto concentrado obtido na planta de evaporação é destinado à caldeira de recuperação química, a qual apresenta as funções de reator químico e gerador de vapor (REIS, 2013). O calor resultante da combustão da parte orgânica do licor preto é utilizado na produção de vapor, que por sua vez é alimentado as turbinas para geração de eletricidade para a fábrica. A parte inorgânica constitui sais de sódio fundidos no fundo da fornalha, denominado por *smelt*. A primeira parte da recuperação dos produtos químicos do cozimento ocorre pela redução do sulfato de sódio presente no licor e formado na combustão da caldeira, e pela formação de carbonato de cálcio, de acordo com o apresentado nas reações R.1, R.2 e R.3.



O *smelt* é removido por canaletas localizadas na parte inferior da fornalha e direcionado ao tanque de dissolução, onde é misturado com água e licor branco fraco, formando o licor verde bruto, cujos principais componentes são  $Na_2S$  e  $Na_2CO_3$ . Este licor verde bruto contém grande quantidade de material inerte, conhecido como *dregs*, que são removidos através de processo de decantação ou filtração antes da etapa de caustificação.

O processo de caustificação envolve a reação do carbonato de sódio presente no licor verde clarificado com hidróxido de cálcio, produzindo hidróxido de sódio e carbonato de cálcio (reação R.4). O hidróxido de cálcio, por sua vez é fornecido pela reação entre o óxido de cálcio e a água presente no licor verde (reação R.5). As pedras de cal que não reagiram com o licor verde são chamadas de *grits*, que assim como os *dregs* são resíduos da planta de caustificação.



Após a caustificação é obtido o licor branco bruto que é enviado para clarificadores onde ocorre a decantação do carbonato de cálcio juntamente com os sólidos em suspensão, denominado depósito de lama de carbonato ou lama de cal. Essa lama passa por um filtro a

vácuo, onde a concentração de sólidos passa de 15% para cerca de 55%. Por fim, a lama de cal é enviada a um forno rotativo, denominado forno de cal, onde ocorre a reação de calcinação, convertendo o carbonato de cálcio em cal para que esse possa ser retornado ao ciclo (reação R.6).



O licor branco obtido após o processo de recuperação, constituído de hidróxido de sódio, sulfeto de sódio e água, é direcionado para um tanque de armazenagem no setor de cozimento da madeira, onde será utilizado na separação das fibras dos demais extrativos da madeira.

### 2.1.3. Consumo de energia e emissões do setor

A indústria de papel e celulose é considerada uma das maiores consumidoras de energia. O consumo de energia é usualmente definido em toneladas equivalente de petróleo (tep), unidade de energia que corresponde ao calor liberado na combustão de uma tonelada de petróleo cru. De acordo com o Balanço Energético Nacional de 2020, o setor de papel e celulose consumiu 12,8 Mtep, o que representa 16% do consumo de energia do setor industrial e 5% do consumo total do Brasil. Apesar do elevado consumo energético, o segmento se destaca por gerar a maior parte da energia consumida nos seus processos produtivos, utilizando subprodutos de seus processos para a geração de energia térmica e elétrica. Fábricas modernas, além de autossuficientes em energia, são inclusive capazes de gerar excedentes para comercialização na rede pública (IBÁ, 2019).

O setor brasileiro de papel e celulose é caracterizado pela forte presença de fontes renováveis na sua matriz energética, ao contrário do cenário global que apresenta apenas 30% da matriz proveniente de fontes renováveis nesse mesmo setor (IEA, 2020). Esse cenário ocorre principalmente pelo uso do licor preto e da biomassa florestal, que representam, respectivamente, 50,9% e 15,7% da energia usada no setor (EPE, 2020).

Parte significativa desse consumo ocorre sob a forma de energia térmica (calor e vapor), gerada a partir da queima de combustíveis, que é a principal fonte emissora de GEE nas indústrias de papel e celulose (HORA; MELO, 2016). A emissão de GEE é medida em CO<sub>2</sub> equivalente, métrica usada para comparar as emissões de diversos gases de efeito estufa baseado na quantidade de dióxido de carbono que teria o mesmo potencial de aquecimento

global. Em 2018, o total das emissões brasileiras foi de 416,1 MtCO<sub>2</sub>-eq, com participação de 4,2 MtCO<sub>2</sub>-eq do segmento de árvores plantadas (IBÁ, 2019). O setor industrial é o segundo maior emissor de dióxido de carbono, responsável por 18,8% das emissões de CO<sub>2</sub> no Brasil relacionadas a matriz energética, atrás apenas do setor de transporte (46,3%) (EPE, 2020). Dentro do setor industrial, o segmento de papel e celulose tem uma participação de 3% das emissões.

As maiores fontes de emissão de CO<sub>2</sub> no processo produtivo de celulose são a caldeira de recuperação química, a caldeira de biomassa e o forno de cal. A liberação de CO<sub>2</sub> também pode ocorrer no tratamento de efluentes, durante a produção de biogás. No entanto, essas emissões tem menor relevância comparadas aos processos de combustão (KUPARINEN; VAKKILAINEN; TYNJÄLÄ, 2019).

Na caldeira de recuperação, o CO<sub>2</sub> é gerado pela queima do licor preto concentrado. Combustíveis fósseis são usados no *startup* e desligamento da caldeira, o que resulta em 10–20 kg CO<sub>2</sub> por tonelada de celulose seca ao ar (tsa). Já o processo de combustão da biomassa produz cerca de 1600–2400 kg CO<sub>2</sub>/tsa.

No forno de cal ocorre a recuperação da cal através da combustão do carbonato de cálcio, liberando CO<sub>2</sub> na reação e produzindo cerca de 100–250 kg CO<sub>2</sub>/tsa. Combustíveis fósseis são tipicamente utilizados para alcançar a temperatura requerida do processo (mínimo de 850 °C), sendo também uma fonte de emissões.

A caldeira de biomassa realiza a queima das cascas da madeira removidas e outros resíduos excedentes na preparação da matéria-prima. Assim como na caldeira de recuperação, são utilizados combustíveis fósseis para o *startup* e desligamento do equipamento, o que produz 20 kg CO<sub>2</sub>/tsa.

Diante de um cenário crescente no consumo mundial de energia no setor de papel e celulose, com uma taxa média de 0,3% ao ano entre 2000-2018 e perspectivas de crescimento da produção de papel de 1,2% ao ano até 2030, medidas para o aumento da eficiência energética e controle das emissões associadas a geração de energia são necessárias. O aumento da participação do processo de reciclagem, que requer menor energia, maior utilização de bioenergia e a adoção de tecnologias de recuperação de calor, são importantes para alcançar um desenvolvimento sustentável com uma redução do consumo de energia no setor (IEA, 2020).

Com base florestal, as mudanças climáticas trazem riscos e oportunidades para a indústria de papel e celulose, mostrando-se um dos setores mais aptos a fortalecer os objetivos do Brasil no Acordo de Paris. Entre os desafios do setor estão a discussão da

precificação de carbono e a consolidação de um mercado global voltado a bioeconomia (IBÁ, 2019).

## 2.2. BIOENERGIA COM CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO<sub>2</sub> (BECCS)

A captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>, conhecida como CCS, consiste em um processo que integra a captura e separação do dióxido de carbono emitido a partir de fontes estacionárias (indústrias ou fontes relacionadas a geração de energia), o transporte até o local de armazenamento e a injeção em formações rochosas profundas. Entre as alternativas de mitigação das emissões, o CCS se destaca devido ao seu enorme potencial em termos de volume de CO<sub>2</sub> que pode ser armazenado em meios geológicos durante milhões de anos, isolando o carbono da atmosfera a longo prazo e assim, se apresentando como uma das mais importantes tecnologias disponíveis para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> (KETZER et al., 2016).

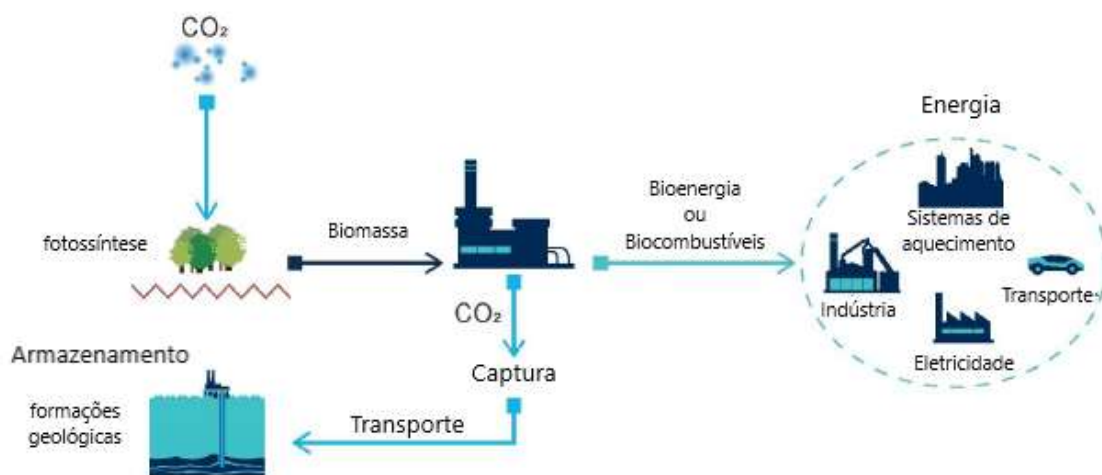
O uso de bioenergia com captura e armazenamento de carbono (BECCS) faz parte do grupo de tecnologias CCS. No entanto, diferente do CCS que realiza a captura do dióxido de carbono com origem em combustíveis fósseis, a tecnologia BECCS estabelece a captura e armazenagem do CO<sub>2</sub> procedente da conversão da biomassa. Nesse caso, a biomassa utilizada nos processos de combustão para geração de energia também remove dióxido de carbono da atmosfera durante o seu crescimento. Dessa forma, quando o manejo da biomassa é realizado de forma sustentável, as emissões pela conversão da biomassa são consideradas neutras em CO<sub>2</sub> (ONARHEIM et al., 2017). Portanto, a aplicação da tecnologia BECCS com a captura do CO<sub>2</sub> biogênico, efetivamente apresenta o potencial de atingir emissões negativas.

A metodologia BECCS apresenta uma ampla gama de aplicações em diferentes indústrias, tipos de biomassa, métodos de conversão de energia e utilização final do CO<sub>2</sub>. De modo geral, o processo ao todo inclui as etapas descritas a seguir e que estão representadas na Figura 2.9.

- Crescimento da biomassa consumindo CO<sub>2</sub> atmosférico pelo processo de fotossíntese
- Transporte da biomassa até a unidade de conversão
- Combustão da biomassa ou conversão em biocombustível em processos de fermentação, onde o CO<sub>2</sub> é produzido
- Captura e armazenamento do CO<sub>2</sub>

- Obtenção de emissões negativas quando a quantidade de CO<sub>2</sub> armazenada é maior que o montante emitido durante a produção da biomassa, transporte, conversão e utilização.

**Figura 2.9. Esquema de bioenergia com captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (BECCS).**



Fonte: adaptado de CONSOLI (2019)

Atualmente, os segmentos com os maiores potenciais de aplicação em larga escala da tecnologia BECCS estão localizados na indústria de papel e celulose e no setor de cana-de-açúcar, onde a conversão de biomassa em energia acontece em grandes proporções (MÖLLERSTEN; YAN; MOREIRA, 2003). A combustão da biomassa em larga escala nas fábricas de celulose libera grandes quantidades de CO<sub>2</sub>, um pré-requisito para a implementação de um sistema de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> economicamente viável.

### 2.2.1. Status Atual

Em 2019, o número de instalações de projetos CCS em larga escala no mundo totalizou 51 unidades, entre elas 19 em operação, 4 em construção, 10 em desenvolvimento avançado e 18 em início de desenvolvimento. Além dessas, existem 39 plantas pilotos e em escala de demonstração e 9 centros de testes da tecnologia CCS (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2019). Atualmente, as instalações em operação e em construção possuem uma capacidade total de captura e armazenamento de 40 Gt de CO<sub>2</sub> por ano.

Comparado a 2010, o número de instalações em operação quadruplicou em 2019. O desenvolvimento da tecnologia CCS nos últimos anos se associa principalmente as metas estabelecidas pelo Acordo de Paris e o reconhecimento da importância da tecnologia como forma de mitigação das emissões de GEE. Além disso, as reduções dos custos de captura, contribuíram para uma segunda onda de crescimento da tecnologia CCS a partir de 2017.

As instalações de projeto BECCS totalizam um número de 5 unidades em operação, que juntas são responsáveis pela captura de aproximadamente 1,5 Mt de CO<sub>2</sub> por ano (CONSOLI, 2019). Todas elas se encontram na América do Norte, sendo 4 delas nos EUA e todas aplicadas a indústria de etanol:

- Archer Daniels Midland (EUA): 1 Mt CO<sub>2</sub> por ano (única em larga escala), a partir de uma planta de etanol no Illinois, injetado em formações geológicas abaixo da planta;
- Kansas Arkalon (EUA): 0,2 Mt de CO<sub>2</sub> por ano, a partir de uma planta de etanol no Kansas, transportado por dutos a uma unidade de Recuperação Avançada de Petróleo (EOR, do inglês *Enhanced Oil Recovery*);
- Bonanza CCS (EUA): 0,1 Mt de CO<sub>2</sub> por ano, a partir de uma planta de etanol no Kansas, levado por dutos a um campo de petróleo próximo (*Stewart Oil field*) para aplicação em EOR;
- Husky Energy CO<sub>2</sub> Injection (Canadá): 250 toneladas por dia de uma planta de etanol, transportado por caminhão de Saskatchewan para campos de petróleo em Lashburn and Tangleflags aplicado a EOR;
- Farnsworth (EUA): 0,6 Mt de CO<sub>2</sub> de plantas de etanol e fertilizantes, levado por dutos para o campo Farnsworth para EOR.

Outros três projetos estão em desenvolvimento, uma instalação em uma planta de energia no Japão, uma planta piloto na geração de energia no Reino Unido e a integração de cogeração de energia com plantas de cimento na Noruega.

No Brasil, a implementação de projetos CCS está em estágio inicial. O principal projeto fica localizado no Campo de Tupi, na Bacia de Santos, a 300 km da costa do Rio de Janeiro. O Campo de Tupi, descoberto em 2006, é o maior campo produtor de petróleo e gás natural do Brasil. O projeto CCS foi comissionado em 2013 e faz a separação do CO<sub>2</sub> do gás natural em uma Unidade Flutuante de Produção, Armazenamento e Transferência (em inglês, *Floating Production Storage and Offloading*, FPSO). Cerca de 1 Mt de CO<sub>2</sub> é

capturado por ano, utilizando a tecnologia de membranas, para ser reinjetado à 5000 metros de profundidade, destinado à recuperação de petróleo (EOR).

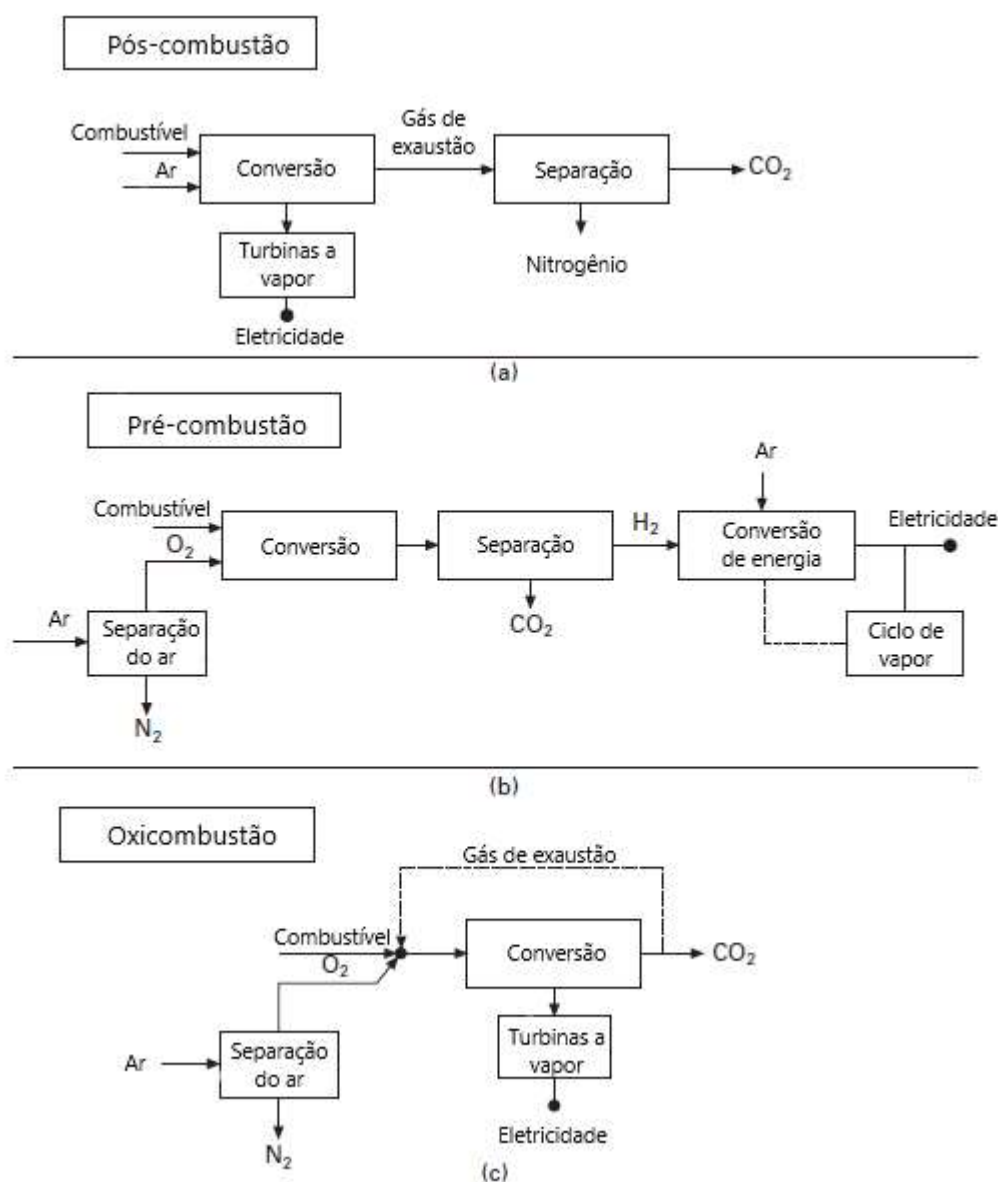
Desde 2003, a Petrobrás tem feito parcerias com centros de pesquisa e universidades para o desenvolvimento de atividades CCS. Um deles foi o Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono (CEPAC), que iniciou um projeto piloto de recuperação avançada de metano através da injeção de CO<sub>2</sub> em camada de carvão (ECBM, do inglês *Enhanced Coal Bed Methane*), localizado na jazida de Charqueadas, em Triunfo/RS (MASCARENHAS et al., 2019).

