

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

**USO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS ALTERNATIVOS PARA
PROMOVER A ECONOMIA CIRCULAR NA INDÚSTRIA QUÍMICA:
ESTUDO DE CASO NA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES**

Bruna Defrein

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

Orientador: **Prof. André Bernardo**

São Carlos – SP

2021

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de graduação apresentado no dia 28 de junho de 2021 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: André Bernardo, DEQ/UFSCar

Convidado: João Paulo Silva Queiroz, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Mônica Lopes Aguiar, DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, em primeiro lugar, que esteve ao meu lado em todos os momentos da minha trajetória, que apoiou todos os meus sonhos e me ensinou a ser forte. Obrigada por todo o incentivo e por acreditar no meu potencial.

A minha irmã Jaqueline, que sempre foi um exemplo para minha vida, que me apoiou e comemorou comigo cada conquista. A minha sobrinha Caroline, uma criança encantadora, que encheu nossas vidas de alegria e amor.

Aos meus amigos da Engenharia Química, que me ajudaram ao longo dessa caminhada. Obrigada pela força e companheirismo.

A Republica Sinta a Liga, que se tornou minha família em São Carlos. Obrigada pela amizade, pelo apoio em tantos momentos, bons e ruins, e por tornarem a minha vida mais leve e feliz.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar e a todos os professores que marcaram minha trajetória acadêmica e dividiram comigo seu conhecimento.

Aos meus colegas da Syngenta, que fizeram parte do final da minha trajetória acadêmica e me apoiaram no início da minha carreira.

A UFSCar, que me proporcionou tantas oportunidades e desafios que foram fundamentais para o meu crescimento.

RESUMO

Nos últimos anos, o termo Economia Circular vem ganhando destaque mundial devido a crescente necessidade de um modelo de produção e consumo que seja sustentável nos âmbitos social, ambiental e econômico. A Economia Circular é vista como uma alternativa ao modelo econômico linear atual, que utiliza a lógica “take-make-dispose” e causa diversos impactos negativos como degradação ambiental, geração de resíduos industriais e alta emissão de CO₂. A transição do modelo linear para o modelo circular é fomentada pela Ecologia Industrial através da análise dos fluxos de materiais e energia de sistemas industriais em ciclos fechados, nos quais os resíduos industriais são considerados como insumos para outros processos, eliminando dessa forma o conceito de subproduto indesejável. A indústria química com suas inovações tecnológicas é capaz de alavancar essa transição devido à grande influência que exerce em diversas cadeias produtivas a montante e a jusante, como é o caso da indústria de fertilizantes. O nitrogênio é a base para a produção de fertilizantes nitrogenados, sendo convertido em amônia pelo processo de síntese de Haber Bosch. Esse trabalho foi desenvolvido com objetivo estudar dois processos para a produção de amônia que utilizam tecnologias alternativas, eletrólise da água e o processo de Looping químico, que podem ser utilizados para acelerar a transição do modelo linear para o modelo de Economia Circular na produção de fertilizantes nitrogenados. Para isso, foram analisados os aspectos positivos e negativos de cada um desses processos, comparando-os com o processo convencional. Foi concluído que ambos os processos alternativos são capazes de reduzir ou eliminar os impactos negativos do processo convencional de produção da amônia segundo o conceito de economia circular e que são necessários investimentos no desenvolvimento dessas tecnologias para tornar possível a produção em escala comercial.

Palavras-chave: Economia Circular, Ecologia Industrial, Indústria Química, Indústria de Fertilizantes, Produção de amônia.

ABSTRACT

The concept of a Circular Economy has attracted worldwide attention in recent years due to the increasing need for sustainable production and consumption patterns in social, environmental and economic aspects. The Circular Economy is seen as an alternative to the current linear economic model, which uses the “take-make-dispose” industrial model and causes several negative impacts, such as environmental degradation, industrial waste and high CO₂ emissions. The transition from linear to circular model is fostered by Industrial Ecology through the analysis of material and energy flows of industrial systems in closed cycles, in which industrial waste serves as input for other processes, thus eliminating the concept of undesirable by-product. The chemical industry and its technological innovations can accelerate this transition due to the enormous influence on many upstream and downstream production chains, such as the fertilizer industry. Nitrogen is the basis for these fertilizers and it is converted to ammonia by the Haber Bosch synthesis. This work was developed to study two different ammonia production processes which use alternative technologies, water electrolysis and chemical looping process, that can be adopted to accelerate the transition from the linear model to the Circular Economy model in the nitrogen-based fertilizers production. The positive and negative aspects of these processes were analyzed, comparing them to the conventional process. Both alternative processes are able to reduce or eliminate the negative impacts of the conventional ammonia production process according to the circular economy concept and investment is needed to develop these technologies to be applied on a large commercial scale.

Keywords: Circular Economy, Industrial Ecology, Chemical Industry, Fertilizer Industry, Ammonia production

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE QUADROS.....	viii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES.....	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Economia Circular	4
2.2 Princípios e elementos base da Economia circular	6
2.3 Ecologia industrial	9
2.4 Simbiose Industrial	11
2.5 Utilização de matéria prima secundária.....	14
3 ESTUDO DE CASO	15
3.1 Industria de fertilizantes.....	15
3.2 Amônia	17
3.2.1 Contexto e aspectos da produção de amônia	17
3.2.2 Processo convencional de produção da amônia.....	19
3.3 Trabalho proposto	22
3.4 Produção de “Amônia Verde”	22
3.5 Produção integrada de amônia e ureia com uso do processo de looping químico.....	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	37

6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38
---	---------------------------------	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama da economia circular	7
Figura 2.2. Ciclos dos produtos	8
Figura 2.3. Níveis da Ecologia Industrial.....	10
Figura 2.4. Fluxograma simplificado da Reciclagem Industrial.	13
Figura 2.5. Fluxograma simplificado da Simbiose Industrial	13
Figura 3.1. Faturamento da indústria química brasileira por segmentos em 2020.....	16
Figura 3.2. Consumo de Fertilizantes NPK no mundo	16
Figura 3.3. Consumo de energia da indústria mundial por setor.....	17
Figura 3.4. Fluxograma simplificado da síntese de amônia através do processo de reforma do metano	20
Figura 3.5. Fluxograma do processo de produção de amônia verde	23
Figura 3.6. Fluxograma do processo SOE-PSA-HB	24
Figura 3.7. Esquema da produção de hidrogênio com SOEC	25
Figura 3.8. Looping químico com três reatores e transportadores de oxigênio de ferro.	28
Figura 3.9. Esquema de oxidação em duas etapas no reator de ar.....	29
Figura 3.10. Planta integrada de produção de ureia, amônia a partir do processo de looping químico.	30

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1. Escolas de pensamento que deram origem à economia circular.	5
Quadro 2.2. Classificação dos tipos de Parques Ecológicos Industriais.....	12
Quadro 4.1. Pontos positivos e negativos dos processos de produção de amônia	36

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ABIQUIM – Associação Brasileira da Industrias Químicas

AE – Eletrólise Alcalina

ASU – Unidade de Separação do ar

CCS – Captura e armazenamento de carbono

CE – Comissão Europeia

CH₄ – Metano

CLC – Processo de looping químico

CLR – Reforma de looping químico

CO – Monóxido de carbono

CO₂ – Dióxido de carbono

EC – Economia Circular

EI – Ecologia Industrial

H₂ – Hidrogênio

HB – Síntese de Haber Bosch

HTS – Reator Shift de alta temperatura

IEA – Agencia Internacional de Energia

IFA – Associação Internacional de Fertilizantes

LTS – Reator Shift de baixa temperatura

Mt – Megatonelada

NH₃ – Amônia

NH₂CONH₂ – Ureia

O₂ – Oxigênio

PEI – Parque Ecológico Industrial

PEM – Eletrólise de Membrana de Troca de Próton

PSA – “*Pressure Swing Adsorption*”

SMR – Reforma a vapor do metano

SOE – Eletrólise de Óxido Sólido

SOEC – Célula de eletrólise de óxido sólido

1 INTRODUÇÃO

Novas políticas e metas de sustentabilidade vêm sendo criadas no mundo todo a fim de orientar e obrigar as indústrias a reduzirem os impactos ambientais gerados ao longo da sua cadeia de produção.

A Economia Circular (EC) é definida pela Fundação Ellen MacArthur (2015), instituição referência no assunto, como sendo um modelo econômico alternativo, regenerativo e restaurativo por princípio, que tem como objetivo manter os produtos, componentes e materiais em uso pelo maior tempo e eliminar os resíduos gerados. Este modelo econômico busca dissociar o crescimento econômico do consumo de recursos finitos, sendo capaz de gerar crescimento, criar empregos e reduzir os impactos ambientais, incluindo as emissões de carbono.

O '*Novo Plano de Ação para a Economia Circular*', publicado em 2020 pela Comissão Europeia (CE), tem o objetivo de estimular a transição da Europa para uma economia circular por meio de um ciclo de vida fechado do produto. Através da circularidade é possível atingir as metas do Pacto Ecológico Europeu e dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU para 2030 que foram definidos no Acordo de Paris. Além dos benefícios ambientais, uma economia circular pode contribuir para o crescimento econômico, criação de empregos e estimular a inovação (CEFIC, 2020).

Um importante objetivo do Pacto Ecológico Europeu é alcançar a neutralidade climática até 2050, com zero emissões líquidas de gases do efeito de estufa. Para isso, a descarbonização do sistema energético é essencial e as fontes de energia renováveis desempenharão um papel fundamental (COMISSÃO EUROPEIA, 2019).

A indústria química exerce grande influência em diversos setores da economia através do fornecimento de insumos utilizados na produção de grande parte dos bens de consumos e fornece soluções inovadoras que permitem uma melhor utilização dos materiais (através da reciclagem, reutilização e do aumento da vida útil) e do uso de matéria-prima alternativa (resíduos como matéria-prima, matéria-prima de base biológica e captura de carbono para reutilização como matéria-prima) (CEFIC, 2020).

Dessa forma, é fundamental a descarbonização e a modernização dos processos, especialmente das indústrias químicas com consumo intensivo de energia. No mundo todo, indústrias do setor químico estão se comprometendo em aumentar a circularidade dos seus produtos adotando diversas iniciativas a fim de diminuir os impactos gerados ao longo da cadeia de produção.

A BASF, por exemplo, possui atualmente um programa de Economia Circular que se concentra em três áreas de ação: aumento o uso de matérias-primas recicladas e renováveis; criação de novos ciclos de materiais e novos modelos de negócios para a economia circular. O objetivo da BASF para 2030 é dobrar o faturamento com as vendas de soluções circulares, que incluem produtos com base em fontes renováveis ou matérias primas recicladas e, a partir de 2025, utilizar anualmente 250 mil toneladas de matérias primas recicladas e resíduos na sua produção, substituindo o uso de matérias primas fósseis (BASF, 2021).

Além disso, a BASF é uma das empresas que está comprometida com a Iniciativa '*Nova Economia dos Plásticos*' da Fundação Ellen MacArthur que explora o design, a utilização e reutilização de plásticos na transição para uma economia circular, ajudando a reduzir efetivamente a poluição por plástico no mundo (BASF, 2021).

Desde 2018, o Grupo Solvay também se tornou parceira da Fundação Ellen MacArthur, com o intuito de contribuir e acelerar a transição para uma economia circular. Por meio do programa de sustentabilidade '*Solvay One Planet*', o Grupo Solvay tem como meta aumentar para 15% o faturamento com as vendas de produtos baseados em recursos renováveis ou reciclados e, simultaneamente, reduzir em um terço os resíduos industriais não recuperáveis, que são enviados a aterros sanitários e incineração sem recuperação de energia. A economia circular é vista pelo Grupo Solvay como o caminho correto a ser seguido para o desenvolvimento de novos modelos de negócios e desconectar o seu crescimento do uso de recursos finitos (SOLVAY, 2021).

O trabalho de graduação desenvolvido teve como objetivo propor dois processos alternativos para a produção de amônia e avaliar se esses processos conseguem acelerar a transição do modelo de Economia Linear para um modelo de Economia Circular na indústria de fertilizantes.

Para isso, foram apresentados os principais aspectos e impactos do processo convencional utilizado e dos dois processos alternativos propostos. Em seguida, esses aspectos foram comparados e analisados de acordo com os princípios e elementos base da Economia Circular.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão apresentadas informações sobre o conceito de Economia Circular, seus princípios e elementos base, bem como as escolas de pensamentos e autores que deram origem à EC. Além disso, será apresentado o conceito de Ecologia Industrial e os diferentes níveis da sua atuação. Por fim, serão abordados os conceitos de Simbiose Industrial, Reciclagem Industrial e utilização de matéria prima secundária.

2.1. Economia Circular

O Sistema econômico tradicional faz uso de um modelo linear de produção e consumo no qual ocorre a exploração de recursos naturais, a utilização de energia a partir de fontes finitas e a geração de resíduos que se acumulam no final da cadeia (LOURENÇO; CHIARAMONTI, 2014).

Desse modo, a economia circular tem sido apresentada como um modelo alternativo, que promove a reutilização, reciclagem e redução durante todo o processo de fabricação e vida útil dos produtos. No sistema de economia circular, os fluxos de materiais e energia são estreitados, de forma a minimizar o consumo de matérias-primas e energia, reduzir a geração de resíduos e emissões de poluentes (GEISSDOERFER et al., 2017).

O modelo de Economia Circular não lida somente com a redução, reuso e reciclagem. Este modelo também trata em repensar o modo de produzir e comercializar, com vistas ao redesenho dos produtos, à reestruturação das cadeias produtivas e, por fim, da busca da concretização do tripé econômico-ambiental-social. (BORSCHIVER; TAVARES, 2019)

Segundo Ellen MacArthur Foundation (2015), o modelo de economia circular tem origem em uma série de importantes escolas de pensamento, que serviram para compor da forma como é conhecido atualmente o conceito holístico de Economia Circular. As principais escolas de pensamento estão sintetizadas no Quadro 2.1.

Quadro 2.1. Escolas de pensamento que deram origem à economia circular.

Escolas de Pensamento/Autores	Conceito central
Design regenerativo (John T. Lyle, 1970)	Todos os sistemas podem ser projetados de forma regenerativa (os processos se renovam ou regeneram as fontes de energia e materiais que consomem).
Economia de Desempenho (Walter Stahel, 2006)	O Stahel's Product-Life Institute possui 4 objetivos principais: extensão da vida do produto, bens de longa vida, atividades de recondição e prevenção de resíduos. Destaca também a importância de ofertar serviços em vez de produtos
Cradle to Cradle (Michael Braungart e William McDonough, 2003)	Considera todos os materiais envolvidos nos processos industriais e comerciais como nutrientes técnicos e biológicos. A estrutura se concentra no design para a efetividade em impacto positivo, o que a diferencia do foco tradicional do projeto na redução de impactos negativos
Ecologia industrial (Roland Clift, Thomas E. Graedel, 2001)	É o estudo de fluxos de materiais e energia através de sistemas industriais em malha fechada, cujos resíduos servem como insumos, eliminando a noção de subprodutos indesejáveis.
Biomimética (Janine Benyus, 2003)	Utiliza a natureza como modelo para criação de projetos e processos para a solução de problemas humanos
Capitalismo natural (Amory Lovins, 2008)	Estuda o valor monetário que pode ser obtido dos ecossistemas, controlando os estoques finitos, equilibrando o fluxo de recursos renováveis e otimizando reservas.
Economia Azul (Günter Pauli, 2010).	É um movimento open source iniciado por Günter Pauli e entregue ao Clube de Roma na forma de manifesto. Objetiva utilizar os recursos disponíveis em cascata e o desperdício de um produto torna-se a insumo para criar um novo fluxo de caixa.

Fonte: Tavares (2018) apud Ellen Macarthur Foundation (2012).

Nos últimos anos, a economia circular vem ganhando destaque nas agendas políticas ao redor do mundo, como é o caso da União Europeia, com o Pacote de Economia Circular Europeia (COMISSÃO EUROPEIA, 2019), e da China, por meio da Lei Chinesa de Promoção da Economia Circular 11 (LIEDER; RASHID, 2016).

As discussões sobre Economia Circular no Brasil avançam mais lentamente. Nos últimos anos, o Brasil começou a participar de alguns programas para fomentar a parceria público-privada com objetivo de estimular a circularidade da cadeia produtiva de diversos setores, como por exemplo a mineração, construção e metalurgia (BORSCHIVER; TAVARES, 2019).

2.2. Princípios e elementos base da Economia circular

Segundo Ellen MacArthur Foundation (2012), a Economia Circular é fundamentada em três princípios básicos, visando à integração do tripé da sustentabilidade, ou seja, o desenvolvimento econômico, a proteção ambiental e a responsabilidade social:

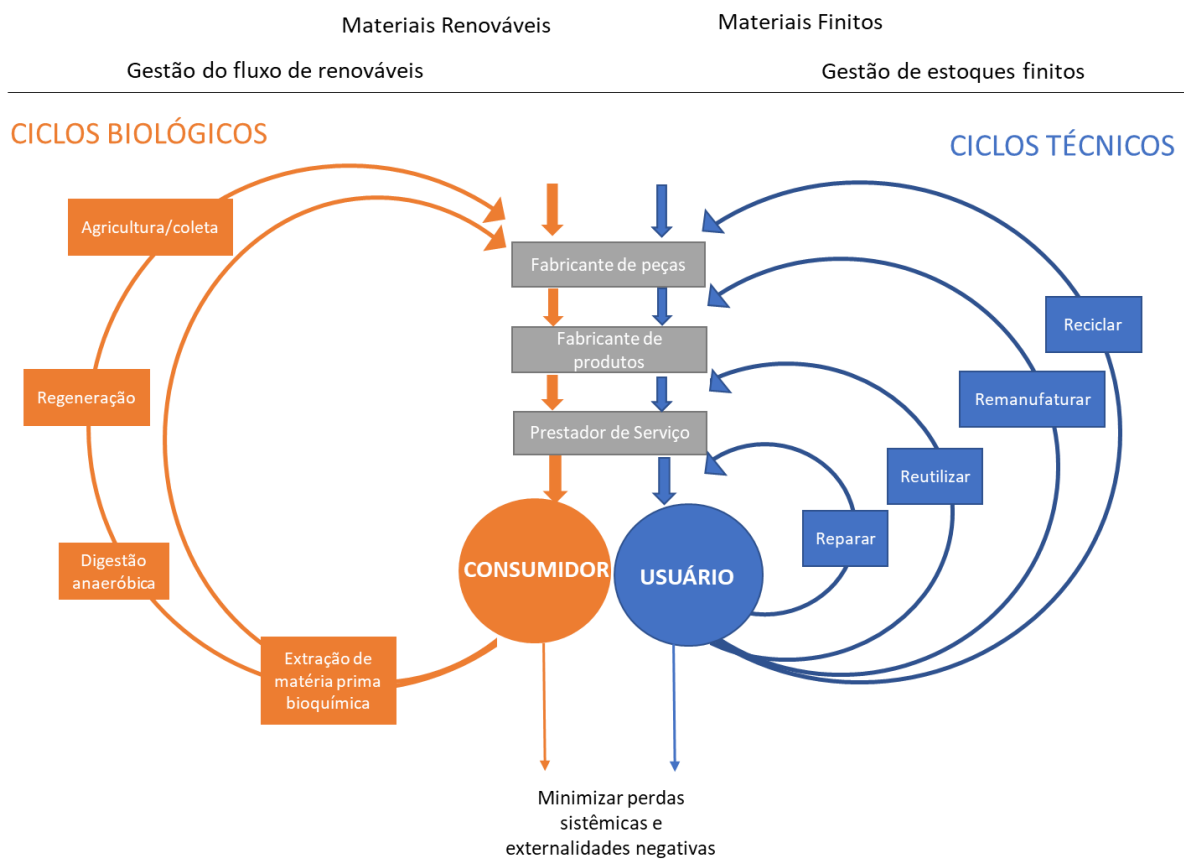
- (i) Preservar e melhorar o capital natural através do controle de estoques finitos e do equilíbrio dos fluxos de recursos renováveis. Para isso, deve-se reduzir a utilização de recursos naturais e aprimorar o uso dos recursos renováveis.
- (ii) Otimizar o desempenho dos recursos para maximizar o valor e utilidade dos produtos, componentes e materiais. Em um ciclo econômico fechado, a produção e o consumo são auto sustentáveis e, portanto, os produtos devem ser projetados para que o seu ciclo de vida seja prolongado e para que não exista desperdícios: no final do ciclo, os bens são reparados e reutilizados em vez de descartados ou se tornam matéria prima de outro produto.
- (iii) Estimular a efetividade do sistema revelando e excluindo suas propriedades negativas desde o princípio. Através de uma gestão dos recursos adequada, pode-se reduzir os danos do uso dos recursos naturais, os riscos de poluição ambiental e a liberação de substâncias tóxicas além de intensificar ações para manter o círculo contínuo.

O modelo de Economia Circular adotado pela Ellen MacArthur Foundation (2012) faz uma distinção entre ciclos técnicos e biológicos. Nos ciclos biológicos,

elementos de base biológica, que se caracterizam por serem biodegradáveis e não tóxicos, são consumidos e reintegrados à biosfera através de processos de compostagem e decomposição. Nos ciclos técnicos, os produtos, materiais e componentes são restaurados e recuperados por meio de estratégias como reutilização, reparo, remanufatura ou (como última alternativa) reciclagem.

No diagrama apresentado na Figura 2.1 é realizada uma distinção entre duas categorias principais, “nutrientes biológicos” e “nutrientes técnicos”, sendo feita para diferenciar os materiais que são capazes de entrar novamente no meio ambiente e aqueles que permanecem no ciclo biológico (LIEDER; RASHID, 2016)

Figura 2.1 Diagrama da economia circular



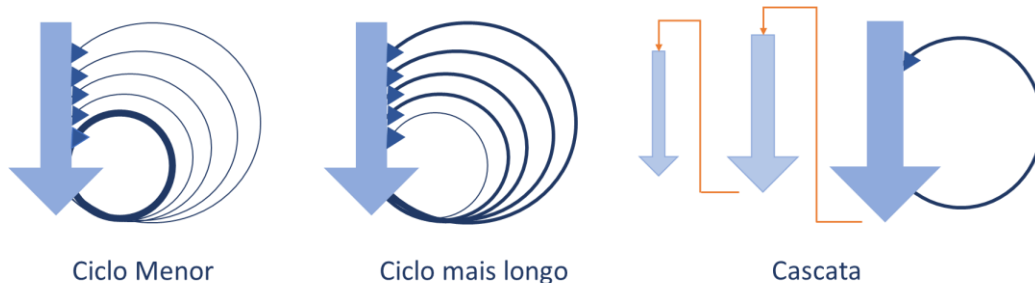
Fonte: Adaptado de Ellen MacArthur Foundation (2015).

É importante ressaltar que a Figura 2.1 ilustra que os loops menores (mais perto do usuário) são responsáveis por gerar um menor impacto ambiental quando comparado com os ciclos maiores ou em cascada - por exemplo, a reutilização ou

remanufatura de um telefone móvel em comparação com a reciclagem de um telefone móvel (GIURCO, D. et al., 2014)

O Relatório da Ellen MacArthur Foundation identifica quatro ciclos de produtos responsáveis pela de criação de valor em uma economia circular que estão esquematizados na Figura 2.1.

Figura 2.2. Ciclos dos produtos



Fonte: Adaptado de Ellen MacArthur Foundation (2015).

O “ciclo menor” tem como objetivo maximizar a reutilização de produtos e componentes antes de que esses materiais sejam enviados para a reciclagem. Através da remanufatura e do reuso é possível minimizar o uso de materiais virgens, de energia e de trabalho e capital investidos na produção (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2015).

No caso do “ciclo mais longo”, o objetivo é maximizar o número de vezes consecutivas que um produto pode passar por processo de reparo, remanufatura ou reuso. Dessa forma, a vida útil do produto é estendida e cada ciclo adicional ajuda a reduzir custos com matéria prima, energia e mão de obra (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2015).

Outra possibilidade é fazer uso do “ciclo em cascata” no qual um produto ou componente é redistribuído e reutilizado na cadeia de produção de outro produto ou com uma finalidade diferente da qual foi projeto inicialmente. Dessa forma, também é possível substituir o uso de matéria prima virgens ou de combustível fóssil (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2015).

O último ciclo, chamado de “ciclo dos insumos puros”, aborda o conceito de projetar produtos e componentes que sejam mais fáceis de separar em elementos consumíveis e eliminar os componentes tóxicos nesses materiais.

Assim, a eficiência da coleta, redistribuição e reciclagem de materiais é maximizada, ao mesmo tempo que a qualidade dos produtos permanece inalterada (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2015)

Por fim, outro ponto destacado por Giurco et al. (2014), que deve ser considerado, refere-se a sistemas projetados com materiais complexos que também são complexos para reciclar, versus sistemas mais simples que são mais simples de reciclar. Também é importante mencionar que sempre haverá perdas em um sistema de reciclagem e conceitos como “Fechando o *loop*”, “Economia Circular” e “*Cradle-to-Cradle*” representam condições ideais inatingíveis, mas trazem o pensamento sistêmico para as discussões de eficiência material. Dessa forma, a economia circular também oferece oportunidades para novos modelos de negócios (por exemplo, *leasing*, em vez de venda).

2.3. Ecologia industrial

A Ecologia Industrial (EI) considera o processo industrial e seu ambiente como um ecossistema comum, que contém fluxo de materiais, energia e informação, mas que também funciona como uma reserva de recursos e provê serviços da biosfera. Sendo assim, a EI fortalece o argumento de que os impactos ambientais devem ser estudados como parte do processo produtivo (GHISELLINI et al., 2016).

Segundo Ellen MacArthur Foundation “Ecologia industrial é o estudo dos fluxos de materiais e energia nos sistemas industriais” e tem como objetivo conectar diferentes agentes industriais e criar processos de ciclo fechado. Dessa forma, é possível eliminar a noção de subproduto indesejável pois os resíduos são vistos como insumos. De modo sistêmico, a Ecologia Industrial busca cumprir as restrições ecológicas locais, analisar o impacto do seu processo desde o princípio, e procura moldá-los para que funcionem o mais próximo possível dos sistemas vivos.

A publicação do artigo “*Strategies for Manufacturing*” dos autores Frosch e Gallopoulos (1989) inspiraram o início das pesquisas sobre o tema Ecologia Industrial (EI) que foi classificada como o fluxo de matéria e energia nas indústrias e cadeias de suprimentos. Os autores abordam uma visão da indústria como um ecossistema biológico e apresentaram o conceito de que os resíduos e subprodutos

gerados em um processo podem ser destinados para outro na forma de matéria prima (CHERTOW et al., 2000; TREVISAN et al., 2016).

Uma definição de Ecologia Industrial foi proposta por White (1994) como sendo o estudo dos fluxos de materiais e energia nas atividades industriais e do consumo, seus efeitos sobre o meio ambiente e influências econômicas, políticas, regulatórias e sociais sobre o uso e transformação de recursos (TREVISAN et al., 2016).