Em 2016, uma parceria da Shell e FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), fundou o Research Centre for Gas Innovation (RCGI). Entre 46 pesquisas em desenvolvimento, 16 delas fazem parte do Programa de Abatimento de CO<sub>2</sub>, com foco em questões técnicas dos processos de armazenamento de CO<sub>2</sub> nas áreas do pré-sal.

Em âmbito global, as tecnologias CCS vem sendo utilizadas de forma segura e efetiva desde 1972 para captura de uma vasta gama de indústrias e setores. No entanto, desafios relativos ao aumento de escala, integração de sistemas CCS, armazenamento seguro, viabilidade econômica, políticas de incentivo e aceitação pública, são algumas barreiras a serem superadas para a ampliação da aplicação dessa tecnologia no Brasil e no mundo.

### **2.2.2. Rotas de Captura**

O intuito dos processos de captura de CO<sub>2</sub> é a produção de uma corrente concentrada em CO<sub>2</sub> (geralmente acima de 90%), em alta pressão, para ser transportado ao local de armazenamento, visto que o transporte e injeção de CO<sub>2</sub> no solo a partir de gases com baixa concentração de CO<sub>2</sub> seria inviável, devido a elevados custos energéticos e outros custos associados. A captura de CO<sub>2</sub> ocorre através de três principais rotas associadas a diferentes processos de combustão, que incluem os processos de pós-combustão, pré-combustão e oxicombustão, conforme mostra a Figura 2.10.

Figura 2.10. Rotas de captura de CO<sub>2</sub>.

Fonte: adaptado de WOODHEAD PUBLISHING LIMITED (2010)

### 2.2.2.1. Pós-Combustão

No processo de pós-combustão, o CO<sub>2</sub> é removido a partir dos gases de exaustão gerados pela queima de fontes primárias de energia (como carvão, gás natural, petróleo ou biomassa) e utiliza ar como agente oxidante na combustão. A princípio, qualquer tipo de combustível pode ser utilizado em sistemas de pós-combustão, no entanto, as impurezas presentes nos gases de exaustão devem ser consideradas para o design e o custo da planta de captura. A combustão do carvão, por exemplo, forma gases de exaustão contendo não apenas CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, mas também outros poluentes como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, materiais particulados,



HCl, HF, mercúrio, metais e outros contaminantes orgânicos e inorgânicos. A remoção desses poluentes exige operações unitárias adicionais antes da captura de CO<sub>2</sub> em processos baseados na absorção química (IPCC, 2005).

Os gases de exaustão são constituídos majoritariamente pelo nitrogênio e estão geralmente a pressão atmosférica. O dióxido de carbono está presente em baixas concentrações, variando de acordo com o tipo de combustível usado (entre 3% para gás natural e 15% em volume para carvão) (IPCC, 2005). Devido à baixa pressão e concentração de CO<sub>2</sub> nesses gases, um grande volume de gás precisa ser tratado para realizar a captura de CO<sub>2</sub>. Segundo Olajire (2010), a necessidade de tratamento de um volume maior de gases leva à utilização de equipamentos maiores, um maior custo da unidade de captura e um maior consumo de energia.

Apesar do elevado gasto energético, existe uma vasta experiência comercial para estimar os custos da implementação de sistemas de pós-combustão, além de haver constantes esforços de pesquisa e desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e econômicas nas etapas de separação do CO<sub>2</sub> (IPCC, 2005). Ainda cabe ressaltar a importância estratégica de sistemas de captura de pós-combustão diante de um cenário onde as maiores fontes emissoras de CO<sub>2</sub> são provenientes de plantas geradoras de energia, fornos de cimento e caldeiras industriais, onde a queima direta de combustíveis tem sido por séculos a tecnologia mais econômica de extração e uso de energia dos combustíveis fósseis em processos de larga escala.

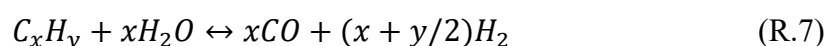
A pós-combustão é hoje a maior aposta para aplicações em larga escala da captura de carbono e considerada a melhor opção para o retrofitting de plantas já existentes (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). Dentre os possíveis processos de captura por pós-combustão, a absorção química é a que se encontra no mais alto nível de maturidade, tanto tecnológico quanto de mercado, e é o processo de captura mais aplicado em plantas que utilizam carvão pulverizado (PC) e ciclo combinado a gás natural (NGCC) (ONU MEIO AMBIENTE, 2017).

#### 2.2.2.2. Pré-Combustão

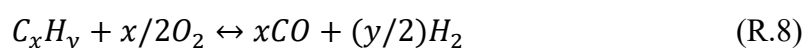
No processo de pré-combustão, como o próprio nome diz, a captura do CO<sub>2</sub> ocorre antes da etapa de combustão. O combustível passa por uma etapa de pré-tratamento onde é convertido a gás de síntese, uma mistura formada majoritariamente de monóxido de carbono e hidrogênio (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). A obtenção de gás de

síntese pode ocorrer por duas diferentes rotas. A primeira, chamada de reforma à vapor, ocorre pela adição de vapor d'água (reação R.7) e recebe o nome de gaseificação quando o combustível se encontra no estado sólido, como no caso da biomassa. A segunda rota de obtenção do gás de síntese ocorre pela adição de oxigênio (reação R.8) e recebe o nome de oxidação parcial quando o combustível se encontra no estado líquido ou gasoso, como no gás natural (IPCC, 2005).

Reforma à vapor:



Oxidação parcial:



Na sequência, o gás de síntese é processado em um reator onde ocorre a conversão do CO em CO<sub>2</sub> pela adição de vapor (reação R.9).



A separação do dióxido de carbono da mistura com hidrogênio é facilitada pelas altas concentrações de CO<sub>2</sub> (de 15% a 60% em volume) e pelas altas pressões (2 - 7 MPa) (IPCC, 2005). O gás carbônico separado fica disponível para o armazenamento, enquanto a corrente rica em hidrogênio pode ser usada como combustível ou mesmo para finalidades não energéticas, como em unidades de geração de hidrogênio em refinarias, plantas de fertilizantes nitrogenados, uso do H<sub>2</sub> como redutor, produção de líquidos sintéticos, entre outras (ONU MEIO AMBIENTE, 2017).

Uma das principais aplicações propostas para o processo de pré-combustão seria na captura de CO<sub>2</sub> em plantas de gaseificação de carvão, como IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle). No entanto, o grande desafio dessa implementação seria evitar as perdas de eficiência no processo, que segundo Leung, Caramanna e Maroto-Valer (2014) chegam a 7-8%.

### 2.2.2.3. Oxicombustão

O processo de oxicombustão se baseia na queima do combustível utilizando oxigênio puro ou uma corrente de ar com alto grau de pureza de oxigênio. O uso de oxigênio puro na combustão gera uma corrente de gases formada majoritariamente por CO<sub>2</sub> e água. Ao evitar a presença de nitrogênio, o fluxo de massa é reduzido e resulta em uma corrente de gás de exaustão concentrada em CO<sub>2</sub>, facilitando o processo de separação. A água deve ser separada da corrente final para prevenir a condensação do vapor, que causa a corrosão nos dutos de transporte, dessa forma permitindo o uso de materiais a base de aço em sua construção (IPCC, 2005). A concentração de CO<sub>2</sub> na corrente exaurida pode variar entre 80% e 98% em volume dependendo da escolha do combustível e das condições do processo de oxicombustão (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).

A principal desvantagem dessa rota é a necessidade de oxigênio purificado, entre 95% e 99% de pureza. Os processos de separação do oxigênio do ar geralmente ocorrem por separação criogênica ou membranas. No entanto, os processos disponíveis em larga escala implicariam em um alto custo à planta e penalidade energética, reduzindo sua eficiência (CUÉLLAR-FRANCA, 2015). Comparado a outras rotas aplicadas a BECCS, a oxicombustão geralmente apresenta maior custo com eletricidade e maiores gastos por CO<sub>2</sub> capturado (MÖLLERSTEN; YAN; MOREIRA, 2003).

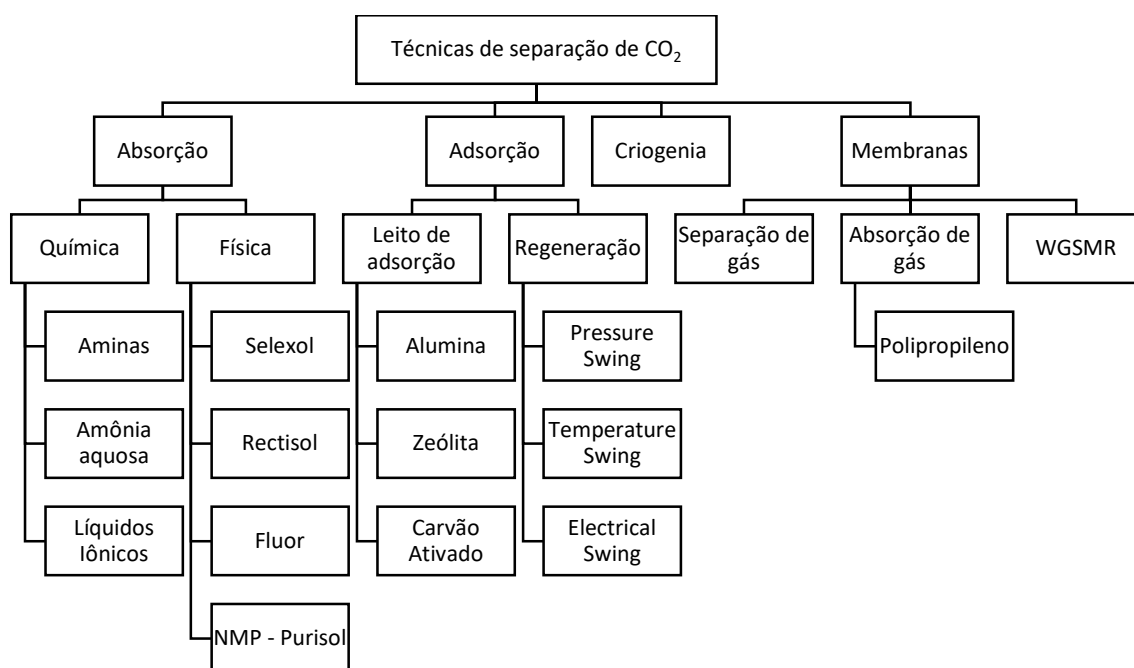
### 2.2.3. Tecnologias de Captura

Existem diversas opções de técnicas de separação de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas baseadas em processos físicos e químicos, incluindo absorção, adsorção, membranas e criogenia, conforme disposto na Figura 2.11. A seleção da tecnologia empregada na captura de CO<sub>2</sub> depende de múltiplos fatores a serem considerados, entre eles a pressão parcial do CO<sub>2</sub> na corrente gasosa, a recuperação de CO<sub>2</sub> requerida, a pureza de CO<sub>2</sub> na corrente final, a sensibilidade do processo à presença de impurezas, dos custos operacionais e impactos ambientais (OLAJIRE, 2010).

A absorção é a tecnologia mais utilizada comercialmente. As soluções alcalinas, como aminas, são as mais usadas na remoção de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas em processos de absorção química. No entanto, em sistemas com alta pressão parcial de CO<sub>2</sub>, a absorção física é mais indicada, com um menor gasto energético. O uso de membranas também é

recomendado em altas pressões, no entanto a tecnologia se torna economicamente menos competitiva comparada ao processo de absorção com o aumento de escala da planta. Em processos com concentrações de CO<sub>2</sub> acima de 15%, o uso de tecnologia híbrida que utiliza membranas e absorção em conjunto mostrou ser mais vantajosa do que a utilização das tecnologias separadamente. A utilização do processo de adsorção é justificada em casos com altas concentrações de CO<sub>2</sub> na alimentação e quando é necessário um produto final com baixas concentrações de impurezas.

**Figura 2.11. Tecnologias de separação de CO<sub>2</sub>.**



Fonte: adaptado de OLAJIRE (2010)

### 2.2.3.1. Absorção química

A absorção é um processo físico-químico em que um soluto é levado a outra fase em que se encontra o solvente. O processo de absorção química, também chamado de absorção reativa, ocorre quando um ou mais componentes presente no gás é absorvido pela fase líquida através de uma combinação entre reação e transporte de massa. Na separação de CO<sub>2</sub>, processos de absorção com solventes químicos são utilizados preferencialmente em sistemas de pós-combustão (KORONAKI; PRENTZA; PAPAETHIMIOU, 2015). Nesse caso, a absorção envolve a reação do CO<sub>2</sub> dissolvido na corrente exaurida de uma combustão com um solvente químico, formando um componente intermediário com uma ligação química

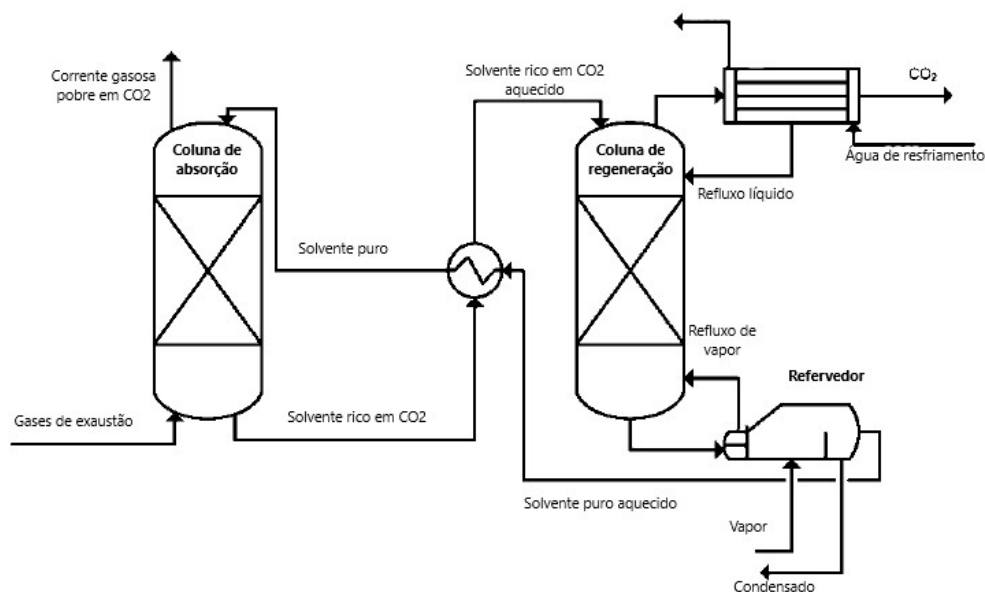
fraca, que pode ser quebrada através da aplicação de uma fonte de calor, recuperando-se o solvente original e obtendo-se uma corrente purificada de CO<sub>2</sub>.

Baseado no princípio de reversibilidade da reação do CO<sub>2</sub> com o solvente, o processo de separação do CO<sub>2</sub> por absorção química é dividido em duas etapas distintas, a absorção e a dessorção, onde o solvente é termicamente regenerado. Ambas as etapas ocorrem em colunas de empacotamento e seu design depende de características do processo, como a concentração de CO<sub>2</sub> no gás de exaustão, a concentração de solvente na solução aquosa, condições de temperatura e pressão das colunas e o percentual desejado de recuperação de CO<sub>2</sub> (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).

Na primeira etapa, o gás de exaustão entra em contato com o solvente em contracorrente dentro da coluna de absorção, também chamada de absorvedor. O processo de absorção é otimizado em baixas temperaturas, no entanto os gases de combustão originados pela queima de carvão e petróleo se encontram geralmente a temperaturas elevadas, entre 180 °C e 200 °C e abaixo de 90 °C em plantas que utilizam gás natural. Para atingir a temperatura de operação da coluna de absorção, os gases de exaustão devem ser resfriados a uma temperatura entre 40 °C e 60°C. Um compressor é requerido para aumentar a pressão dos gases de combustão antes de entrarem na coluna de absorção, visto que usualmente se encontram a pressão atmosférica. Na coluna de absorção, o gás de exaustão reage com o solvente químico produzindo uma corrente gasosa pobre em CO<sub>2</sub>, que é ventilada para a atmosfera, e uma corrente líquida de solvente rica em CO<sub>2</sub>, que segue para a próxima unidade de separação.

A etapa seguinte consiste na recuperação do solvente e obtenção da corrente purificada de CO<sub>2</sub>, que será comprimido e armazenado. Esse processo acontece em uma coluna de dessorção, também chamada de coluna de regeneração ou “*stripper*”. Ao contrário da absorção, o processo de dessorção é otimizado em altas temperaturas. Assim, o solvente rico em CO<sub>2</sub> é bombeado para um trocador de calor, onde é aquecido a temperaturas entre 120 °C e 140 °C e direcionado para a coluna de regeneração, onde o vapor gerado no refeedor mantém as altas temperaturas necessárias para o processo de regeneração do solvente. Após a passagem pela coluna de regeneração, o solvente é recirculado para a coluna de absorção, passando previamente por um trocador de calor para reduzir sua temperatura e atingir novamente as condições de operação do absorvedor (WOODHEAD PUBLISHING LIMITED, 2010). O fluxograma simplificado do processo está apresentado na Figura 2.12.

**Figura 2.12. Fluxograma do processo de absorção química de CO<sub>2</sub>.**

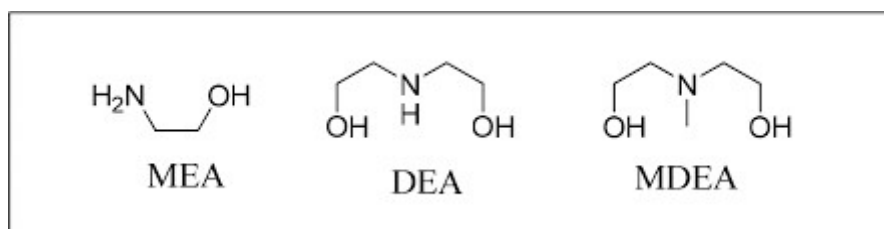


**Fonte:** MACDOWELL et al. (2010)

Os sistemas mais comuns de absorção química utilizam como solventes aminas, carbonatos, amônia aquosa e líquidos iônicos (KORONAKI; PRENTZA; PAPAETHIMIOU, 2015). Para ser empregado como solvente, a solução deve possuir propriedades como alta reatividade com o CO<sub>2</sub>, estabilidade química na temperatura e pressão de operação, baixa volatilidade para evitar perdas por evaporação, baixa degradação, mínimo consumo energético para regeneração, baixo impacto ambiental e baixo custo.

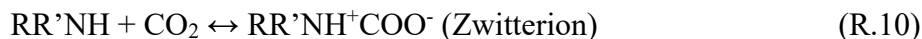
As alcanolaminas são amplamente utilizadas como solventes na captura de CO<sub>2</sub>. Suas estruturas incluem aminas primárias, secundárias e terciárias que contêm um grupo hidroxila e um grupo amina, como a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e a metildietanolamina (MDEA), apresentadas na Figura 2.13.

**Figura 2.13. Estrutura das aminas mais utilizadas como solvente na absorção de CO<sub>2</sub>.**



**Fonte:** CARRERA; BRANCO; DA PONTE (2017)

A reação de alcanolaminas primárias e secundárias com CO<sub>2</sub> envolve a formação de um íon dipolar (reação R.10), denominado Zwitterion, que reage com outro grupo amina formando um carbamato (reação R.11) (YU; HUANG; TAN, 2012).



A utilização da monoetanolamina (MEA) é a tecnologia com maior maturidade comercial, utilizada por décadas na indústria de gás natural para remoção de gases ácidos, como H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. Em processos de captura de CO<sub>2</sub> utilizando MEA é possível a recuperação de mais de 90% de CO<sub>2</sub> e a obtenção de correntes altamente concentradas, com valores acima de 99%. A utilização da MEA se deve ao seu baixo custo, alta reatividade com o CO<sub>2</sub> e alta velocidade de absorção. No entanto, a MEA possui algumas desvantagens como baixa capacidade de alimentação de CO<sub>2</sub> (g CO<sub>2</sub> absorvido g<sup>-1</sup><sub>solvente</sub>), corrosão do equipamento, degradação pela presença de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HCl, HF e oxigênio, necessidade de equipamentos de grande dimensionamento e alto consumo energético para regeneração (OLAJIRE, 2010).

A tecnologia de absorção utilizando aminas como solvente é um processo que possui uma intensa demanda energética, sendo o maior consumo proveniente da etapa de regeneração do solvente, correspondente a 60% da energia requerida do processo de captura (YU et al, 2012). A alta demanda energética do processo, eleva os custos da tecnologia de captura de CO<sub>2</sub> por absorção química. As principais iniciativas de redução desses custos estão relacionadas a utilização de solventes alternativos, mudanças nas configurações do processo, otimização e integração energética com outras seções da planta (BORHANI; WANG, 2019).

Devido as propriedades e vantagens das aminas, uma das apostas tem sido o uso de misturas de aminas para aumentar a eficiência do processo e reduzir o consumo energético na regeneração do solvente. Além disso, o interesse por aminas estericamente impedidas, como a 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), acontece devido as suas propriedades que deslocam o equilíbrio da reação e promovem o aumento da capacidade de alimentação de CO<sub>2</sub> por mol de amina (YU et al, 2012). A piperazina (PZ) é também um solvente que tem recebido atenção nos últimos anos por reagir mais rápido que a MEA, no entanto sua alta volatilidade torna sua aplicação mais cara (KORONAKI; PRENTZA; PAPAETHIMIOU, 2015).

A amônia tem demonstrado ser uma boa opção de absorvente devido a sua alta capacidade de alimentação, possibilidade de reação com  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ , tolerância ao oxigênio e por não apresentar problemas de degradação (YU et al, 2009). No entanto, a reação entre a amônia e o  $\text{CO}_2$  produz bicarbonato de amônia, cuja regeneração não é tão simples. Apesar desse obstáculo, o sal produzido possui aplicações na agricultura como fertilizante, o que justifica o uso para aplicações em pequena escala (WOODHEAD PUBLISHING LIMITED, 2010).

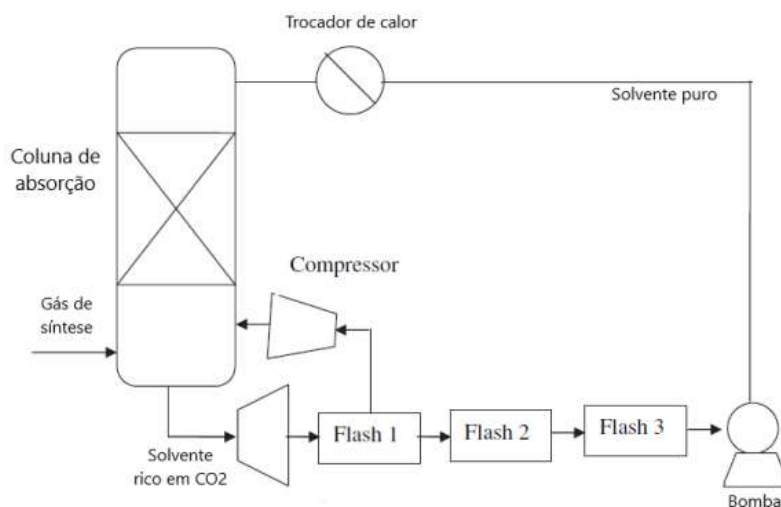
Líquidos iônicos (IL) têm recebido atenção devido as suas propriedades como baixa pressão de vapor, estabilidade térmica, alta polaridade e não-toxicidade. Podem ser usados tanto na absorção física quanto química. Seu uso na absorção química requer a síntese do líquido iônico com as propriedades desejadas para a reação com o  $\text{CO}_2$ , sendo esse tipo denominado líquido iônico específico de tarefa (TSIL). A capacidade de absorção de  $\text{CO}_2$  utilizando TSIL é três vezes maior que a absorção física com IL. A principal desvantagem dos líquidos iônicos se deve a sua alta viscosidade, que vem sendo reduzida através de misturas com outros componentes, como alcalonaminas (YU et al, 2009).

#### 2.2.3.2. Absorção física

O processo de separação do  $\text{CO}_2$  por absorção física utiliza solventes orgânicos não reativos que dissolvem o soluto fisicamente. A interação entre o  $\text{CO}_2$  e os solventes físicos é fraca comparada aos solventes químicos, reduzindo a energia necessária no processo de regeneração. Em processos industriais com frações significativas de gases ácidos na corrente de gás a ser tratada, como no gás natural, gás de síntese, amônia e metanol, o custo de regeneração do solvente químico aumenta consideravelmente, característica que impulsionou o uso da absorção química (OLAJIRE, 2010). Neste caso, os solventes orgânicos não reativos são regenerados não pelo aporte de calor, mas através da redução da pressão. A Figura 2.14 mostra o fluxograma simplificado do processo de absorção física, onde o  $\text{CO}_2$  dissolvido no solvente é recuperado através de vários tambores flash.



**Figura 2.14. Fluxograma do processo de absorção física.**



**Fonte:** OLAJIRE (2010)

Diversos processos com uso comercial utilizam essa tecnologia. Os solventes mais empregados são o dimetil éter de polietileno glicol (DEPG), metanol, carbonato de propileno e n-metil-2-pirrolidona (NMP). O processo Selexol, que utiliza dimetil éter de polietileno glicol (DEPG), é usado desde 1969 na remoção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  do gás natural. Desenvolvida pela Allied Chemical Corporation e atualmente sob domínio da UOP, a tecnologia também é utilizada em sistemas de pré-combustão para remoção de  $\text{CO}_2$  em sistemas IGCC (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). Suas principais vantagens se apresentam em operações em temperatura ambiente e menor corrosão comparado a outros solventes físicos.

Outro solvente utilizado é o metanol, em um processo desenvolvido pela Lurgi e Linde denominado Rectisol. Este processo é normalmente operado em baixas temperaturas, entre  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  e  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , o que favorece a absorção de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$  e aumenta a capacidade de remoção de impurezas, obtendo-se um produto final com alta pureza comparada a outros processos. No entanto, esse aumento de performance causa um impacto considerável nos custos operacionais devido a energia requerida para o resfriamento. A tecnologia é usada principalmente no tratamento de gás de síntese, na produção de hidrogênio e remoção de impurezas em aplicações químicas que demandam intensa remoção de enxofre, como na produção de amônia (WOODHEAD PUBLISHING LIMITED, 2010).

O processo Fluor, que utiliza carbonato de propileno, é um dos processos mais atrativos para correntes gasosas com alta pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , acima de 60 psig. A alta solubilidade com o  $\text{CO}_2$  e capacidade de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  em pequenas quantidades (20

ppmv) são as principais vantagens do processo Fluor (BORHANI; WANG, 2019). No entanto, trata-se de um solvente caro e também apresenta alta afinidade com hidrocarbonetos pesados que serão removidos com o CO<sub>2</sub>. Por fim, outro solvente que vale ser mencionado é o n-metil-2-pirrolidona (NMP), utilizado no processo Purisol, para purificação de processos com alta concentração de CO<sub>2</sub> no gás de síntese em sistemas IGCC.

### 2.2.3.3. Adsorção

O processo de adsorção se baseia na propriedade termodinâmica de uma substância em fase gasosa se fixar a um material sólido pela redução do seu potencial de energia em contato com os átomos ou moléculas do sólido. A fixação pode ser física (fisissorção), se a ligação entre o soluto e o sólido for fraca envolvendo apenas interações de Van der Waals, ou química (quimissorção), se houver uma forte interação envolvendo transferência de elétrons. A quimissorção é limitada a uma monocamada, enquanto na fisissorção múltiplas camadas podem ser formadas ao redor do sólido. A maioria dos processos utilizam a fisissorção, visto que a quimissorção apresenta uma baixa capacidade de adsorção para um processo economicamente viável (OLAJIRE, 2010).

A remoção de CO<sub>2</sub> de uma corrente gasosa por adsorção ocorre através de um material adsorvente, geralmente zeólitas ou carvão ativado, que atuam como peneiras moleculares. A regeneração do adsorvente pode ser realizada via redução de pressão (PSA, do inglês *Pressure Swing Adsorption*), pelo aumento de temperatura (TSA, *Temperature Swing Adsorption*), pela passagem de corrente elétrica (*Electrical Swing Adsorption*) ou processos híbridos de redução de pressão e aumento de temperatura (PTSA) (OLAJIRE, 2010). A maioria das aplicações utilizam a técnica de mudança de pressão (PSA). A técnica TSA é menos atrativa que a PSA devido ao elevado tempo de ciclo necessário para o aquecimento das partículas sólidas na etapa de regeneração (IPCC, 2005).

Existe uma grande variedade de configurações de ciclos PSA para a concentração de dióxido de carbono. A utilização de vácuo na etapa de regeneração (VPSA, do inglês *Vacuum Pressure Swing Adsorption*) é a mais comum em sistema de pós-combustão devido a condição de pressão atmosférica dos gases de exaustão. A compressão dos gases de exaustão para a adsorção exige uma maior demanda energética, tornando o processo inviável (RIBOLDI; BOLLAND, 2017).

A regeneração pelo processo VPSA apresenta a vantagem de consumir apenas energia elétrica para o funcionamento de bombas à vácuo, não sendo necessário consumo de vapor.

Dessa forma, a técnica apresenta uma maior facilidade de integração energética e *retrofitting* em plantas já existentes (RIBOLDI; BOLLAND, 2017).

O processo de adsorção também tem vantagem em relação a absorção por promover uma maior área de contato entre o gás e o sólido. No entanto, a tecnologia pode apresentar problemas de capacidade de adsorção em baixas concentrações de CO<sub>2</sub> e pela influência de vapor d'água e outros gases presentes na corrente (YU; HUANG; TAN, 2012).

#### 2.2.3.4. Membranas

As membranas são barreiras semipermeáveis, com a capacidade de deixar passar um ou mais componentes de uma mistura enquanto retém outros (WOODHEAD PUBLISHING LIMITED, 2010). A separação de gases por membranas tem sido utilizada em diversos processos industriais como a produção de ar enriquecido com oxigênio, separação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O do gás natural, purificação de H<sub>2</sub>, entre outras aplicações.

As membranas podem ser classificadas em dois tipos, porosas e não-porosas. Membranas porosas separam os gases através de pequenos poros, baseado no tamanho molecular, enquanto membranas não-porosas baseiam-se em mecanismos de solubilidade e difusividade.

As principais características para seleção de uma membrana para a captura de CO<sub>2</sub> consistem em uma alta permeabilidade para o CO<sub>2</sub>, alta seletividade para CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, resistência térmica e química, resistência à plastificação e ao envelhecimento e um custo efetivo na fabricação de módulos padronizados (WOODHEAD PUBLISHING LIMITED, 2010).

Entre os materiais utilizados para a fabricação de membranas destinados a processos de separação de CO<sub>2</sub>, consideram-se as membranas orgânicas, que se constituem de polímeros ou carbono, e membranas inorgânicas, constituídas por diversos materiais como cerâmicas (óxidos de metais, carbetos, nitretos, boretos e silicetos), zeólitas e diferentes metais (ONU MEIO AMBIENTE, 2017).

O sistema de membranas é usado em projetos com elevadas vazões no gás de exaustão, altas concentrações de CO<sub>2</sub> e em localizações remotas (CUÉLLAR-FRANCA, 2015). A configuração compacta das membranas, com estrutura modular e elevadas razões superfície/volume, trazem uma vantagem significativa considerando custo e a pegada ambiental da instalação (ONU MEIO AMBIENTE, 2017).

### 2.2.3.5. Criogenia

As tecnologias de criogenia envolvem a separação de CO<sub>2</sub> em baixas temperaturas e baixas pressões, devido às diferenças dos pontos de orvalho e sublimação da mistura de gases (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). O método consiste no congelamento do CO<sub>2</sub>, o qual ocorre em temperaturas abaixo de -78,5°C. A aplicação da técnica considera a temperatura de congelamento dependente da concentração de CO<sub>2</sub>, conforme mostra a Tabela 2.3. Diante do aumento do consumo energético para o resfriamento de baixas concentrações de CO<sub>2</sub>, a técnica de criogenia é comercialmente utilizada para purificar correntes provenientes de fontes concentradas em CO<sub>2</sub> (acima de 90%) (OLAJIRE, 2010).

**Tabela 2.3. Ponto de fusão em função da concentração de CO<sub>2</sub>.**

CO <sub>2</sub> Conc. v/v	Tc (°C)
100	-78.5
15	-99.3
10	-103.1
5	-109.3
2	-116.7
1	-121.9
0.1	-136.7
0.002	-155.8

**Fonte:** LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER (2014)

A técnica se destaca por alcançar altas recuperação (99,99%) e pureza (99,99%) comparada a outras tecnologias de separação (SONG et al., 2019). Além disso, o processo de criogenia permite a recuperação de CO<sub>2</sub> líquido, evitando a necessidade de compressão para transporte e reduzindo as penalidades energéticas (OLAJIRE, 2010). Outra vantagem é o reaproveitamento energético do CO<sub>2</sub>, capturado em baixas temperaturas, com potencial de integração com outros processos. Diferentes tipos de processos de criogenia para captura de CO<sub>2</sub> são reportados, entre eles a destilação criogênica, coluna empacotada, sistema anti-sublimação (AnSU), processo CryoCell e sistema agitado de resfriamento (SONG et al., 2019).

A destilação criogênica se destaca como um dos processos mais comuns de separação de gases. Nesse processo, o gás é resfriado antes de ser alimentado na coluna de destilação e o CO<sub>2</sub> condensado é removido na base da coluna. Limitações relacionadas ao alto custo

operacional da destilação criogênica devido a elevada demanda energética estão sendo superadas com propostas de destilação cíclica, integração energética, destilação reativa e colunas térmicas acopladas.