A ecologia industrial atua em três diferentes níveis conforme é apresentado na Figura 2.3. O chamado nível micro ou empresarial refere-se às atividades que a organização pode desenvolver internamente para diminuir os impactos dos seus processos, como atividades voltadas à prevenção da poluição, eco-design e contabilidade verde. O nível interempresarial (ou nível meso) inclui ações envolvendo relacionamentos entre várias organizações, como Simbiose Industrial, parques ecológicos industriais (IEP) e análise do ciclo de vida do produto. Por fim, o nível regional ou global (macro) apresenta uma grande integração entre agentes públicos e privados e é capaz de atingir um maior raio de abrangência. Isso acontece por meio das análises do fluxo de materiais e energia, políticas e planos de desenvolvimento (CHERTOW et al., 2000).

Figura 2.3. Níveis da Ecologia Industrial.



Fonte: Adaptado de Chertow (2000)

2.4. Simbiose Industrial

A simbiose industrial ocorre por meio da cooperação entre centros industriais que visam a troca de resíduos e insumos. Assim, é estimulada à formação de parques industriais, que passam a abranger não somente o setor industrial, mas também a integrar o setor público e privado, a comunidade e outros stakeholders. Dessa forma é possível otimizar o processo como um todo, desde o uso de energia, água, rejeitos e outros recursos das empresas que cooperam entre si (LOURENÇO, CHIARAMONTI, 2014; SANTOS, 2013).

Segundo Chertow et al. (2000), o conceito de simbiose industrial parte da mesma definição da relação simbiótica da natureza, na qual pelo menos duas espécies não relacionadas trocam materiais, energia ou informações para que todas as espécies sejam beneficiadas. Da mesma forma, na simbiose industrial, as organizações buscam colaborar entre si para que sejam mutuamente beneficiadas, alcançando resultados coletivos melhores do que os resultados individuais que seriam alcançados agindo sozinho.

Os Parques Ecológicos Industriais (PEI) permitem que diferentes empresas sejam organizadas visando o melhor aproveitamento de recursos, energia, água e intercâmbio de rejeitos. Essas empresas podem estar dentro da mesma área física, nos chamados PEI colocalizados (clusters industriais), ou em PEI virtuais, quando a integração abrange uma área muito maior e com maior diversidade de atores envolvidos (LOURENÇO; CHIARAMONTI, 2014).

Chertow et al. (2000) classificou em 5 tipos os Parque Ecológicos Industriais de acordo com o tipo de troca de materiais e a localização das empresas conforme é apresentado no Quadro 2.2.

Por fim, outro conceito importante de definir, é a reciclagem industrial, que consiste em reintegrar partes de subprodutos ou resíduos gerados no processo de produção. Dessa forma, a reciclagem e a simbiose na indústria fecham o ciclo em materiais e fluxos de energia durante a fabricação, conforme é visto na Figura 2.4 e na Figura 2.5. O principal objetivo em ambos os casos é otimizar o uso de recursos, fechar loops de materiais e minimizar as emissões, reduzindo assim e possivelmente mesmo eliminando a dependência de não renováveis recursos

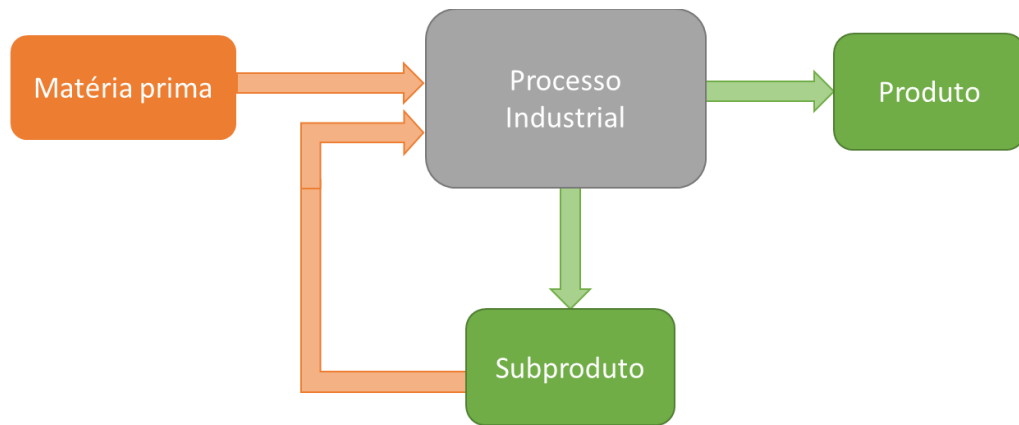
energéticos. Isso é possível focando em redes industriais locais e regionais (FERTILIZERS EUROPE, 2017).

Quadro 2.2. Classificação dos tipos de Parques Ecológicos Industriais

Tipos	Definição
1- Troca externa de resíduos	As trocas do tipo 1 são baseadas na troca de resíduos entre empresas por meio de empresas terceiras que fazem a coleta, separação e venda desse material. Esse tipo de interação é a mais distante da definição de simbiose industrial.
2- Troca interna de resíduos	Refere-se a troca de materiais e resíduos dentro da mesma indústria ou entre indústrias da mesma organização.
3- Industrias localizadas em um Parque Ecológico Industrial definido	As diversas empresas que cooperam entre si estão localizadas em um mesmo PEI e fazem a troca de resíduos e otimização do uso de água, energia e materiais. Também ocorre o compartilhamento de informações e serviços.
4- Industrias não colocalizadas em um mesmo Parque Ecológico Industrial	Este tipo de troca toma como ponto de partida empresas que já estão localizadas dispersas em uma mesma região geográfica, porém não pertencem a um mesmo PEI. Esse arranjo permite que empresas próximas possam aproveitar o material gerado, água e energia.
5- Parque Ecológico Industrial virtual	Esse tipo de modelo virtual é adotado quando os custos para mudança da localização das plantas industriais se tornam muito elevado. Dessa forma, é realizado a troca de resíduos ocorre entre diferentes regiões, porém, nesse modelo não é possível a troca ou otimização do uso de energia, água e outros recursos entre as empresas.

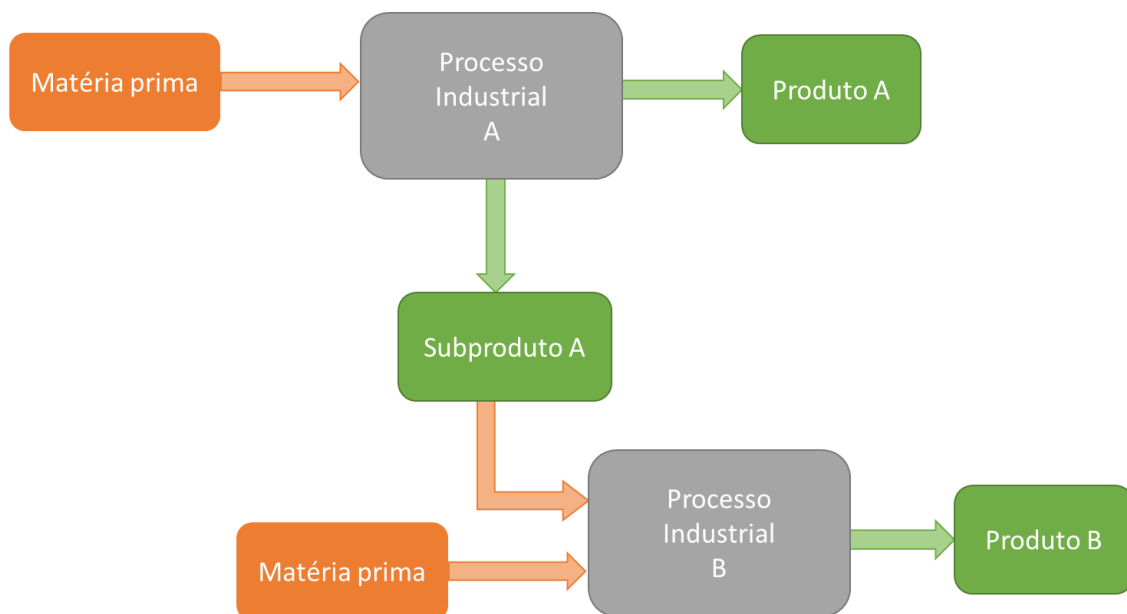
Fonte: Adaptado de Chertow et al., (2000)

Figura 2.4. Fluxograma simplificado da Reciclagem Industrial.



Fonte: Adaptado de Ferertilizers Europe (2017).

Figura 2.5. Fluxograma simplificado da Simbiose Industrial



Fonte: Adaptado de Ferertilizers Europe (2017).

Chertow et al., 2008, classificou em três principais tipos as transações simbióticas que podem ocorrer, sendo:

- (i) Utilização de resíduos como matérias-primas de outros processos (trocas de subprodutos);

- (ii) Compartilhamento ou acesso a serviços (como energia ou tratamento de resíduos) e
- (iii) Cooperação em questões de interesse comum, como planejamento de emergência, treinamento ou planejamento de sustentabilidade.