#### **2.2.4. Transporte**

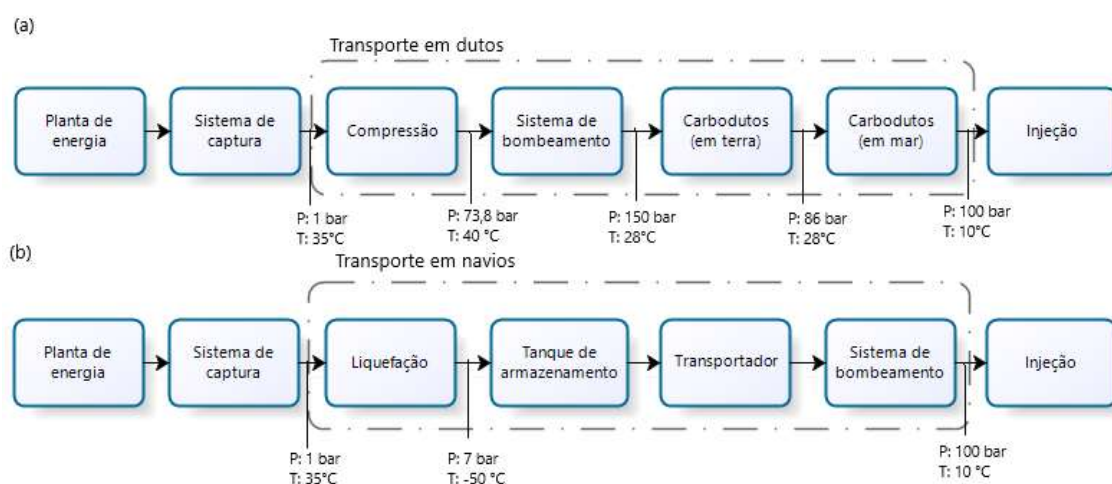
O transporte de CO<sub>2</sub> é a etapa intermediária entre a captura e o armazenamento geológico. Em escala comercial, o transporte é feito por carodutos, navios ou pela combinação dos dois meios de transporte (ONU MEIO AMBIENTE, 2017). O transporte de CO<sub>2</sub> por rodovias e ferrovias é viável apenas para pequenas distâncias. O uso de caminhões, com capacidade de até 30.000 litros, pode ser justificado para a movimentação de CO<sub>2</sub> da fonte emissora até um local próximo de armazenamento.

O dióxido de carbono pode ser transportado na fase líquida ou gasosa, a depender se o transporte é feito por dutos ou navios. O CO<sub>2</sub>, quando transportado por dutos, deve estar em estado supercrítico. O ponto crítico do CO<sub>2</sub> puro ocorre a pressão de 73,7 bar e temperatura de 30,95 °C (ONU MEIO AMBIENTE, 2017). A condição de criticidade se traduz na possibilidade de transportar uma massa muito maior de fluido dentro de um mesmo volume de duto, em que o CO<sub>2</sub> em estado supercrítico chega a ocupar cerca de 0,2% do volume original do gás em condições normais de temperatura e pressão (IPCC, 2005). Para atingir o estado supercrítico, o transporte por dutos exige uma unidade de compressão, normalmente compostas por três ou quatro compressores, em geral centrífugos. Dependendo da distância a ser percorrida pode ser necessária a utilização de estações de compressão intermediárias para repressurizar o CO<sub>2</sub>, conforme perdas de pressão ocorrem ao longo da tubulação. A pressão que o fluido deve ser comprimido varia entre 80 a 150 bar e depende da pureza da corrente de CO<sub>2</sub> obtida após o processo de separação (ONU MEIO AMBIENTE, 2017).

A utilização de dutos já é conhecida em processos de transporte de gás natural e petróleo. O uso de carodutos para o transporte de grandes volumes de CO<sub>2</sub> já é uma prática comum, principalmente na indústria petrolífera em processos de recuperação aprimorada de petróleo. A corrente de CO<sub>2</sub> deve ser preferencialmente livre de água e sulfato de hidrogênio, de forma a minimizar problemas de corrosão. Em regiões habitadas, cuidados com pressão e detecção de vazamentos são algumas medidas protetivas necessárias. Desafios como esses são igualmente vistos no transporte de hidrocarbonetos e se tratam de questões bem resolvidas (IPCC, 2005).

Em contraste com o transporte via dutos, quando o CO<sub>2</sub> é transportado via navio torna-se necessário uma unidade de liquefação ao invés da compressão. O transporte de gases, como gases liquefeito do petróleo (GLP) e do gás natural, já é uma prática comum no transporte marítimo em larga escala. No caso do transporte de CO<sub>2</sub>, os navios utilizados são muito similares aos navios semirrefrigerados do tipo GLP, no entanto em menor escala, através de tanques com capacidade típica de 10.000 a 40.000 m<sup>3</sup>. O CO<sub>2</sub> deve ser transportado a uma pressão na faixa de 7 a 9 bar e a uma temperatura em torno de -55 °C. A Figura 2.15 mostra duas possíveis cadeias de CCS a partir de sistemas de captura aplicados a uma planta de produção de energia, utilizando rotas de transporte por dutos e navios.

**Figura 2.15. Cadeia de transporte de CO<sub>2</sub>. (a) Transporte por dutos. (b) Transporte por navio.**

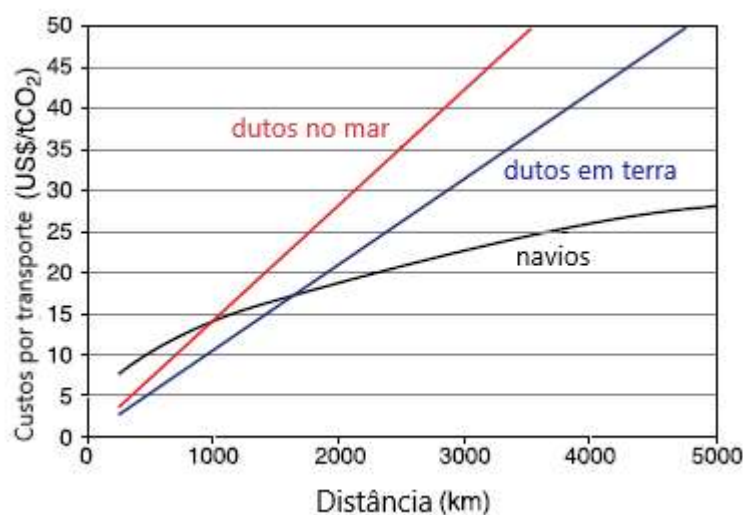


**Fonte:** adaptado de KANG et al. (2015)

A comparação entre os diferentes meios de transporte de CO<sub>2</sub> mostra que a utilização de ferrovias e rodovias não são aplicáveis a projetos de larga escala. De acordo com West (1974), o custo do transporte de CO<sub>2</sub> por rodovias e ferrovias é duas vezes maior comparado ao transporte em dutos. O transporte do CO<sub>2</sub> em caroduto em fase densa, obtido em alta pressão (acima de 9,6 MPa), apresenta uma maior vantagem econômica, com custo 20% menor que o CO<sub>2</sub> em fase gasosa, a baixa pressão (abaixo de 4,8 MPa) (WEST, 1974). Outra vantagem do transporte de CO<sub>2</sub> na fase densa é a entrega final do gás em alta pressão, condição necessária para a injeção de CO<sub>2</sub>. O transporte por dutos apresenta a vantagem de suportar grandes vazões de CO<sub>2</sub> com logística menos complexa devido ao fluxo uniforme comparado ao transporte em navios (ONU MEIO AMBIENTE, 2017).

Os custos relacionados ao transporte de CO<sub>2</sub> através de dutos, que incluem, entre outros, custos materiais, equipamentos, mão-de-obra, manutenção e monitoramento, mostram-se menores para instalações em terra (*onshore*) comparado a instalações no mar (*offshore*), conforme pode ser verificado na Figura 2.16. Além disso os custos podem variar com as condições do terreno, distância e do fluxo de CO<sub>2</sub> transportado. O transporte através de embarcações apresenta diversos fatores complexos que influenciam nos custos, como os processos de carga e descarga, armazenamentos intermediários, unidades de liquefação, além dos investimentos iniciais das embarcações e custos operacionais (IPCC, 2005).

**Figura 2.16. Custos associados ao transporte de CO<sub>2</sub> (US\$/tCO<sub>2</sub>) pela distância.**



Fonte: IPCC (2005)

Além dos custos elevados, outra desvantagem do transporte marítimo comparado aos dutos são as emissões de CO<sub>2</sub> associadas a energia requerida para a liquefação do CO<sub>2</sub> e uso de combustíveis nas embarcações. Estima-se que 2,5% de emissões extras de CO<sub>2</sub> sejam atingidas para distâncias de 200 km e 18% para 12.000 km (IEA GHG, 2004). No entanto, o transporte por embarcações se torna competitivo em termos de custos para longas distancias, acima de 1000 km, considerando o transporte de 6 Mt de CO<sub>2</sub> por ano (IPCC, 2005). Outra vantagem dos navios é a maior flexibilidade por se adaptarem a capacidade e a rota de transporte.

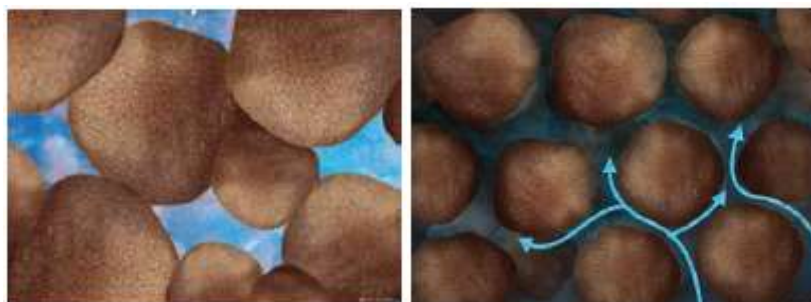
## 2.2.5. Armazenamento

### 2.2.5.1. Tipos de armazenamento

O armazenamento de CO<sub>2</sub> pode ser feito em formações geológicas (como reservatórios de petróleo e gás, camadas de carvão e aquíferos salinos), nos oceanos (por injeção direta ou no assoalho marinho) ou pela fixação industrial em carbonatos inorgânicos (IPCC, 2005).

O armazenamento geológico consiste no aprisionamento do CO<sub>2</sub> em formações rochosas profundas, com no mínimo 800 metros de profundidade e geralmente entre 1 km e 3 km de profundidade. As rochas sedimentares, como o arenito e o calcário, são usualmente aplicadas ao armazenamento de CO<sub>2</sub> devido as suas características de alta porosidade e permeabilidade. A porosidade se refere ao volume total de fluido que a rocha pode armazenar entre seus poros e a permeabilidade à conexão entre os poros, que permite o fluxo do fluido entre esse espaço (KETZER et al., 2016).

**Figura 2.17. Porosidade e Permeabilidade.**



**Fonte:** KETZER et al. (2016)

O CO<sub>2</sub> injetado deve permanecer em estado de fluido supercrítico, condição obtida em altas pressões (acima de 73,7 bar) e mantida em profundidades superiores a 800 metros. Nessa condição, o CO<sub>2</sub> adquire uma maior densidade, de 600-800 kg/m<sup>3</sup>, comparado a 2 kg/m<sup>3</sup> no estado gasoso. Dessa forma, é obtida uma maior eficiência de estocagem atribuída a um menor volume ocupado por kg de CO<sub>2</sub> (KETZER, 2016).

Inicialmente, os poros das formações rochosas estão preenchidos por fluidos, como óleo, gás e água. Como o CO<sub>2</sub> injetado possui densidade menor que a água presente na formação rochosa, parte desse CO<sub>2</sub> irá flutuar até atingir a superfície do reservatório. Os mecanismos de trapeamento físico, geoquímico e mineral são processos que garantem a permanência do CO<sub>2</sub> no reservatório, impedindo seu retorno para a atmosfera. O



trapeamento físico se baseia no bloqueio físico promovido pela estrutura da formação geológica, em que a bacia sedimentar possui uma camada de rocha de capeamento no topo, que são rochas de baixa permeabilidade, como os evaporitos e argilitos, e impedem o vazamento de CO<sub>2</sub> para a atmosfera.

Parte do CO<sub>2</sub> injetado fica dissolvido na água salina, imobilizando o CO<sub>2</sub> no reservatório e reduzindo os riscos de vazamento. Nesse mecanismo de trapeamento geoquímico, o CO<sub>2</sub> fica retido na fase aquosa na forma de carbonato e bicarbonato dissolvido. Já o trapeamento mineral ocorre pela reação do CO<sub>2</sub> dissolvido com as rochas minerais presentes nas formações geológicas, formando compostos sólidos estáveis, como carbonatos de cálcio, magnésio e ferro. Uma vez em fase sólida, o CO<sub>2</sub> fica imobilizado por milhões de anos, sendo considerado o mecanismo mais seguro de trapeamento (ONU MEIO AMBIENTE, 2017).

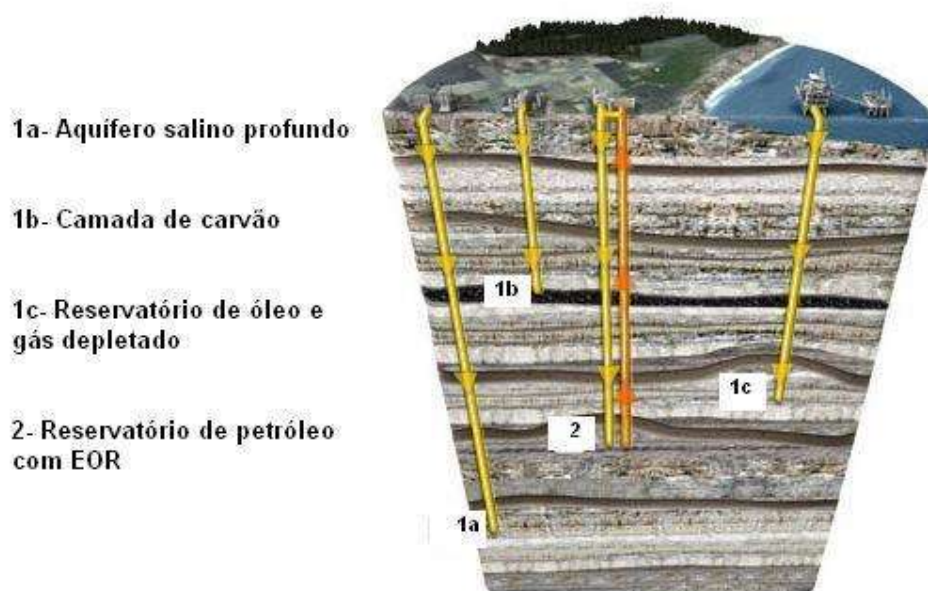
A injeção de CO<sub>2</sub> em formações geológicas é uma técnica usada há mais de 40 anos pela indústria de gás e petróleo em processos de recuperação avançada de petróleo (EOR, sigla em inglês). Essa operação pode estender a vida produtiva de um campo petrolífero em décadas e a recuperação pode chegar a uma faixa de 7% a 23% do petróleo total inicial no reservatório. O CO<sub>2</sub> injetado sob pressão se mistura ao petróleo e facilita sua extração para a superfície. Cerca de 50% a 67% do CO<sub>2</sub> injetado retorna com o óleo extraído e normalmente é separado para ser reinjetado. Portanto, há um saldo positivo de CO<sub>2</sub> armazenado que fica dissolvido ou permeado pelos poros na estrutura do reservatório.

Um dos meios de armazenamento são os aquíferos salinos, que são rochas sedimentares saturadas, com alto teor de sais dissolvidos na água presente nos poros. As formações salinas destinadas ao armazenamento de CO<sub>2</sub> possuem uma concentração de sais mínima de 10.000 mg/l. Em comparação, a água potável no Brasil possui um limite máximo de 500 mg/l, e a água do mar uma média de 34.600 mg/l (ONU MEIO AMBIENTE, 2017). O armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos profundos se apresenta bastante promissor em termos de capacidade de estocagem por existir uma enorme quantidade de aquíferos salinos, seja abaixo do fundo do mar ou subterrâneos. No entanto, as informações a respeito desses aquíferos são escassas comparadas aos dados disponíveis a respeito de reservas de petróleo e carvão.

Outra opção promissora é o uso de camadas de carvão para o sequestro geológico de CO<sub>2</sub> devido ao benefício adicional com a produção extra de metano (ECBM, do inglês *Enhanced Coal Bed Methane*). Ao injetar o CO<sub>2</sub>, este permeará pela matriz do carvão, sendo adsorvido nos microporos e liberando o metano presente. A técnica possibilita a recuperação

de cerca de 90% do metano presente na formação geológica (ONU MEIO AMBIENTE, 2017). A Figura 2.18 representa as principais formações geológicas onde o armazenamento de CO<sub>2</sub> pode ser feito.

**Figura 2.18. Armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>.**



**Fonte:** adaptado de Global CCS Institute (2020)

No armazenamento de CO<sub>2</sub> pela injeção direta nos oceanos, a estocagem deve ser feita a grandes profundidades (1000-3000 metros) para que o CO<sub>2</sub> permaneça no fundo e não retorne à superfície. Porém, a técnica é controversa visto que ainda não se sabe o impacto que essa injeção de CO<sub>2</sub> causaria no ecossistema local. Outra forma de armazenamento seria pela fixação de CO<sub>2</sub> na reação com óxidos metálicos, formando carbonatos. No entanto, a tecnologia encontra desafios para minimizar os altos gastos energéticos associados a fase de pré-tratamento dos minerais, necessário para aumentar a velocidade da reação (IPCC, 2005).

O armazenamento geológico representa a técnica mais efetiva para a estocagem de CO<sub>2</sub>, permitindo seu isolamento da atmosfera por um longo período de tempo, sem a dependência de manutenções e interferências futuras. Além disso, o armazenamento geológico fornece a capacidade de armazenar o grande volume de CO<sub>2</sub> estimado pelo processo de captura em larga escala.