2.5. Utilização de matéria prima secundária

De acordo com Husgafvel et al. (2016), a utilização de resíduo industrial como matéria prima para outra indústria, como produto de simbiose, pode ter um papel no aumento da sustentabilidade e do desempenho ambiental da indústria de processo moderna. Os fluxos de resíduos industriais precisam ser vistos como produtos que tenha valor intrínseco, que provavelmente não serão descartados e não causam riscos à saúde humana e ambiental. Dessa forma, é possível reduzir a utilização de recursos naturais e a quantidade de resíduos gerados, bem como promover a reciclagem e a reutilização dos fluxos de materiais.

3 ESTUDO DE CASO

O estudo de caso possui como objetivo desenvolver o tema da pesquisa, por meio de uma análise da indústria de fertilizantes e da síntese da amônia, apresentando o processo convencional adotado pelas indústrias e os principais impactos ambientais gerados. Em seguida, serão apresentados dois processos alternativos para produção da amônia que oferecem oportunidades de acelerar a transição para o modelo de Economia Circular da indústria de fertilizantes.

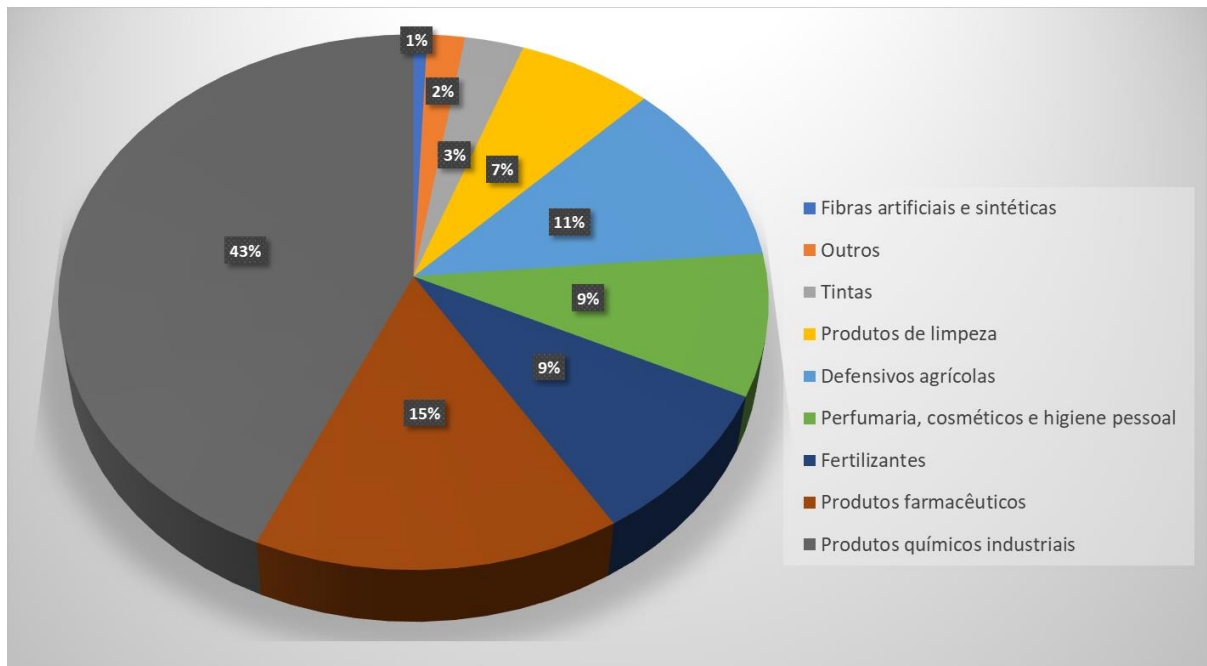
3.1. Indústria de fertilizantes

Os fertilizantes são usados no mundo todo e são essenciais para apoiar a produção agrícola sustentável, para aumentar o rendimento das colheitas e produção global de alimentos, garantindo a segurança alimentar mundial. Quando aplicados usando práticas de gestão corretas, os fertilizantes minerais podem cumprir sua função primária de fornecer às plantas nutrientes com mais eficiência, minimizando os efeitos negativos do uso excessivo, insuficiente ou incorreto (IFA, 2019).

Segundo a ABIQUIM, a indústria química brasileira faturou no ano de 2020 valores estimados de R\$ 101,7 bilhões de reais, conforme é apresentado na Figura 3.1. O segmento de fertilizantes representa cerca de 9% desse total, com faturamento de R\$ 9,3 bi.

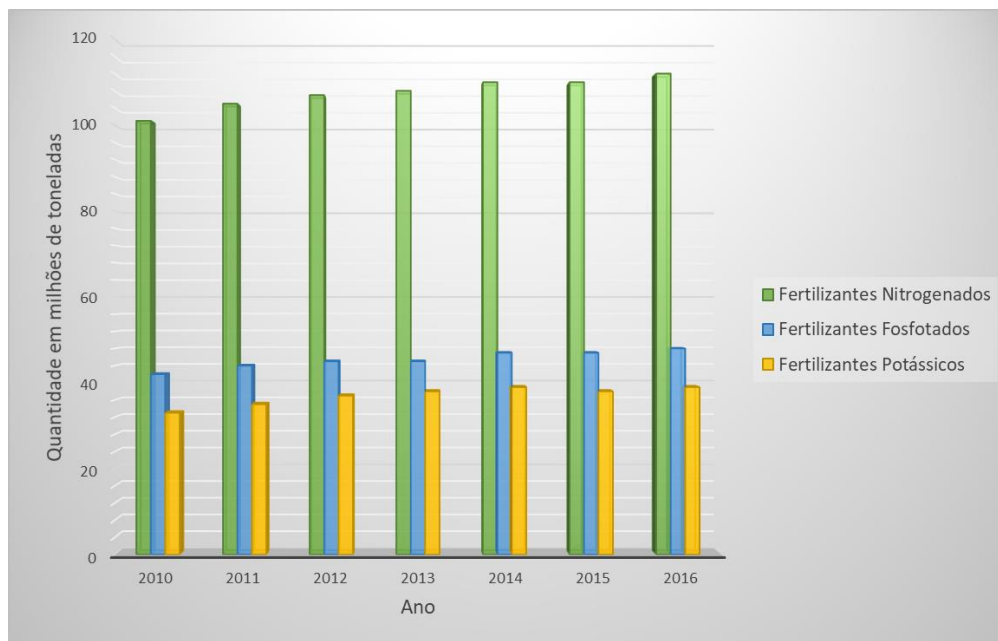
Para a indústria de fertilizantes, o grupo de maior relevância é formado pelos macronutrientes primários nitrogênio, fósforo e potássio (NPK). O nitrogênio é a base para fabricação de fertilizantes nitrogenados, sendo convertido em amônia por meio do processo de síntese de Haber Bosch (HB) e, portanto, é visto como um nutriente ilimitado. A amônia pode ser aplicada diretamente como fertilizante ou utilizada para produzir nitratos. (TRAGE, 2019). O consumo mundial de fertilizantes NPK entre 2010 e 2016 é mostrado na Figura 3.2 que torna evidente a alta demanda dos fertilizantes nitrogenados nos últimos anos.

Figura 3.1. Faturamento da indústria química brasileira por segmentos em 2020



Fonte: Adaptado de ABIQUIM (2020)

Figura 3.2. Consumo de Fertilizantes NPK no mundo



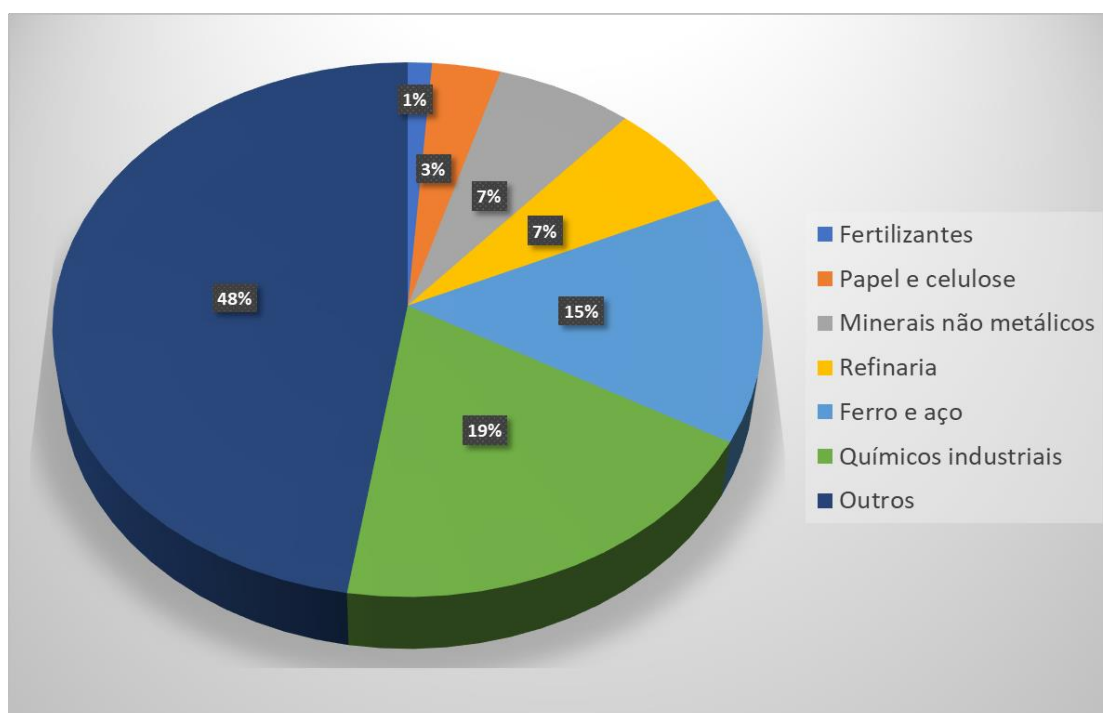
Fonte: Adaptado de Trage (2019).

3.2. Amônia

3.2.1. Contexto e aspectos da produção de amônia

De acordo com a *Internacional Fertilizer Association* (IFA), a amônia é produzida usando o processo de síntese de nitrogênio de Haber-Bosch, que é considerado uma das mais importantes invenções do século 20, sendo que cerca de 97% dos fertilizantes produzidos atualmente são derivados da amônia sintetizada, cuja produção corresponde a 90% da energia consumida pela indústria de fertilizantes e aproximadamente 1,2% do consumo global de energia (IFA, 2014, 2019).

Figura 3.3. Consumo de energia da indústria mundial por setor



Fonte: Adaptado de IFA (2014) apud EIA (2010)

Atualmente a principal aplicação da amônia é como matéria-prima para produção de fertilizantes nitrogenados, utilizados na produção de alimentos para cerca de metade da população mundial. Além disso, a amônia é usada como refrigerante industrial e em diversas aplicações nas indústrias de processamento de alimentos, farmacêutica, têxtil e de explosivos (THE ROYAL SOCIETY, 2020).

À temperatura ambiente e pressão atmosférica, a amônia é um gás incolor e de odor forte e pungente. Para ser armazenada na forma líquida, a amônia requer liquefação por compressão a 10 bar ou resfriamento a -33 °C (THE ROYAL SOCIETY, 2020). A amônia possui alta densidade de energia volumétrica quando comparada ao hidrogênio líquido, sendo possível armazenar a mesma quantidade de energia ocupando somente cerca de 60% do volume que seria necessário para armazenar hidrogênio líquido. Devido a essas características, a amônia tem sido apontada como um promissor vetor de energia e de armazenamento com zero emissão de carbono (LIU, ELGOWAINY, WANG, 2020).

A produção global de amônia é cerca de 200 Mt/ano, sendo que 95% do hidrogênio usado como matéria prima é derivado de combustíveis fósseis. Dessa forma, a indústria é responsável por 420 Mt/ano de carbono emissões de CO₂, que representa 1,3% das emissões globais (NAYAK-LUKE, BAÑARES-ALCANTARA, WILKINSON, 2018).

A projeção de crescimento da capacidade de produção de amônia nos próximos anos é bastante uniforme em todo o mundo, com exceção da Ásia-Pacífico, que responderá por metade do crescimento da produção até 2025 (IEA, 2020).

Em 2019, a IFA em parceria com a “*International Energy Agency*” (IEA) e o Banco Europeu para Reconstrução e Desenvolvimento (BERD) concordaram em desenvolver um Roteiro Global de Tecnologia para o Setor de Fertilizantes de Nitrogênio com o objetivo de estimular o maior uso de energia sustentável e uma produção com menor pegada de carbono para 2050 (IFA, 2020).

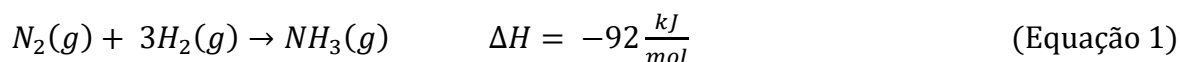
É fundamental garantir a eficiência energética na produção de amônia, devido ao seu impacto significativo na maior parte do custo de produção e sobre a redução das emissões de dióxido de carbono do setor (IFA, 2014). Para descarbonizar a indústria da amônia, caminhos alternativos para a síntese da amônia a partir de recursos renováveis e subprodutos industriais se tornaram de grande interesse (LIU, ELGOWAINY, WANG, 2020).

A amônia pode ser dividida em três categorias de acordo com o modo que é produzida e a quantidade de carbono que emite durante sua produção, sendo:

- (I) Amônia marrom: é amônia sintetizada pelo processo convencional que utiliza combustíveis fósseis como fonte de energia e matéria prima para obter o hidrogênio que será alimentado e combinado com nitrogênio através do processo HB (SMITH *et al.*, 2020).
- (II) Amônia azul: é considerado como uma amônia de baixa emissão de carbono, sendo produzida de forma similar a amônia marrom, porém são aplicadas tecnologias e técnicas de captura de carbono durante a produção (THE ROYAL SOCIETY, 2020).
- (III) Amônia verde: a amônia produzida com zero emissão de carbono, utilizando energia renovável, água e ar (THE ROYAL SOCIETY, 2020).

3.2.2. Processo convencional de produção da amônia

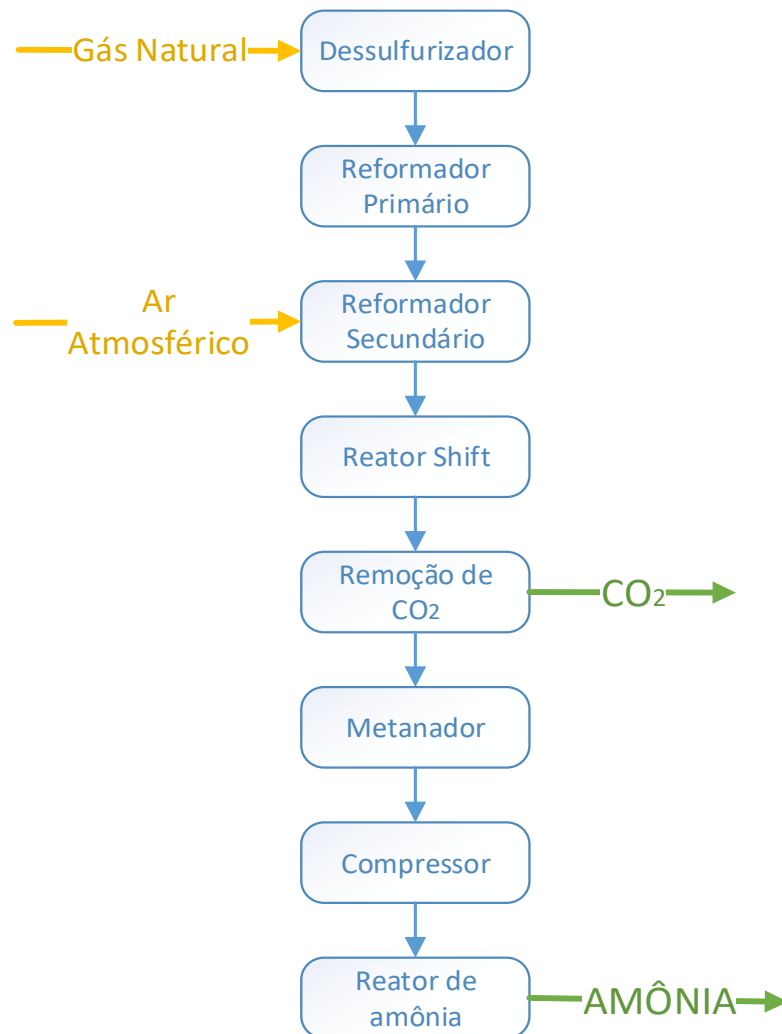
O processo Haber Bosch sintetiza amônia a partir dos seus elementos constituintes, hidrogênio e nitrogênio, seguindo a reação expressa na equação 1 (LAN, IRVINE, TAO, 2012).



O processo convencional de produção da amônia demanda uma grande quantidade de energia para obter o hidrogênio, que pode ser feito através do processo de reforma a vapor do metano (SMR) que utiliza gás natural como matéria-prima ou do processo de gaseificação do carvão (FERTILIZERS EUROPE, 2020).

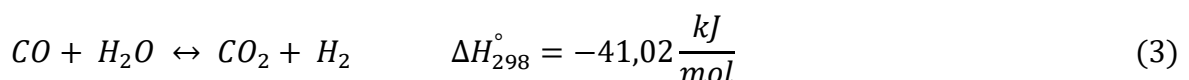
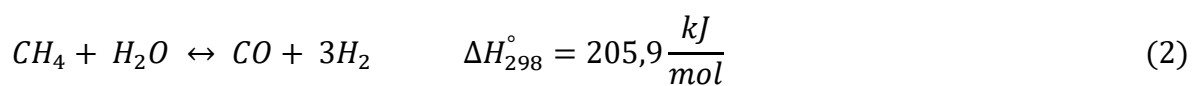
Atualmente, cerca de 72% da produção de amônia é feita através da reforma a vapor do gás natural, seguido pela gaseificação de carvão que representa 22% da produção mundial e em menores porcentagens temos o óleo combustível com 4%, 1% da nafta e 1% de outros (BICER *et al.*, 2016). A Figura 3.4 apresenta um fluxograma simplificado do processo convencional de síntese da amônia baseado na reforma a vapor do metano.