#### 2.2.5.2. Capacidade de armazenamento

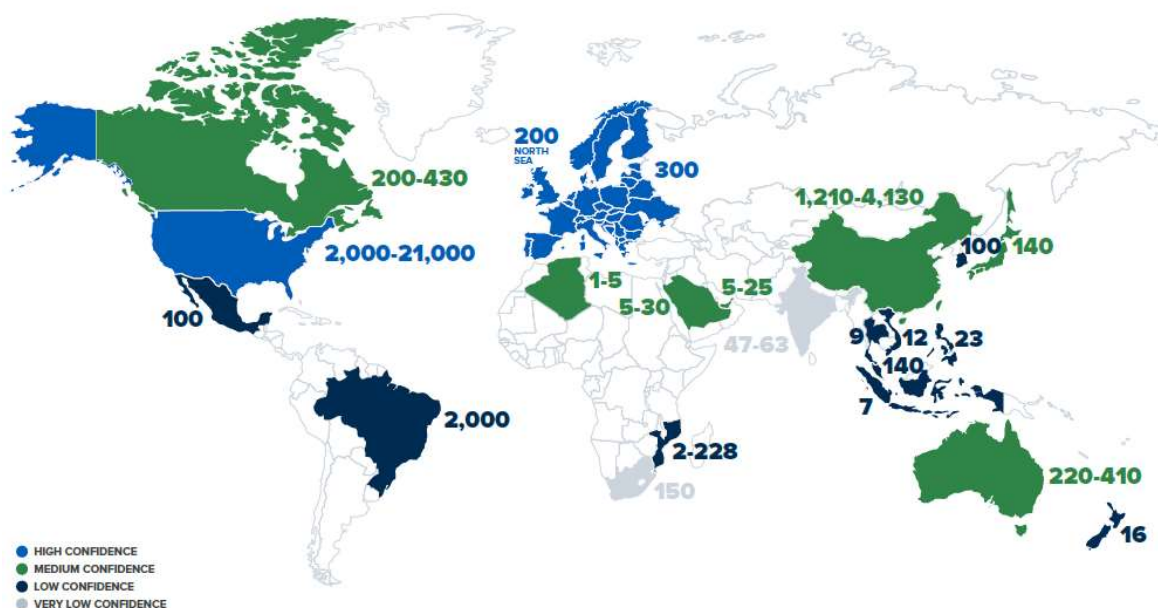
A capacidade de armazenamento é definida como a estimativa do volume de CO<sub>2</sub> que pode ser armazenado em formações geológicas no subsolo. Essa estimativa, portanto, deve ser baseada na complexidade geológica do local, no estágio de exploração, na quantidade de dados disponíveis e na quantidade de CO<sub>2</sub> armazenado (ONU MEIO AMBIENTE, 2017). A capacidade máxima teórica é estimada como função da porosidade efetiva e do volume da formação, assumindo que o reservatório é acessível em sua totalidade para o armazenamento de CO<sub>2</sub> dentro de seu volume poroso. Através da aplicação de técnicas de engenharia e geológicas, dados obtidos das características do reservatório mostram uma capacidade real inferior a capacidade teórica. A capacidade viável de armazenamento é obtida considerando questões econômicas, barreiras legais e regulatórias para o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>,

Dentre as opções para armazenamento geológico, a estimativa da capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> em reservatórios de petróleo e gás é a mais simples, por ser mais conhecida e caracterizada do que as reservas de carvão mineral e aquíferos. Um pressuposto importante em reservatórios com baixa taxa de recuperação de petróleo e gás é que o CO<sub>2</sub> pode ser injetado até que a pressão do reservatório seja trazida de volta à pressão original. No entanto, o esgotamento do reservatório pode danificar a integridade de sua estrutura em alguns casos e, com isso, a pressão não pode ser levada de volta para a pressão original do reservatório, reduzindo sua capacidade de armazenamento e em alguns casos inviabilizando a utilização do reservatório para o armazenamento de CO<sub>2</sub>.

Estima-se uma capacidade total entre 675 e 900 GtCO<sub>2</sub> de armazenamento nos reservatórios de gás e petróleo. Considerando campos que ainda não foram descobertos, a capacidade total aumenta para uma faixa entre 900 e 1200 GtCO<sub>2</sub>. Entre eles, os reservatórios de gás representam a maior capacidade estimada global, com 800 GtCO<sub>2</sub> e os reservatórios de petróleo entre 126 e 400 GtCO<sub>2</sub>. A capacidade global de armazenamento de CO<sub>2</sub> em processos de recuperação avançada de petróleo é estimada em 61 a 123 GtCO<sub>2</sub>. No entanto, esse processo não é projetado para alcançar a máxima eficiência de estocagem de CO<sub>2</sub> atualmente, mostrando um grande potencial de otimização para o processo de armazenagem (IPCC, 2005).

A capacidade global estimada de armazenamento de CO<sub>2</sub> apresenta ampla disponibilidade, principalmente nos países responsáveis pelas maiores emissões, como China, EUA e União Europeia (Figura 2.19).

Figura 2.19. Capacidade global estimada de armazenamento em gigatoneladas de CO<sub>2</sub>.



Fonte: Global CCS Institute (2019)

### 2.2.5.3. Monitoramento

Um fator importante no armazenamento de CO<sub>2</sub> é a capacidade de medir, monitorar e verificar, garantindo um armazenamento seguro e permanente (KETZER, 2014). O monitoramento deve ser utilizado para verificar as condições do solo, medir as taxas de injeção de CO<sub>2</sub>, verificar a quantidade injetada que foi efetivamente armazenada, otimizar a ocupação dos reservatórios e detectar vazamentos (IPCC, 2007). Muitas tecnologias utilizadas derivam das aplicações desenvolvidas para a indústria de petróleo e gás. No entanto, a aplicação dessas técnicas para o monitoramento em formações de carvão e aquíferos salinos precisam ser aprimoradas devido as suas especificidades (IPCC, 2005).

Entre as principais técnicas de monitoramento existentes, o levantamento de dados sísmicos é a mais utilizada. Imagens sísmicas 3D promovem o acompanhamento da movimentação do gás no reservatório. O monitoramento da pressão é um dos indicadores usados há mais tempo, onde qualquer diferença na pressão consegue apontar possíveis mudanças nas condições do subsolo. Análises geoquímicas do solo e da água também são utilizadas na detecção de níveis elevados de CO<sub>2</sub> e identificar possíveis vazamentos (Global CCS Institute, 2019).

O monitoramento tem o importante papel de assegurar que a tecnologia de armazenamento de CO<sub>2</sub> nas formações geológicas atendam aos requisitos operacionais, regulamentários e as expectativas da comunidade. O avanço da tecnologia tem demonstrado cada vez mais sua viabilidade técnico-econômica e ser uma alternativa segura para isolar o CO<sub>2</sub> da atmosfera terrestre (Global CCS Institute, 2019).

### 2.2.6. Utilização

O CO<sub>2</sub> capturado pode ser utilizado em processos industriais, gerando produtos com valor agregado. A utilização de CO<sub>2</sub> pode ocorrer pelo seu uso direto, como por exemplo, na indústria de alimentos para carbonatação de bebidas, em processos de refrigeração e embalagem de alimentos, em processos de soldagem e produção de extintores de incêndio, ou pela conversão de CO<sub>2</sub> em produtos químicos como, por exemplo, em reações de produção de ureia e metanol (IPCC, 2005). A Figura 2.20 mostra as principais aplicações na utilização de CO<sub>2</sub> após sua captura.

Figura 2.20. Utilização de CO<sub>2</sub>.



Fonte: Global CCS Institute (2019)

O uso do CO<sub>2</sub> capturado nas indústrias de papel e celulose depende de características específicas, como o processo produtivo e o tipo de madeira. Aplicações como a extração de lignina do licor preto e a produção de precipitado de cálcio são algumas das alternativas estudadas (KUPARINEN; VAKKILAINEN; TYNJÄLÄ, 2019). A utilização de CO<sub>2</sub> para

redução do pH durante operações de lavagem da celulose também pode ser encontrada (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2011).

A separação da lignina do licor preto é feita pela acidificação, que geralmente utiliza ácido sulfúrico. Diversos processos comerciais realizam parte dessa acidificação com CO<sub>2</sub>, em uma proporção de 50-100 kg por tonelada de lignina separada. A lignina extraída pode ser usada em substituição a combustíveis em fornos de cal ou para geração de energia nas caldeiras. Além disso, a remoção da lignina do licor preto é interessante pois promove o aumento da capacidade de transferência de calor da caldeira de recuperação química. A lignina também pode ser vendida para a fabricação de resinas de formaldeído, fibras de carbono e aprimoramento de combustíveis.

A produção de carbonato de cálcio pode ser feita pelo borbulhamento dos gases de exaustão provenientes do forno de cal no licor verde. O carbonato de cálcio obtido pela reação com CO<sub>2</sub> é usado no tratamento químico da produção de papel, sendo uma técnica vantajosa em fábricas integradas de papel e celulose.

A efetiva utilização do CO<sub>2</sub> capturado em processos industriais pode ser uma importante ferramenta de mitigação das emissões de CO<sub>2</sub> dependendo da sua proposta de atuação. Um forte apelo é seu papel de engajamento em uma economia circular que ressalta o compromisso das companhias em reduzir sua pegada ambiental, atuando como um importante fator para investimento em tecnologias de utilização de CO<sub>2</sub>. Além disso, a aplicação de técnicas de utilização do CO<sub>2</sub> capturado em processos pode ser uma alternativa para locais onde não há infraestrutura para o transporte de CO<sub>2</sub> por dutos ou por inviabilidade econômica (Global CCS Institute, 2019).

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO PRINCIPAL**

Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial de aplicação da tecnologia BECCS na indústria de papel e celulose no Brasil, analisando as reduções de emissões de CO<sub>2</sub> a partir da aplicação de um sistema de captura na caldeira de recuperação química.

##### **3.1.1. Objetivos específicos**

- Definir uma fábrica de referência de produção de celulose no Brasil;
- Determinar as emissões de CO<sub>2</sub> na caldeira de recuperação química e forno de cal através dos balanços estequiométricos e mássicos;
- Calcular as emissões líquidas de CO<sub>2</sub> da fábrica de celulose estudada;
- Estimar o potencial de emissões negativas de CO<sub>2</sub> no cenário de produção brasileiro de celulose;
- Identificar métodos de captura aptos a aplicação à indústria de celulose.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Critérios de Avaliação

A metodologia para análise do potencial da tecnologia BECCS na indústria de papel e celulose como fonte de emissões negativas de CO<sub>2</sub> utilizou princípios da Análise do Ciclo de Vida (ACV). A tecnologia de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> combinada ao uso de biomassa representa um potencial de remoção líquida de carbono da atmosfera, visto que processos de combustão de biomassa são considerados neutros em emissões. No entanto, de acordo com Finney et al. (2019), a neutralidade do processo depende de diversos fatores quando são incluídas variações na cadeia de suprimentos, como no transporte, processo produtivo e de acordo com a tecnologia de captura utilizada.

Neste estudo, buscou-se focar no processo produtivo da celulose e suas principais fontes de emissão de CO<sub>2</sub>, que são a caldeira de recuperação química e o forno de cal. Desse modo, foram desconsideradas emissões associadas a outros fatores como transporte, tratamento de água, manufatura de produtos químicos utilizados no processo, uso e disposição final do produto.

O principal impacto ambiental avaliado nesse estudo está associado às emissões de dióxido de carbono, diretamente relacionado às mudanças climáticas. Outros impactos relacionados à implementação da tecnologia BECCS, como por exemplo a toxicidade de efluentes líquidos não serão mensurados neste estudo.

### 4.2. Avaliação do Ciclo de vida

Ciclo de vida é o conjunto de todas as etapas necessárias para que um produto cumpra sua função na cadeia de produtividade, desde a aquisição da matéria-prima, produção, uso, tratamento, reciclagem até a disposição final. A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é uma técnica de gestão ambiental que enfoca nos aspectos e impactos potenciais ao longo de todo o ciclo de vida de um produto (ABNT, 2014).

Seo e Kulay (2006) expõem o fato de a ACV constituir uma técnica eficiente para a elaboração de diagnósticos ambientais. Sua aplicação para atividades estratégicas de uma organização pode ser realizada tanto em projetos de novos produtos quanto para a reavaliação de produtos já consagrados. A técnica disponibiliza critérios de minimização de perdas e de produção menos agressiva ao meio ambiente na seleção entre opções de projeto,

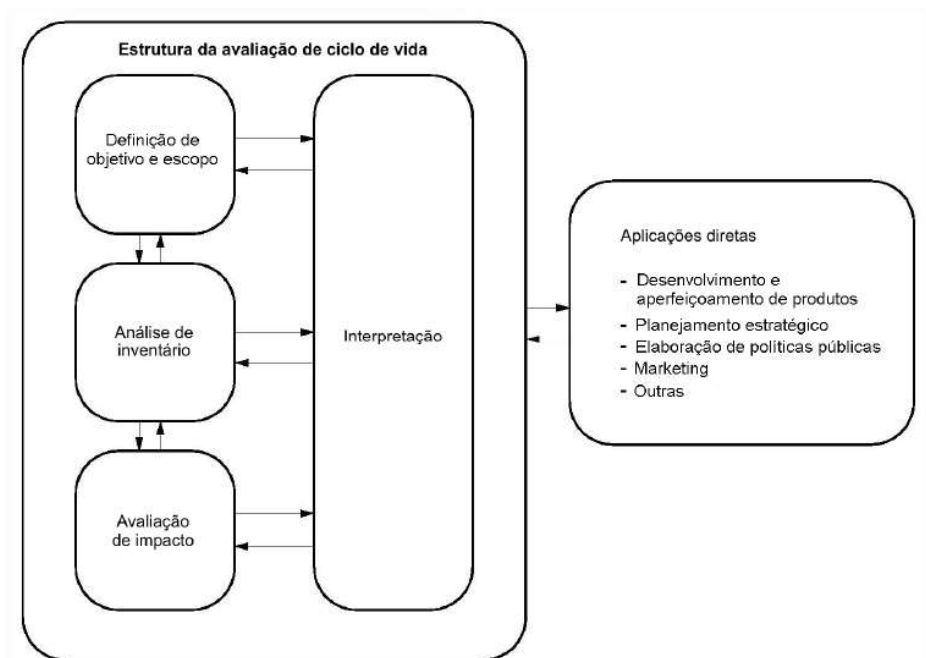


principalmente em relação a novos materiais, formas de energia e implementação de melhorias.

A abordagem de ciclo de vida pode ser aplicada a aspectos econômicos e sociais do produto, no entanto tipicamente não enfoca nesses aspectos, podendo não ser a técnica mais apropriada para essa aplicação. Além disso, a técnica não se destina a criação de barreiras comerciais não tarifárias nem para a ampliação ou alteração das obrigações legais de uma organização (ABNT, 2014).

De acordo com a ISO 14040, norma internacional que padroniza os estudos da ACV, o método é dividido em quatro fases conforme a Figura 3.1.

**Figura 4.1. Fases de uma ACV.**



Fonte: ABNT (2014)

#### 4.2.1. Definição de objetivo e escopo

A primeira fase de uma ACV é a definição do objetivo e escopo. Nesta etapa, devem ser declarados de forma clara os motivos para a realização do estudo, a aplicação pretendida e o público-alvo para quem se deseja comunicar os resultados (ABNT, 2014). O escopo deve incluir o sistema de produto a ser estudado e funções do sistema, ou seja, as características de desempenho do sistema de acordo com o objetivo estabelecido no estudo. Nessa fase também são definidos a unidade funcional adotada, as fronteiras do sistema, as estimativas

e limitações do estudo, bem como as categorias de impacto que serão consideradas (COLTRO, 2007).

A ACV é uma abordagem relativa, estruturada em torno de uma unidade funcional a qual define a quantificação das funções identificadas. O estabelecimento de uma unidade funcional visa fornecer uma referência à qual as entradas e saídas são relacionadas (ABNT, 2014). A fronteira do sistema determina quais processos elementares devem ser incluídos na ACV e os critérios utilizados na sua determinação devem ser explicitados. Ao estabelecer a fronteira, são considerados processos elementares tais como aquisição de matérias-primas, entradas e saídas na cadeia principal de manufatura, transporte, distribuição, uso de combustíveis, entre outros. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (2014), é útil descrever o sistema através de um fluxograma que mostre os processos elementares e suas inter-relações.

#### **4.2.2. Análise de inventário**

De acordo com Santos (2010), após a definição das fronteiras do sistema a ser avaliado, o próximo passo é a elaboração do inventário através da coleta de dados quantitativos e qualitativos de todos os insumos, resíduos e poluentes liberados no ambiente durante todo o ciclo de vida de um produto. Os dados incluídos no inventário, sejam eles medidos, calculados ou estimados, são utilizados para quantificar as entradas e saídas de um processo elementar (ABNT, 2014).

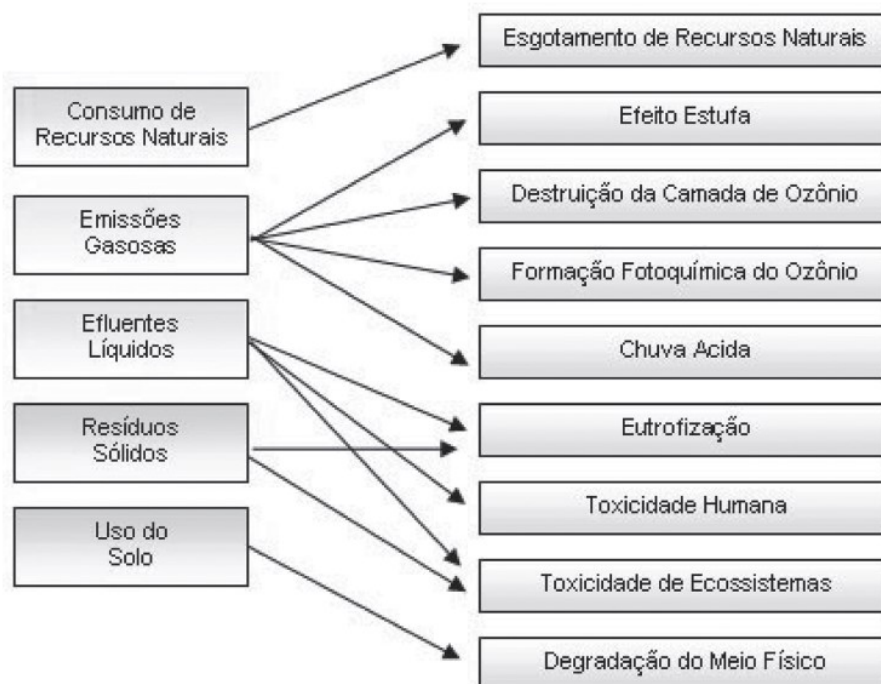
Devido à abrangência de locais de origem e referências dos dados coletados, a adoção de medidas para assegurar um entendimento uniforme e consistente dos sistemas é recomendada. Segundo Coltro (2007), para minimizar a variabilidade da qualidade dos dados, requisitos como a abrangência temporal, geográfica e tecnológica devem ser estabelecidos antes do início do inventário.