Figura 3.4. Fluxograma simplificado da síntese de amônia através do processo de reforma do metano



Fonte: Adaptado de Carvalho (2016)

Inicialmente, a corrente de gás natural passa por um processo de dessulfurização para a remoção de composto de enxofre. Em seguida, essa corrente é misturada com vapor e é enviada ao reformador primário onde irá atingir uma temperatura entre 500 – 600°C e reagir produzindo H₂, na presença de um catalisador de Níquel, seguindo as reações (2) e (3). (TAVARES *et al.*, 2013, CARVALHO, 2016).



A corrente deixa o reformador primário, uma mistura de gases CH_4 que não reagiu, CO , CO_2 , H_2 e H_2O , é então direcionada para o reformador secundário, etapa na qual é adicionada uma corrente de ar atmosférico ao processo com o objetivo de suprir o oxigênio necessário para a reação de combustão, fornecendo energia para aumentar a conversão da reforma do metano, além de alimentar o nitrogênio necessário para a síntese da amônia (TAVARES *et al.*, 2013, CARVALHO, 2016).

Após a reforma secundária, a corrente de processo ainda possui um considerável teor de CO é enviada para o reator shift ou de deslocamento de CO , onde CO será convertido em CO_2 com o objetivo de aumentar a conversão global de H_2 . Nessa etapa podem ser adotadas diferentes tecnologias, como por exemplo a combinação de um reator shift de alta temperatura (HTS), que opera em temperaturas entre $350 - 400^\circ\text{C}$ seguido de um reator shift de baixa temperatura (LTS), que opera em temperaturas de $200 - 300^\circ\text{C}$ (LIMA, 2011).

Na próxima etapa é feita a purificação do H_2 , sendo realizada a remoção do CO_2 por um processo de absorção seguido de adsorção. A corrente é então direcionada ao metanador para remoção dos traços de CO e CO_2 que restam na corrente (TAVARES *et al.*, 2013, CARVALHO, 2016).

O H_2 purificado será enviado para uma série de compressores com resfriadores entre estágios para atingir uma faixa de pressão entre $100 - 250\text{bar}$. O gás de síntese segue para o reator onde acontecerá a síntese da amônia, uma reação altamente exotérmica, numa faixa de temperatura entre $350 - 550^\circ\text{C}$. A corrente que deixa o reator é resfriada e amônia produzida é condensada. Devido a conversão da reação de síntese da amônia (cerca de $20 - 30\%$ por passe) é necessário um reciclo para que os componentes que não reagiram possam voltar ao processo (TAVARES *et al.*, 2013, CARVALHO, 2016).

3.3. Trabalho proposto

A partir das informações citadas anteriormente acerca da síntese da amônia através do processo de Haber Bosch, é possível concluir que grande parte da emissão de CO₂ e do alto consumo energético na produção industrial da amônia estão principalmente relacionados com a forma que o hidrogênio é obtido.

Para a promoção da economia circular (EC) na cadeia de produção da amônia, é preciso analisar todos os aspectos do processo, desde a fonte de energia utilizada, as matérias primas e resíduos gerados no decorrer do processo.

Com esse objetivo, serão apresentadas duas novas tecnologias alternativas que podem ser aplicadas no processo de produção da amônia e são capazes de tornar o processo mais verde e reduzir aspectos negativos do processo convencional, sendo elas:

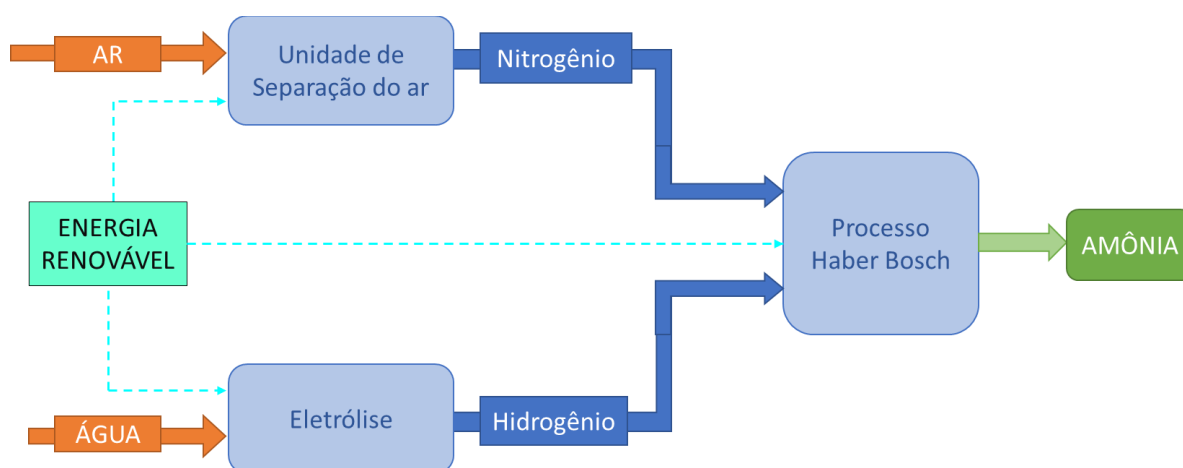
- (i) Produção de amônia verde a partir do processo de eletrólise da água;
- (ii) Produção integrada de ureia e amônia com uso do processo de looping químico.

Por fim, os principais aspectos e vantagens de cada um desses processos serão analisados sob o ponto de vista dos princípios e elementos base da Economia Circular.

3.4. Produção de “Amônia Verde”

Diferente do processo utilizado industrialmente para a produção de amônia, que produz hidrogênio através da reforma a vapor do gás natural (SMR), a produção amônia verde utiliza energia limpa (renovável) na produção e obtenção das matérias primas, sendo o hidrogênio produzido a partir da eletrólise da água e nitrogênio é obtido por meio de uma unidade de separação de ar (ASU) (CHEHADE, DINCER, 2021), conforme é esquematizado na Figura 3.5.

Figura 3.5. Fluxograma do processo de produção de amônia verde



Fonte: The Royal Society (2020)

Devido à crescente necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa, bem como o aumento da produção agrícola e consequentemente no uso de fertilizantes, é esperado um grande aumento no mercado de amônia verde nos próximos anos, sendo que em 2019 já movimentava valores de 17 milhões de dólares (MARKETS AND MARKETS, 2020)

A produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água é classificada em dois tipos: eletrólise de alta temperatura e eletrólise de baixa temperatura (CHEHADE, DINCER, 2021). No caso da eletrólise de baixa temperatura, há duas tecnologias que já estão disponíveis, que são a Eletrolise Alcalina (AE), realizada numa faixa de temperatura entre 80 – 90°C em um eletrólito líquido, e a Eletrólise de Membrana de Troca de Próton (PEM), realizada com eletrólito sólido e temperatura entre 40 - 50°C. Para a eletrólise de alta temperatura, está sendo desenvolvida uma tecnologia de eletrólise de óxido sólido (SOE), realizada em células de óxido sólido (SOEC) que operam em alta temperatura (700 - 900 C). Basicamente, o SOEC é um dispositivo eletroquímico capaz de converter energia elétrica em energia química que será armazenada como um combustível e opera de modo reverso que uma célula de combustível de óxido sólido (FERRERO, LANZINI, SANTARELLI, LEONE, 2013).

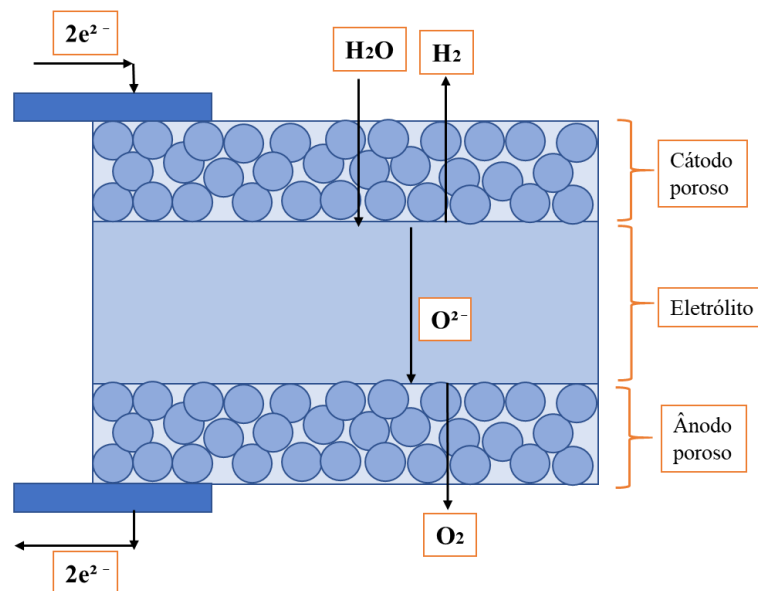
A eletrólise de óxido sólido (SOE) se torna mais vantajosa pois é capaz de produzir hidrogênio com uma taxa de reação química mais elevada e com uma menor necessidade de energia elétrica do que quando comparado com os outros

elétrons são transferidos por meio dos condutores externos. Tanto as reações eletroquímicas, o tipo de íons conduzidos pelo eletrólito, materiais utilizados e temperatura de operação dependem da tecnologia de eletrólise específica que é empregada (FERRERO *et al.*, 2013).