#### **4.2.3. Avaliação de impacto**

A etapa de avaliação do impacto converte os dados coletados durante a análise de inventário em indicadores de impactos ambientais (IEAGHG, 2010). Devem ser determinadas quais categorias de impacto, indicadores das categorias e modelos de caracterização serão incluídos no estudo de ACV, assim como a classificação e caracterização dos resultados obtidos (ABNT, 2014).

A escolha das categorias de impacto deve estar relacionada com os objetivos e escopo do estudo, definidos na primeira etapa da ACV. Silva (2006) apud Santos et al. (2011) sugere a classificação dos resultados da análise de inventário em relação aos impactos ambientais de acordo com a Figura 3.2.

**Figura 4.2. Impactos ambientais associados às saídas e entradas de uma ACV.**



Fonte: SILVA (2006) apud SANTOS (2010)

O resultado obtido geralmente é expresso em valores equivalentes, que é um indicador a nível de *Midpoint*. O nível *Midpoint* possui maior número de categorias de impacto e os resultados são mais precisos quando comparado ao nível *Endpoint* (ILCD, 2010). Para o caso da categoria de mudanças climáticas, o resultado é expresso em toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente.

A ACV é um processo iterativo e na avaliação de impacto pode ser realizada uma análise crítica em relação ao atingimento dos objetivos, de forma a serem propostas modificações do objetivo e escopo se a avaliação indicar que eles não podem ser alcançados (ABNT, 2014).

#### 4.2.4. Interpretação

Na fase final da avaliação do ciclo de vida, a interpretação considera a análise de inventário e a avaliação de impacto avaliadas conjuntamente (ABNT, 2014). A interpretação do ciclo de vida também visa responder aos objetivos definidos no início do estudo, de

acordo com o escopo proposto. De acordo com a norma ISO 14044, a interpretação deve incluir:

- a identificação dos impactos ambientais significativos;
- avaliação do estudo em relação a sua completeza, sensibilidade e consistência;
- conclusões, limitações e recomendações.

Seo e Kulay (2013) explicitam a importância dos resultados da interpretação em forma de conclusões e recomendações como diretrizes aos profissionais que se valem da ACV como instrumento de auxílio ao processo de tomada de decisão.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Estudo de caso

O potencial de captura de CO<sub>2</sub> na indústria de papel e celulose foi estimado via estudo de caso. As emissões do setor estão associadas predominantemente à planta de produção de celulose (JÖNSSON; BERNTSSON; 2012). Portanto, o estudo foi baseado nas emissões de CO<sub>2</sub> de uma típica fábrica de celulose no Brasil. Através do balanço de massa nas principais fontes de CO<sub>2</sub> em uma planta produtora de celulose, foram analisadas as quantidades emitidas em uma unidade de referência e o seu potencial de redução de emissões através da implementação do processo de captura.

Para definição da unidade de referência foi considerado que o setor de celulose no Brasil é caracterizado pela concentração da produção em poucas empresas, que se destacam pelas altas escalas de produção (MONTEBELLO; BACHA, 2011). Calculando-se a média de produção anual de empresas líderes de fabricação de celulose no Brasil, obteve-se as informações presentes na Tabela 5.1. Assim, uma fábrica com capacidade de 1,5 milhões de toneladas de celulose por ano foi definida como referência neste estudo.

**Tabela 5.1. Produção anual de celulose em milhões de toneladas de empresas no Brasil.**

Empresa	Milhões de toneladas de celulose
Suzano - Aracruz (ES)	2,34
Suzano - Imperatriz (MA)	1,5
Suzano - Jacareí (SP)	1,1
Suzano - Limeira (SP)	0,4
Suzano - Mucuri (BA)	1,48
Suzano - Suzano (SP)	0,17
Suzano - Três Lagoas (MS)	3,25
Veracel - Eunápolis (BA)	1,1
Eldorado - Três Lagoas (MS)	1,7
Cenibra - Belo Oriente (MG)	1,2
Klabin - Ortigueira (PR)	1,5
CMPC - Guaíba (RS)	1,75

**Fonte:** SUZANO (2020); ELDORADO (2017); CENIBRA (2020); KLABIN (2019); CMPC (2020)

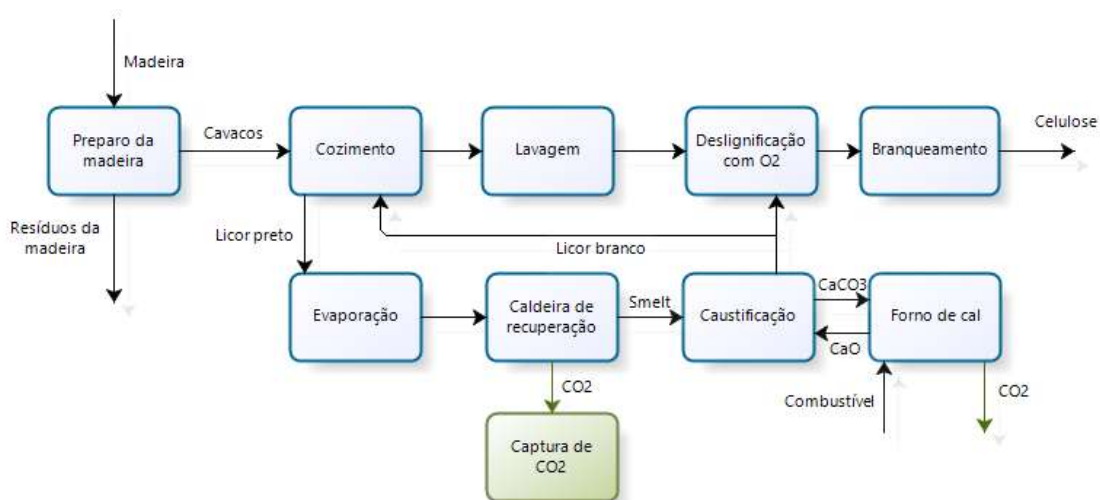
Entre as capacidades produtivas das plantas apresentadas, a fábrica da Suzano localizada em Imperatriz, no Maranhão, apresenta uma produção anual de celulose

equivalente ao valor estimado para este estudo. Portanto, esta fábrica foi considerada como referência e dados coletados da literatura a respeito dessa unidade foram utilizados nos cálculos das emissões de CO<sub>2</sub>.

Segundo Onarheim et al. (2017), as principais fontes emissoras de CO<sub>2</sub> no processo Kraft de produção de celulose estão localizados na caldeira de recuperação química, a caldeira de biomassa e o forno de cal, sendo a caldeira de recuperação a maior delas.

A análise da quantidade de CO<sub>2</sub> liberado no processo de produção de celulose foi realizada considerando o limite de bateria representando na Figura 5.1. A emissão total de gás carbônico na planta é resultado do somatório de diferentes fontes emissoras separadamente. No entanto, o método de captura se torna viável quando aplicado a maior fonte emissora de CO<sub>2</sub> do processo (KUPARINEN; VAKKILAINEN; TYNJÄLÄ, 2019). Assim, considerou-se adequada a aplicação do sistema de captura na caldeira de recuperação química.

**Figura 5.1. Limite de bateria do estudo de caso.**



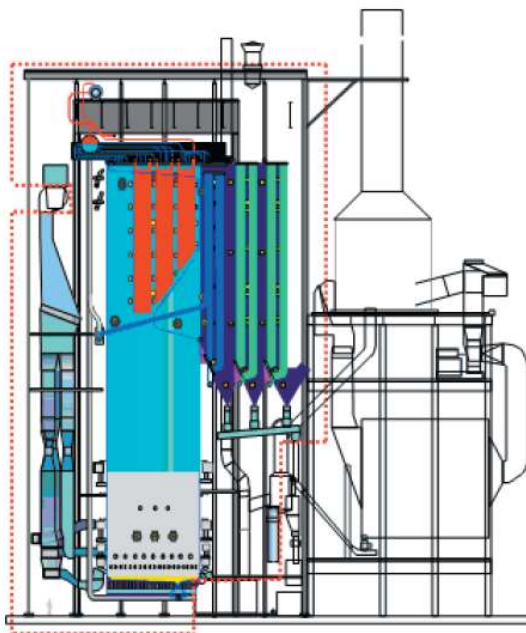
**Fonte:** elaborado pelo autor

Os resíduos da madeira, gerados na primeira etapa do processo produtivo de preparo dos cavacos, geralmente são destinados às caldeiras de biomassa. Kuparinen, Vakkilainen e Tynjälä (2019) consideram essa emissão tão pequena comparada às emissões da caldeira de recuperação. Desse modo, essa etapa foi descartada deste estudo.

As emissões de CO<sub>2</sub> na caldeira de recuperação foram estimadas através do balanço de massa dentro do volume de controle representado na Figura 5.2. Tipicamente, a base de cálculo do balanço material é de 1 unidade de massa de licor preto em sólidos secos

(VAKKILAINEN, 2006). Dessa forma, neste estudo foi utilizada uma base de 1 kg de sólidos secos de licor preto.

**Figura 5.2. Volume de controle do balanço de massa da caldeira de recuperação.**



**Fonte:** VAKKILAINEN (2006)

Devido à dificuldade em se definir os componentes específicos que formam o licor preto, a composição elementar é utilizada nas estimativas de performance e design de caldeiras de recuperação química (VAKKILAINEN, 2006). Biocombustíveis, como o licor preto, geralmente são formados por carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Além desses elementos, o licor preto contém elevadas cargas de cinzas, sódio, potássio e componentes clorados. Neste estudo, foi considerado um licor com 85% de concentração de sólidos secos e composição elementar referente aos valores da Tabela 5.2.

**Tabela 5.2. Composição elementar do licor preto.**

<u>Elementos</u>	<u>Fração mássica</u>
Na	19.17%
S	4.76%
C	35.93%
H	3.56%
O	35.20%
K	1.02%
Cl	0.12%
Inerts	0.24%
Total	100.0%

Fonte: FAKHRAI (2002)

No balanço da caldeira de recuperação, assumiu-se que o licor preto, utilizado como biocombustível, pode ser dividido em três frações:

1. Fração orgânica, que sofre combustão completa.
2. Fração reativa inorgânica, que reage formando produtos pré-definidos.
3. Fração inativa inorgânica, que passa pelo sistema sem alterações.

Para cada elemento constituinte do licor preto, foi realizado o balanço de massa, com o intuito de se obter as quantidades de carbono que ficam no *smelt* na forma de carbonato de cálcio, carbonato de potássio e cinzas. O restante do carbono é convertido a CO<sub>2</sub>, assim obtendo-se as emissões da caldeira de recuperação.

As emissões no forno de cal foram estimadas considerando uma conversão de 95% do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) em óxido de cálcio (CaO), cuja reação libera CO<sub>2</sub>. Onarheim et al (2017) propõe contabilizar o dióxido de carbono liberado do forno de cal pela reação de calcinação somada às emissões derivadas da queima do combustível. Nesse caso, a liberação pela reação do processo de conversão de CaCO<sub>3</sub> à CaO representa a maior parcela das emissões de CO<sub>2</sub> do forno de cal, aproximadamente 60%.

Após o balanço de massa de CO<sub>2</sub> liberado por kg de sólidos secos do licor preto, foram estimadas as emissões para a fábrica de referência deste estudo. A caldeira de recuperação da planta de Imperatriz possui 105 metros de altura (a maior na América do Sul), com a queima de 7 mil toneladas de sólidos secos por dia e geração de até 1.207 toneladas por hora de vapor (MARTIN, 2014). A partir destes dados, obteve-se valores calculados de emissões de 8212 tCO<sub>2</sub> e 1022 tCO<sub>2</sub> por dia na caldeira de recuperação química e no forno de cal,



respectivamente. Para a caldeira de recuperação, este valor equivale à 1916 kg CO<sub>2</sub>/tsa, o qual se encontra dentro do valor esperado entre 1600–2400 kg CO<sub>2</sub>/tsa (KUPARINEN; VAKKILAINEN; TYNJÄLÄ, 2019). O valor obtido para as emissões no forno de cal, 239 kg CO<sub>2</sub>/tsa, também se encontram dentro da faixa esperada entre 100–250 kg CO<sub>2</sub>/tsa.

Considerando apenas os fluxos de carbono da caldeira de recuperação química e do forno de cal, as emissões líquidas de CO<sub>2</sub> do sistema representado na Figura 5.1 foram estimadas de acordo com a equação 5.1 sugerida por Kuparinen, Vakkilainen e Tynjälä (2019).

$$CO_{2, liq} = (C_f + C_{CaCO_3}) \frac{M_{CO_2}}{M_C} - \eta_{CCU} \eta_{CC} CO_{2, total} \quad (\text{equação 5.1})$$

onde,

$C_f$ : fluxo de combustível fóssil (t/dia)

$C_{CaCO_3}$ : fluxo de make-up de carbonato de cálcio (t/dia)

$M_{CO_2}$ : massa molar do dióxido de carbono

$M_C$ : massa molar do carbono

$\eta_{CCU}$ : eficiência da utilização final do CO<sub>2</sub>

$\eta_{CC}$ : eficiência da captura do CO<sub>2</sub>

$CO_{2, total}$ : fluxo total de dióxido de carbono (t/dia)

O consumo de combustível fóssil ocorre apenas no forno de cal. Geralmente, os combustíveis utilizados no forno de cal são óleo ou gás natural. A utilização do gás natural em substituição ao consumo de óleo em fornos de cal na indústria de papel e celulose se deu em escala mundial, sendo o gás natural o combustível fóssil escolhido para o estudo de caso.

Através da quantidade de energia necessária para produção de uma tonelada de cal e com informações do poder calorífico inferior do gás natural, foi estimado o consumo de combustível fóssil da planta. Um forno de cal moderno, operando em sua capacidade nominal, consome de 5,5 a 6,5 GJ de energia por tonelada de óxido de cálcio produzido (SYAMSUDIN, 2016). Kuparinen e Vakkilainen (2017) sugerem um poder calorífico inferior de 50 MJ/kg para o gás natural. Portanto, a produção de 1022 toneladas de cal por dia exige o consumo de 133 toneladas de gás natural como combustível.

Como a captura de CO<sub>2</sub> requer energia, outro fator importante é calcular o impacto energético da implementação de um sistema de captura no consumo de energia da planta.

Segundo Santi (2014), a Suzano Imperatriz é autossuficiente em geração de energia, com capacidade para 250 megawatts (MW). A unidade consome apenas 100 MW, dos quais 50 MW atendem às plantas dos fornecedores-parceiros. O excedente é comercializado gradualmente para rede de distribuição local.

Tipicamente, um sistema de captura consome de 250-300 kWh por tonelada de CO<sub>2</sub> capturado (JACKSON; BRODAL, 2019). O excedente de energia gerado na fábrica, estimado em 150 MW, conseguiria suprir a demanda energética da operação do sistema de captura e ainda possuir um saldo positivo de cerca de 42 MW. Os principais dados relacionados à fábrica de referência estão apresentados na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3. Principais valores da fábrica de celulose de referência e emissões de CO<sub>2</sub> da caldeira de recuperação e forno de cal.**

<b>Produção</b>	
<i>Dias produzidos</i>	350
<i>Produção de celulose (t/dia)</i>	4286
<b>Caldeira de recuperação</b>	
<i>Licor preto (tss/dia)</i>	7000
<i>Vapor gerado (t/h)</i>	1207
<i>CO<sub>2</sub> produzido (t/dia)</i>	8212
<b>Forno de cal</b>	
<i>Produção de cal (t/dia)</i>	1022
<i>Makeup de carbonato de calcio (t/dia)</i>	87
<i>Consumo de combustível (t/dia)</i>	133
<i>CO<sub>2</sub> produzido</i>	1023
<b>Energia</b>	
<i>Geração de energia (MW)</i>	250
<i>Excedente (MW)</i>	150

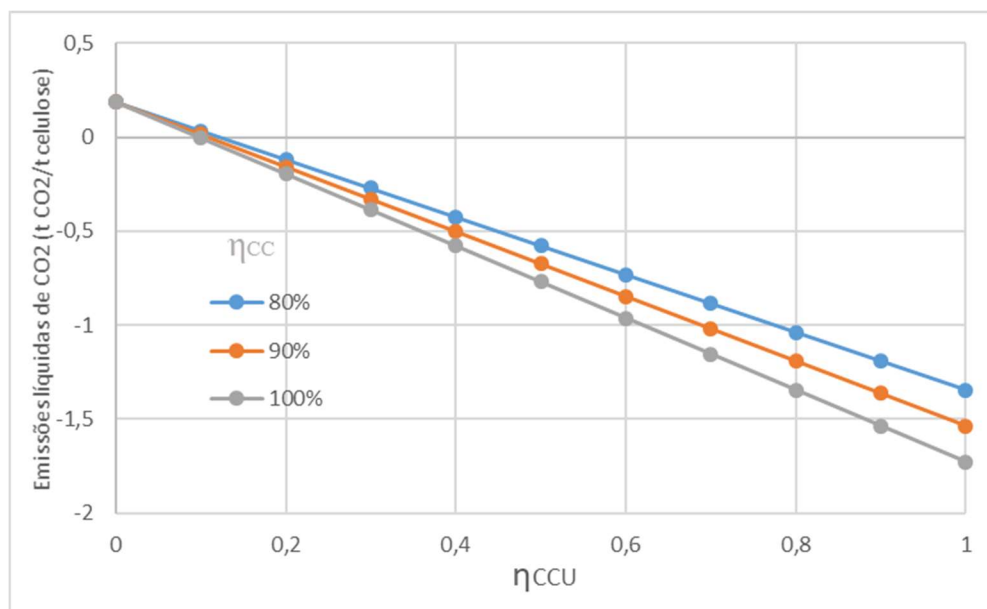
**Fonte:** elaborado pelo autor

A quantidade total de CO<sub>2</sub> emitido na planta deste estudo de caso foi estimada em 2,2 tCO<sub>2</sub> por tonelada de celulose seca produzida. Essa emissão se encontra entre a faixa estimada por Onarheim et al. (2017), que mostra um valor entre 1-3 tCO<sub>2</sub>/t<sub>sa</sub> de celulose em uma fábrica moderna. É importante destacar que as emissões dependem de outros fatores como os processos de produção de energia e vapor instalados, o tamanho e idade da planta e tecnologias empregadas.

As emissões líquidas de CO<sub>2</sub> por tonelada de celulose seca produzida na planta de referência foram calculadas para diferentes eficiências de captura (80%, 90% e 100%), considerando um sistema de captura aplicado a caldeira de recuperação química. O gráfico

da Figura 5.3 representa os resultados dessa estimativa, em que pode ser identificada uma grande variação das emissões dependendo da eficiência do processo de captura e da rota de utilização.

**Figura 5.3. Gráfico das emissões líquidas em toneladas de CO<sub>2</sub> por tonelada de celulose produzida em diferentes eficiências de captura.**



**Fonte:** elaborado pelo autor

O gráfico mostra que uma eficiência mínima de aproximadamente 10% na utilização do CO<sub>2</sub> é necessária para alcançar emissões neutras e valores maiores de eficiência permitem emissões negativas na planta. Considerando que todo o CO<sub>2</sub> capturado seja mantido isolado da atmosfera, isto é, uma eficiência de utilização de 100%, podemos obter até 1,73 toneladas de emissões negativas de CO<sub>2</sub> por tonelada de celulose produzida.

Com a capacidade produtiva de celulose da referência estudada, o potencial de remoção de CO<sub>2</sub> da atmosfera, ou seja, de emissões negativas pela aplicação de métodos de captura com eficiência entre 80% e 100% variam entre 2,0-2,6 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano. Esses valores são relacionados a uma planta com capacidade de produção média de 1,5 milhões de toneladas de celulose ao ano, portanto existem fábricas no Brasil com potencial ainda maior de remoção de CO<sub>2</sub>.

## 5.2. Potencial no Brasil

Considerando uma média de emissões líquidas de -1 tonelada de CO<sub>2</sub> por tonelada de celulose produzida a partir do gráfico da Figura 5.3, o potencial da aplicação da técnica de captura pode ser estimado no Brasil. Em 2019, foram produzidas 17 milhões de toneladas de celulose Kraft branqueada (FAO, 2020). Portanto, a aplicação da captura de CO<sub>2</sub> na caldeira de recuperação química apresenta um potencial em torno de 17 milhões de toneladas de emissões negativas de CO<sub>2</sub> no Brasil. De acordo com os dados de emissões do Balanço Energético Nacional referente ao ano de 2019 (EPE, 2020), isso equivale a 4% das emissões de CO<sub>2</sub> relacionadas a matriz energética brasileira e 22% das emissões na indústria.

De acordo com Rootzén, Kärstad e Johnsson (2011), a aplicação da captura é viável apenas para processos com altas emissões de gás carbônico, acima de 0,5 Mt CO<sub>2</sub> por ano. Considerando que a produção de 1 tonelada de celulose produz em média 1,5 toneladas de sólidos secos no licor preto, podemos estimar as emissões de CO<sub>2</sub> na caldeira de recuperação com base no balanço de massa feito no estudo de caso deste trabalho (TRAN; VAKKILAINNEN, 2012). Desse modo, são estimadas emissões de 1,8 toneladas de CO<sub>2</sub> na caldeira de recuperação química por tonelada de celulose produzida. Assim, uma indústria com um mínimo de 0,27 milhões de toneladas de celulose produzida ao ano estaria apta a implementação de um sistema de captura na caldeira de recuperação.

Dentre as fábricas mencionadas na Tabela 5.1, apenas a fábrica da Suzano localizada na cidade de Suzano possui uma produção abaixo desse limite. No entanto, no caso da indústria de papel e celulose, devido a possibilidade de integração energética e utilização do excesso de calor do processo de captura, Jönsson e Berntsson (2012) sugerem que a aplicação pode tornar-se economicamente viável em menores fontes emissoras, dependendo da infraestrutura do local.

### 5.3. Tecnologias de captura aplicadas à indústria de celulose

A remoção de CO<sub>2</sub> apresenta uma alta demanda de energia e os custos dependem do método de captura aplicado e da integração energética da planta. Tecnicamente, todos os métodos de captura podem ser aplicados as indústrias de celulose, sendo no processo de pós-combustão, pré-combustão e oxicomustão. Porém existem poucos estudos detalhando a aplicação dessas tecnologias nessa indústria (LEESON et al, 2017).

O método de pós-combustão utilizando aminas como solvente no processo de absorção se destaca como a técnica com maior maturidade comercial e que apresenta a vantagem de *retrofitting* em plantas já existentes. A solução aquosa de monoetanolamina (MEA), geralmente com concentração em 30% em massa, é o solvente mais utilizado. A regeneração térmica do solvente requer uso de energia adicional, o qual pode ser fornecido pelo excedente energético da planta. Contudo, a demanda de vapor pelo processo de captura pode requerer fontes extras de fornecimento de vapor, como caldeiras adicionais (ONARHEIM et al., 2017).

Uma das preocupações em relação ao processo de captura por absorção é a presença de óxidos de enxofre nos gases de exaustão, que podem ocasionar na degradação do solvente. Dessa forma, em plantas convencionais de captura por absorção pode ser necessária a instalação de um equipamento de dessulfurização antes do envio ao absorvedor. No entanto, a composição dos gases de exaustão das principais fontes emissoras de CO<sub>2</sub> em uma planta de celulose, apresentado na Tabela 7.1, apresentam baixas teores de SO<sub>x</sub> nos gases de exaustão (PUXTY et al., 2014). Neste caso, um aumento na vazão da corrente de alimentação do solvente na coluna de absorção, suprimindo a quantidade degradada no processo, se torna economicamente mais vantajosa do que a instalação do sistema de dessulfurização (ONARHEIM et al., 2017).

**Tabela 5.4. Composição dos gases de exaustão da caldeira de recuperação, caldeira de biomassa e forno de cal.**

	Caldeira de recuperação	Caldeira de biomassa	Forno de cal
CO <sub>2</sub> (%mol)	13	12,1	20,4
N <sub>2</sub> (%mol)	67,6	53,4	47,4
O <sub>2</sub> (%mol)	2,3	1,7	1,2
H <sub>2</sub> O (%mol)	17	32,7	30,9
SO <sub>x</sub> (ppm)	60	40	50
NO <sub>x</sub> (ppm)	125	150	175
TRS (ppm)	15	15	15
Particulados (ppm)	30	15	30

Fonte: ONARHEIM et al. (2017)

Outros gases presentes na corrente de exaustão como óxidos de nitrogênio e particulados geralmente precisam ser removidos antes de entrarem na coluna de absorção. Usualmente são utilizados precipitadores eletrostáticos na saída dos gases de exaustão, o que é uma vantagem para aplicação da indústria de celulose que já possui precipitadores após a caldeira de recuperação química.

A aplicação do método de absorção implica em modificações em outras utilidades, como no tratamento de água dos processos e da água de resfriamento (ONARHEIM et al., 2017). Vale ressaltar que, assim como nos gases de exaustão de origem fóssil, os gases exauridos pela queima da biomassa também apresentam temperaturas elevadas, em torno de 184 °C na caldeira de recuperação química e 250 °C no forno de cal (ONARHEIM et al., 2017). Diante disso, a etapa de resfriamento antes da captura de CO<sub>2</sub> pelo método de absorção é igualmente necessária.

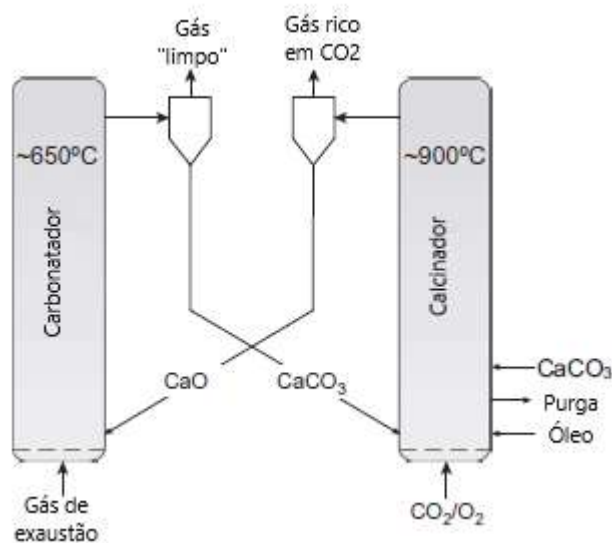
Apesar de demonstrar uma eficiência adequada na captura do CO<sub>2</sub>, a produção do solvente MEA envolve o consumo de energia e emissões diretas e indiretas de dióxido de carbono. Essas emissões devem ser consideradas em uma análise do balanço de carbono ao longo de toda cadeia do ciclo de vida do processo de fabricação de celulose com captura de CO<sub>2</sub>. Outra consideração importante é analisar o impacto ambiental pelas perdas do solvente em meio aquoso. Uma qualidade em destaque da MEA é de não apresentar preocupação toxicológica, no entanto reações de degradação podem formar componentes tóxicos como nitrosaminas, que são compostos cancerígenos, representando risco de contaminação da água potável (LUIS, 2016).

Em vista disso, estudos de solventes verdes aplicados a captura de CO<sub>2</sub>, como líquidos iônicos funcionalizados com aminoácidos e misturas de líquidos iônicos, são alternativas emergentes capazes de minimizar o impacto ambiental (NEMATOLLAHI; CARVALHO,

2019). Outras alternativas envolvem a substituição do processo convencional de absorção por métodos de adsorção, *looping* de cálcio e membranas em sistemas de pós-combustão (LUIS, 2016). Porém, essas tecnologias foram pouco exploradas no cenário de captura de CO<sub>2</sub> aplicadas à indústria de celulose. Uma outra abordagem seria de efetuar a adsorção pelo método de redução de pressão (PSA), em que pode apresentar uma vantagem em relação ao consumo energético devido à ausência de vapor utilizado na etapa de recuperação do sorvente.

O processo de *loop* de cálcio (CaL, do inglês *Calcium Looping*) apresenta uma possibilidade de *retrofitting* para a captura de CO<sub>2</sub> na pós-combustão baseado nas reações reversíveis entre a carbonatação do CaO e a decomposição do CaCO<sub>3</sub>. A configuração mais avançada da tecnologia é constituída por dois leitos fluidizados interconectados, um carbonatador e um calcinador, conforme ilustrado na Figura 7.1.

Figura 5.4. Loop de cálcio.



Fonte: adaptado de FINNEY et al. (2019)

No *loop* de cálcio, o gás de exaustão da caldeira de recuperação química e da caldeira de biomassa é direcionado para o carbonatador, onde o CO<sub>2</sub> é capturado pelo CaO produzido no forno de cal. A decomposição do CaCO<sub>3</sub> em CO<sub>2</sub> e CaO acontece no forno de cal (calcinador). De acordo com Sun et al (2013), uma opção nas fábricas de celulose que utilizam o processo Kraft é a utilização da lama de cal como sorvente na captura de CO<sub>2</sub>. O principal obstáculo da técnica é a perda da capacidade de sorção dos sorventes a base de CaO, que cai drasticamente com o aumento do número de ciclos. Um recente estudo de

Santos, Manovic e Hanak (2020) mostra que a integração do processo CaL com o ciclo de cálcio existente na indústria de celulose apresenta vantagens em relação ao processo de absorção. Com menor custo por tonelada de CO<sub>2</sub> capturado, a técnica apresenta a possibilidade de recuperação da energia gasta na regeneração do sorvente através da obtenção de energia elétrica adicional pela geração de vapor.

Para aplicação do método de oxicombustão como método de captura de CO<sub>2</sub>, requer o fornecimento de oxigênio e modificações nas passagens dos gases de exaustão (STANGER et al., 2015). Apesar do custo adicional na obtenção de oxigênio, a aplicação em plantas de produção de celulose Kraft apresenta a vantagem de possuir o equipamento pré-existente no local referente a obtenção de oxigênio no processo de deslignificação (KUPARINEN; VAKKILAINEN; TYNJÄLÄ, 2019).

No caso dos métodos de captura de CO<sub>2</sub> por processos de pré-combustão, o uso de gaseificadores do licor preto tem sido estudadas em escala piloto, no entanto ainda não foram demonstrada comercialmente (ONARHEIM et al., 2017). A gaseificação do licor preto (BLG, do inglês *Black Liquor Gasification*) é uma alternativa de substituição da caldeira de recuperação química, que poderia fornecer uma oportunidade de aplicação da captura de CO<sub>2</sub> por absorção física (MÖLLERSTEN; YAN; MOREIRA, 2003). Além disso, a proposta dessa tecnologia é promover a geração de energia elétrica em turbinas a gás, visto que a tecnologia integraria ao conceito de ciclo combinado com gaseificação do licor preto (BLGCC, do inglês *Black Liquor Gasification Combined Cycle*).

A vantagem da aplicação do BLGCC é um aumento da eficiência e do potencial de geração de energia comparado a caldeira de recuperação química. No entanto, a substituição da caldeira de recuperação pelo sistema de gaseificação se torna uma opção competitiva no mercado em caldeiras com elevadas capacidades, acima de 800 toneladas de sólidos seco por dia e em caldeiras de recuperação que não tenham sido construídas ou renovadas nos últimos 20 anos (IEA BIOENERGY, 2007).

A instalação de métodos de oxicombustão e pré-combustão apresentam a desvantagem de não possibilitarem o *retrofitting* da planta devido a necessidade de remodelagem de equipamentos, como é o caso da turbina a gás que precisa de modificações em relação ao tipo de combustível utilizado. Comparado a outras tecnologias BECCS, a oxicombustão apresenta um maior custo de eletricidade por CO<sub>2</sub> capturado, o que a torna menos interessante (FINNEY et al., 2019).



## 6. CONCLUSÃO

O setor de papel e celulose é intensivo em consumo de energia, apresentando elevadas emissões anuais de gases de efeito estufa. A captura de CO<sub>2</sub> pode oferecer a indústria de papel e celulose a oportunidade de reduzir suas emissões de gases de efeito estufa, agindo como um setor industrial de emissões negativas de CO<sub>2</sub>. Com base florestal, as emissões de gás carbônico associadas ao processo produtivo do setor são consideradas neutras e a implementação de tecnologias de captura e armazenamento representam um potencial de remoção de CO<sub>2</sub> da atmosfera.

Nesse estudo, o potencial de captura de CO<sub>2</sub> foi estimado pela análise das emissões nas principais fontes presentes no processo de fabricação de celulose Kraft. A partir de uma fábrica de referência com produção de 1,5 milhões de toneladas de celulose seca ao ar obteve-se valores de emissões de CO<sub>2</sub> na caldeira de recuperação química e no forno de cal de 8212 tCO<sub>2</sub> e 1022 tCO<sub>2</sub> por dia, respectivamente.

Em vista destes resultados, a aplicação de um sistema de captura de CO<sub>2</sub> na caldeira de recuperação química se apresenta como uma alternativa viável de remoção de dióxido de carbono da atmosfera. A indústria brasileira de celulose que utiliza o processo Kraft apresenta um elevado potencial de emissões negativas de CO<sub>2</sub> pela aplicação da tecnologia BECCS, estimado em 17 Mt CO<sub>2</sub> por ano.

O uso das tecnologias BECCS de pré-combustão e oxicomustão necessitam de maiores mudanças no processo, com elevados custos associados e dificuldades de aplicação em larga escala. Apesar das barreiras econômicas e operacionais de implementação, estudos mostram elevado potencial de integração energética, com aumento de eficiência e geração de energia pela substituição das caldeiras de recuperação química por sistemas de ciclo combinado com gaseificação do licor preto (BLGCC).

Assim, dentre as tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> apresentadas neste trabalho, os métodos de pós-combustão apresentam a vantagem de possibilitar o *retrofitting* em plantas já existentes. A absorção química utilizando MEA como solvente apresenta a maior maturidade comercial, no entanto seu elevado gasto energético de regeneração e impactos ambientais do solvente sugerem a busca por novas opções. A utilização de solventes verdes no processo de absorção e a substituição do processo por alternativas como o *looping de cálcio*, são tecnologias emergentes a serem melhor estudadas.

Por fim, conforme exposto ao longo deste trabalho, pode-se concluir que o futuro dos processos BECCS na indústria de papel e celulose depende do avanço das tecnologias de

captura, de forma que os benefícios da prática sejam mais atrativos que os custos associados. Estímulos quanto ao crédito de carbono devem ser efetuados por parte dos governos em busca de incentivar a implementação dessas tecnologias e, conseqüentemente, impactando na redução dos GEE.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para análises futuras, recomenda-se investigar a viabilidade técnica de unificar as correntes de exaustão da caldeira de recuperação química, forno de cal e caldeira de biomassa, de forma a potencializar a capacidade de captura nas indústrias de papel e celulose.

De forma a avaliar de forma ampla as emissões do setor, é sugerida uma análise do ciclo de vida de todo processo de fabricação de papel e celulose, considerando o processo “do berço ao túmulo”. Devem ser analisados aspectos como as emissões na fase de plantio, com o uso de fertilizantes e maquinário da colheita das árvores, emissões associadas ao transporte da madeira, tratamento de efluentes, construção e implementação do sistema de captura, emissões da manufatura e transporte de produtos químicos utilizados nos processos, assim como a fabricação, distribuição, uso e reciclagem de papel.

Outra análise importante é a avaliação econômica dos métodos de captura aplicados a indústria de celulose, obtendo-se sua viabilidade em relação a custos e um comparativo entre as técnicas, de forma a selecionar uma com maior retorno financeiro.

Por fim, recomenda-se a avaliação do potencial de utilização do CO<sub>2</sub> capturado dentro da própria indústria de celulose como insumo para obtenção de produtos com valor agregado, tal como, a seleção de uma melhor opção de utilização do CO<sub>2</sub> pós captura, aplicações externas e em outros processos produtivos ou armazenamento geológico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI. Nota técnica para papel e celulose. **Subsídios para a elaboração de uma estratégia industrial brasileira para economia de baixo carbono**, p. 80, 2012.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas ISO 14040: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura. p. 21, 2014.

BERG, P.; LINGQVIST, O. **Pulp, paper, and packaging in the next decade: Transformational change**. Disponível em: <<https://www.mckinsey.com/industries/paper-forest-products-and-packaging/our-insights/pulp-paper-and-packaging-in-the-next-decade-transformational-change>>. Acesso em: 5 out. 2020.

BITTENCOURT, E. **Diagnóstico preliminar do consumo de água na indústria de papel e celulose para subsidiar uma proposta de produção mais limpa na celulose Irani**, 2007.

BORHANI, T. N.; WANG, M. Role of solvents in CO<sub>2</sub> capture processes: The review of selection and design methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, n. February, p. 109299, 2019.

CARRERA, G. V. S. M.; BRANCO, L. C.; DA PONTE, M. N. Bio-inspired Systems for Carbon Dioxide Capture, Sequestration and Utilization. In: **Recent Advances in Carbon Capture and Storage**. [s.l.] InTech, 2017.

CENIBRA. **Relatório de Sustentabilidade 2019**. Disponível em: <<https://www.cenibra.com.br/wp-content/uploads/relatoriodesustentabilidade/2020/index-ptb.html>>.

CMPC. **Empresas CMPC**. Disponível em: <<https://cmpcbrasil.com.br/sobre/#empresas>>.

COLTRO, L. **Avaliação do ciclo de vida como instrumento de gestão**., 2007.

CONSOLI, C. Bioenergy and carbon capture and storage. p. 14, 2019.

ELDORADO. **Processo industrial eficiente e competitivo**. Disponível em: <<http://www.eldoradobrasil.com.br/Tecnologia-e-Inovacao/Producao-Limpa/Processo-Industrial>>.

EMUNDS, R. L. **Balanco de elementos não processáveis em uma fábrica de celulose**, 2010.

EPE. Mudanças Climáticas e Desdobramentos sobre os Estudos de Planejamento Energético : Considerações Iniciais. p. 22, 2018.

EPE. **Balanco Energético Nacional 2020 - Ano Base 2019**. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>>. Acesso em: 29 set. 2020.

FAKHRAI, R. **Black Liquor Combustion in Kraft Recovery Boilers-Numerical Modelling**, 2002. Disponível em: <<http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:9138/FULLTEXT01.pdf>>

FAO. **Forestry Production and Trade**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>>. Acesso em: 29 nov. 2020.

FERNANDES, N. C. P. **Modelização de um Digestor Contínuo de Cozimento Kraft**, 2007.

FINNEY, K. N. et al. **Carbon capture technologies**, 2019.

GLOBAL CCS INSTITUTE. Accelerating the Uptake of CCS: Industrial Use of Captured Carbon Dioxide. **Technology**, n. March, p. 279, 2011.

GLOBAL CCS INSTITUTE. **The Global Status of CCS: 2019**Australia, 2019.

HORA, A. B. Panoramas Setoriais 2030 - Papel e Celulose. p. 81–93, 2016.

HORA, A. B.; MELO, L. P. D. Papel e celulose In: Panoramas setoriais: mudanças climáticas. **2016**, p. 47–54, 2016.

IBÁ. **Relatório 2019**, 2019. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>>

IEA. **Pulp and Paper**, 2020. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/pulp-and-paper>>

IEA BIOENERGY. Black liquor gasification. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, n. 2, p. 299–304, 2007.

IEAGHG. Environmental Evaluation of Ccs Using Life Cycle Assessment (Lca). n. May, p. 95, 2010.

IPCC. **The IPCC special report on carbon dioxide capture and storage** Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2005.

IPCC. **Climate Change 2013 The Physical Science Basis**, 2013.

JACKSON, S.; BRODAL, E. Optimization of the energy consumption of a carbon capture and sequestration related carbon dioxide compression processes. **Energies**, v. 12, n. 9, 2019.

JÖNSSON, J.; BERNTSSON, T. Analysing the potential for implementation of CCS within the European pulp and paper industry. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 641–648, 2012.

KANG, K. et al. Estimation of CO<sub>2</sub> Transport Costs in South Korea Using a Techno-Economic Model. **Energies**, v. 8, n. 3, p. 2176–2196, 19 mar. 2015.

KETZER, J. M. M. et al. **Atlas brasileiro de captura e armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>**, 2016.

KLABIN. **Demonstrações Financeiras Referentes aos Exercícios Findos em 31 de Dezembro de 2019 e 2018 e Relatório dos Auditores Independentes**. Disponível em: <[https://mz-filemanager.s3.amazonaws.com/1c41fa99-efe7-4e72-81dd-5b571f5aa376/central-de-resultadoscentral-de-downloadsdestaques/cd9aca56f64c31de8bc6092b4a51b285baccb7309cd3f75d2d52365b277011e0/demonstracoes\\_financeiras\\_anuais\\_completas\\_de\\_2019.pdf](https://mz-filemanager.s3.amazonaws.com/1c41fa99-efe7-4e72-81dd-5b571f5aa376/central-de-resultadoscentral-de-downloadsdestaques/cd9aca56f64c31de8bc6092b4a51b285baccb7309cd3f75d2d52365b277011e0/demonstracoes_financeiras_anuais_completas_de_2019.pdf)>.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. DE; HERNANDEZ, J. A. Polpa e Papel. p. 1–118, 2013.

KORONAKI, I. P.; PRENTZA, L.; PAPAETHIMIOU, V. Modeling of CO<sub>2</sub> capture via chemical absorption processes - An extensive literature review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 547–566, 2015.

KUPARINEN, K.; VAKKILAINEN, E. Green pulp mill: Renewable alternatives to fossil fuels in lime kiln operations. **BioResources**, v. 12, n. 2, p. 4031–4048, 2017.

KUPARINEN, K.; VAKKILAINEN, E.; TYNJÄLÄ, T. Biomass-based carbon capture and utilization in kraft pulp mills. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**,

v. 24, n. 7, p. 1213–1230, 2019.

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

LUIS, P. Use of monoethanolamine (MEA) for CO<sub>2</sub> capture in a global scenario: Consequences and alternatives. **Desalination**, v. 380, p. 93–99, 2016.

MACDOWELL, N. et al. An overview of CO<sub>2</sub> capture technologies. **Energy and Environmental Science**, v. 3, n. 11, p. 1645–1669, 2010.

MARTIN, C. Suzano papel e celulose inicia operações da unidade imperatriz. **O Papel**, v. 75, n. 1, 2014.

MASCARENHAS, K. L. et al. Challenges for the Implementation of Carbon Capture and Storage (Ccs) in Brazil: a Socio-Technical Approach. **Polytechnica**, v. 2, n. 1–2, p. 1–8, 2019.

MÖLLERSTEN, K.; YAN, J.; MOREIRA, J. R. Potential market niches for biomass energy with CO<sub>2</sub> capture and storage - Opportunities for energy supply with negative CO<sub>2</sub> emissions. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, n. 3, p. 273–285, 2003.

MONTEBELLO, A. E. S.; BACHA, C. J. C. O setor de celulose e papel na economia brasileira. **O Papel**, v. 72, n. 4, p. 47–50, 2011.

NALI, E. C.; RIBEIRO, L. B. N. M.; HORA, A. B. Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade? **BNDES Setorial**, v. 43, p. 257–294, 2016.

NASA. **Vital Signs of the Planet**. Disponível em: <<https://climate.nasa.gov/>>. Acesso em: 29 nov. 2020.

NEMATOLLAHI, M. H.; CARVALHO, P. J. Green solvents for CO<sub>2</sub> capture. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 18, p. 25–30, 2019.

OLAJIRE, A. A. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2610–2628, 2010.

ONARHEIM, K. et al. International Journal of Greenhouse Gas Control Performance and

costs of CCS in the pulp and paper industry part 1 : Performance of amine-based post-combustion CO<sub>2</sub> capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 59, p. 58–73, 2017.

ONU MEIO AMBIENTE. **Opções transversais para mitigação de emissões de gases de efeito estufa: captura, transporte e armazenamento de carbono**, 2017. Disponível em: <file:///C:/Users/youhe/Downloads/kdoc\_o\_00042\_01.pdf>

PASSINI, R. J. **Análise exergética de um sistema de recuperação química de uma fábrica de papel e celulose**. [s.l.] Unifei, 2017.

PUXTY, G. et al. A novel process concept for the capture of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> using a single solvent and column. **Energy Procedia**, v. 63, p. 703–714, 2014.

QUINA, M. J.; PINHEIRO, C. T. Inorganic waste generated in kraft pulp mills: The transition from landfill to industrial applications. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 10, n. 7, 2020.

REIS, H. M. **Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção do Licor de Cozimento Kraft para Extração de Celulose**. 2013.

RIBOLDI, L.; BOLLAND, O. Overview on Pressure Swing Adsorption (PSA) as CO<sub>2</sub> Capture Technology: State-of-the-Art, Limits and Potentials. **Energy Procedia**, v. 114, n. 1876, p. 2390–2400, 2017.

ROOTZÉN, J.; KJÄRSTAD, J.; JOHNSON, F. Prospects for CO<sub>2</sub> capture in European industry. **Management of Environmental Quality: An International Journal**, v. 22, n. 1, p. 18–32, 2011.

SANTOS, M. F. N. DOS. **Importância da avaliação do ciclo de vida na análise de produtos : possíveis aplicações na construção civil**. 2010.

SANTOS, M. P. S.; MANOVIC, V.; HANAK, D. P. Unlocking the potential of pulp and paper industry to achieve carbon-negative emissions via calcium looping retrofit. **Journal of Cleaner Production**, n. xxxx, 2020.

SEO, E.; KULAY, L. Avaliação do ciclo de vida: Ferramenta gerencial para tomada de decisão. **InterfacEHS - Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 1, n. 1,



p. 1–23, 2013.

SONG, C. et al. Cryogenic-based CO<sub>2</sub> capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, n. November 2018, p. 265–278, 2019.

SUZANO. **Capacidade e Processo de Produção**. Disponível em: <<https://ri.suzano.com.br/Portuguese/a-companhia/capacidade-e-processo-de-producao/default.aspx>>.

SYAMSUDIN, H. S. Study on Alternative Fuels for Lime Kiln in a Kraft Pulp Mill Via Direct Combustion and Gasification. **Jurnal Selulosa**, v. 3, n. 01, p. 43–50, 2016.

TRAN, H.; VAKKILAINEN, E. K. The Kraft Chemical Recovery Process. **TAPPI Kraft Recovery Course**, p. 1–8, 2012.

UNFCCC. **What is the United Nations Framework Convention on Climate Change?** Disponível em: <<https://unfccc.int/process-and-meetings/the-convention/what-is-the-united-nations-framework-convention-on-climate-change>>. Acesso em: 15 out. 2020.

VAKKILAINEN, E. K. Kraft Recovery Boilers - High Solids Firing. p. 5–254, 2006.

VIDAL, A. C. F.; HORA, A. B. DA. Celulose de fibra longa: uma oportunidade para a indústria brasileira? **BNDES Setorial**, v. 39, p. 281–342, 2014.

VITAL, M. H. F. **Aquecimento global : acordos internacionais , emissões de CO<sub>2</sub> e o surgimento dos mercados de carbono no mundo**BNDES Set., 2018. Disponível em: <[https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/16043/2/PRArt214085\\_Aquecimento\\_global\\_compl\\_P.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/16043/2/PRArt214085_Aquecimento_global_compl_P.pdf)>

WEST, J. M. **Design and Operation of a Supercritical CO<sub>2</sub> Pipeline-Compression System Sacroc Unit, Scurry County, Texas**. SPE Permian Basin Oil Recovery Conference. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 1974Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/4804-MS>>

WOODHEAD PUBLISHING LIMITED. **Developments and innovation in carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture and storage technology** (M. M. Maroto-Valer, Ed.), 2010.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **WMO statement on the status of the global climate in 2019.** World Meteorological Organization, 2019. Disponível em: <[http://www.wmo.int/pages/mediacentre/press\\_releases/documents/WMO\\_1108\\_EN\\_web\\_000.pdf](http://www.wmo.int/pages/mediacentre/press_releases/documents/WMO_1108_EN_web_000.pdf)>

YU, C.-H.; HUANG, C.-H.; TAN, C.-S. A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, n. 5, p. 745–769, 2012.

## APÊNDICE A – CÁLCULO DE EMISSÕES DE CO<sub>2</sub> NA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO

Para o balanço de massa na caldeira de recuperação, foram definidos os produtos finais para cada elemento obtidos pela queima do licor preto:

C: CO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

H: H<sub>2</sub>O, HCl

O: CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O

Cl: NaCl, KCl, HCl

Na: NaCl, Na<sub>2</sub>S e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

S: SO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

K: K<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl

A partir da composição elementar do licor preto, foi obtida a massa em gramas de cada componente, considerando 1 kg de sólidos secos como base de cálculo. A quantidade molar de cada elemento foi calculada dividindo-se a massa de cada componente pela sua massa molar.

**Tabela A.1. Composição elementar do licor preto e valores calculados de massa e mol por kg de sólidos secos de licor preto**

Elemento	Massa Molar (g/mol)	Fração mássica (%)	g/kg sólidos secos	mol/kg sólidos secos
Na	22,990	0,1917	191,7	8,338
S	32,065	0,0476	47,6	1,484
C	12,011	0,3593	359,3	29,915
H	1,008	0,0356	35,6	35,323
O	15,999	0,352	352	22,001
K	39,098	0,0102	10,2	0,261
Cl	35,453	0,0012	1,2	0,034
Inertes	-	0,0024	-	-

Fonte: elaborado pelo autor

As perdas pela formação de cinzas produzidas na caldeira foram realizadas de acordo com a tabela abaixo, considerando a quantidade em gramas de cada elemento nas cinzas por kg de sólidos secos.

**Tabela A.2. Composição elementar das cinzas da caldeira de recuperação**

Elemento	Fluxo (g/kgss)
Na	30,47
K	6,84
Cl	0,93
-CO <sub>3</sub>	17,41
-SO <sub>4</sub>	44,25
-S	0,10
-B	0,00

Fonte: VAKKILAINEN (2006)

*Balanços elementares:*

### **Enxofre (S)**

Para facilitar o balanço, Vakkilainen (2006) sugere considerar que todo enxofre reage formando sulfeto ou sulfato. Dessa forma, o enxofre presente no smelt foi calculado subtraindo-se as perdas de enxofre nas cinzas de sua entrada no sistema com o licor preto. O grau de redução, expresso pela razão molar de sulfeto pela soma de sulfeto e sulfato, foi considerada em 96%.

$$\begin{aligned} \text{Enxofre no smelt} &= 1,484 \text{ mol S (licor)} - 0,03 \text{ mol S (cinzas)} - 0,461 \text{ mol SO}_4 \text{ (cinza)} \\ &= 1,021 \text{ mol S} \end{aligned}$$

$$\text{Sulfeto (S)} = 0,96 * 1,021 = 0,979 \text{ mol S}$$

$$\text{Sulfato (SO}_4\text{)} = 0,04 * 1,021 = 0,041 \text{ mol SO}_4$$

### **Cloro (Cl)**

Para o balanço elementar do cloro, assumiu-se que todo cloreto reage para formar cloreto de sódio e cloreto de potássio.

$$\text{Cloro no smelt} = 0,034 \text{ mol Cl (licor)} - 0,026 \text{ mol Cl (cinzas)} = 0,008 \text{ mol Cl}$$

### Sódio (Na) e Potássio (K)

O balanço elementar de sódio e potássio deve ser realizado em conjunto. A quantidade de sódio no smelt é calculada subtraindo o sódio presente nas cinzas do sódio do licor preto. De forma similar é calculado o potássio no smelt.

$$\text{Sódio no smelt} = 4,169 \text{ mol Na}_2 \text{ (licor)} - 0,663 \text{ mol Na}_2 \text{ (cinzas)} = 3,507 \text{ mol Na}_2$$

$$\text{Potássio no smelt} = 0,130 \text{ mol K}_2 \text{ (licor)} - 0,087 \text{ mol K}_2 \text{ (cinzas)} = 0,043 \text{ mol K}_2$$

$$\% \text{ molar Na} = 3,507 / (3,507 + 0,043) * 100\% = 98,8\%$$

$$\% \text{ molar K} = 0,043 / (3,507 + 0,043) * 100\% = 1,2\%$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ no smelt} = 3,507 - (0,988 * 0,04 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 + 0,998 * 0,989 \text{ mol Na}_2\text{S} + 0,998 * 0,004 \text{ mol NaCl}) = 2,494 \text{ mol Na}_2$$

$$\text{K}_2\text{CO}_3 \text{ no smelt} = 0,043 - (0,012 * 0,04 \text{ mol K}_2\text{SO}_4 + 0,012 * 0,989 \text{ mol K}_2\text{S} + 0,012 * 0,004 \text{ mol KCl}) = 0,031 \text{ mol K}_2$$

Agora que todos os componentes do smelt são conhecidos, o balanço de carbono pode ser feito subtraindo-se do carbono presente no licor preto a quantidade de carbonatos no smelt e nas cinzas. Dessa forma, obtém-se o carbono liberado no exausto da caldeira na forma de CO<sub>2</sub>.

$$\text{Carbono (C)} = 29,915 \text{ mol C (licor)} - 0,750 \text{ mol C (cinzas)} - 2,525 \text{ mol C (smelt)} = 26,640 \text{ mol C}$$

$$\text{Quantidade de CO}_2 = 26,640 \text{ mol C} * \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}} * \frac{44 \text{ g CO}_2 / \text{mol CO}_2}{12 \text{ g C} / \text{mol C}} = 1173 \text{ g CO}_2$$

Assim, obtemos que a cada 1 kg de sólidos secos queimados na caldeira de recuperação, são emitidos 1173 g de dióxido de carbono.