Dessa forma, vapor é alimentado pelo cátodo poroso e energia é aplicada para que as moléculas de água sejam dissociadas, produzindo íons oxigênio e H_2 . Os íons oxigênio são transportados pelo eletrólito até o ânodo, onde acontecerá a oxidação, produzindo O_2 . O esquema do processo é apresentado na Figura 3.7 (NI *et al.*, 2008).

Figura 3.7. Esquema da produção de hidrogênio com SOEC



Fonte: Adaptado de Ni *et al.*, (2008).

O nitrogênio verde é obtido em escala industrial pelo uso de energia renovável (solar ou eólica) na operação da unidade de separação do ar (ASU) através do processo PSA (“*Pressure Swing Adsorption*”) (AL-ABOOSI *et al.*, 2021).

As correntes de hidrogênio e nitrogênio são direcionadas para o processo de síntese de amônia de HB, que conta com dois estágios de separação de amônia (antes e depois de cada passagem do reator) e corrente de reciclo no reator, que

opera em loop, para aumentar a conversão global da síntese. O reator opera em condições de alta pressão e temperatura (550bar e 650°C), sendo possível recuperar parte do calor gerado para utilizar para a produção do hidrogênio a partir do SOEC, aumentando a eficiência energética do sistema (CINTI, *et al.*, 2017).

3.5. Produção integrada de amônia e ureia com uso do processo de looping químico

A ureia (NH_2CONH_2) é produzida industrialmente por meio da reação de amônia e dióxido de carbono, em condições que variam dependendo do processo e tecnologia adotados, entre eles KM-CDR, Snamprogetti e processo de Stamicarbon. Na maior parte das plantas de síntese de ureia, a reação de síntese acontece na fase líquida, a pressões de 13 a 25 Mpa e com temperaturas entre 170 e 200 °C (ISLA, IRAZOQUI, GENOUD, 1993).

Uma planta integrada para a produção de amônia e ureia é vantajosa pois a amônia e CO_2 são as matérias primas necessárias para produzir ureia. O processo convencional de síntese de amônia, é realizada a reforma do metano para gerar o gás de síntese, e durante a purificação deste gás, há geração de CO_2 . Para aumentar a eficiência da produção, o CO_2 gerado é direcionado para ser utilizado na planta de fabricação de ureia (ARAUJO, 2016).

A redução das emissões de CO_2 gerado em grandes indústrias pode ser alcançada através do uso de tecnologias de captura e armazenamento de CO_2 (CCS). Atualmente são utilizadas tecnologia de absorção ou adsorção para separar H_2 e CO_2 do gás de síntese gerado durante o processo de reforma do metano (SMR). Durante esse processo é gerado uma grande quantidade de CO_2 misturado com N_2 , o que torna alto os custos para a captura do CO_2 (ADANEZ *et al.*, 2012).

Um novo processo alternativo para converter de forma eficiente o metano em H_2 e que também possibilita a captura de CO_2 é chamado de processo de looping químico (CLC) (ANTZARA *et al.*, 2015; CHIESA *et al.*, 2008; EDRISI, 2013; EDRISI *et al.*, 2014a, 2014b)

O processo de looping químico (CLC), inicialmente proposto por Richter e Knoche em 1983, divide a combustão em reações intermediárias de oxidação e redução que são realizadas em reatores distintos, nos quais ocorre a circulação de um óxido metálico apropriado, que atua como transportador de oxigênio (CHAGAS 2020 apud STEENEVELDT; BERGER; TORP, 2006; IPCC, 2005). E Lyon e Cole (2000) propuseram o uso CLC, como um conceito interessante para a geração auto térmica de H₂ por meio de processos de reforma (ANTZARA *et al.*, 2015).

A principal vantagem em realizar a combustão em mais de um reator é pelo fato de que os produtos da combustão de CO₂ e H₂O não são diluídos com nitrogênio. Dessa forma, utilizando as mesmas etapas de reação da reforma a vapor do metano, é possível obter quase CO₂ puro somente condensando a água, sem gastar nenhuma energia extra necessária para a separação (LUO *et al.*, 2018).

Para a produção de hidrogênio, a regeneração do transportador de oxigênio pode ser feita usando ar e, nesse caso, o processo de looping químico passa a ser categorizado como Processo de Reforma de Looping Químico (CLR), onde os produtos primários dos sistemas de recirculação química são H₂ e CO, ou como Reforma integrada ao processo de Combustão de Looping Químico (SR-CLC), onde CLC é usado para obter energia (ADANEZ *et al.*, 2012).

Devido a produção de três fluxos puros de H₂, N₂ e CO₂, o processo de looping químico é uma tecnologia intermediária atraente para fornecer a matéria-prima do ciclo de síntese da amônia e de ureia (EDRISI *et al.*, 2015).

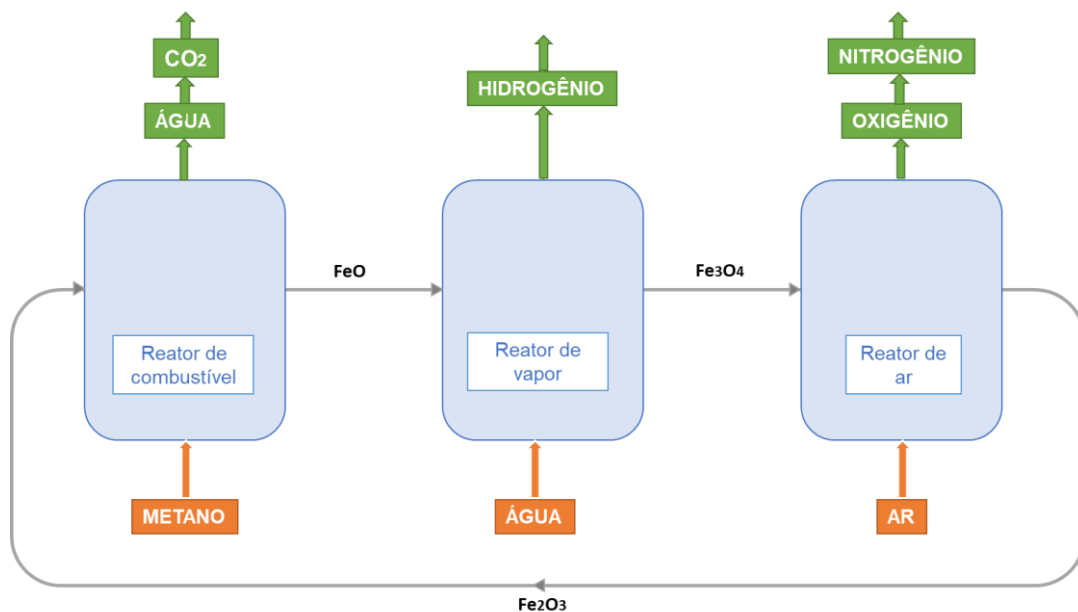
É fundamental durante o desenvolvimento do processo de looping químico a seleção de um transportador de oxigênio adequado, que deve possuir alta resistência ao atrito para minimizar perdas de sólidos, reatividade suficiente ao longo dos ciclos, ser capaz de fazer a conversão completa do combustível para CO e H₂; deposição de carbono insignificante na superfície do sólido e boas propriedades de fluidização (sem presença de aglomeração). Transportadores de oxigênio à base de Fe-, Ni, Cu- e Mn suportados em diferentes materiais inertes vem sendo estudados para a utilização no processo CLR (ADANEZ *et al.*, 2012).

Dentre esses materiais, o Fe₂O₃ alcança a maior eficiência na conversão do gás combustível (metano) em CO₂ e água e também apresenta a maior taxa de

reatividade como um agente oxidante ou redutor, sendo considerado uma boa escolha para transportador de oxigênio (EDRISI et al., 2014b).

Um processo de *looping* químico, pode ser realizado em três reatores alimentados com metano, água e ar. O ciclo usa ferro como um transportador em uma série de reações de oxidação e redução para produzir dióxido de carbono, água, hidrogênio e nitrogênio. O ferro não é consumido e permanece no *looping* químico (THE ROYAL SOCIETY, 2008) O esquema do *looping* químico é apresentado na Figura 3.8.

Figura 3.8. *Looping* químico com três reatores e transportadores de oxigênio de ferro.

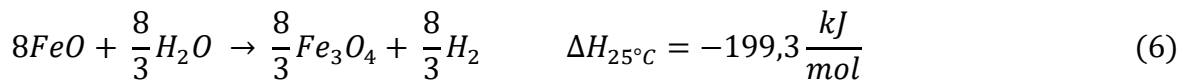


Fonte: Adaptado de The Royal Society (2008)

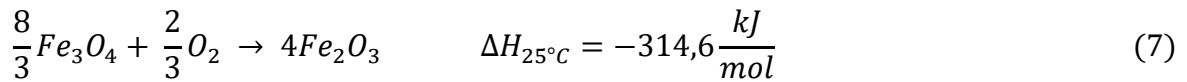
No primeiro reator, chamado de reator de combustível, irá ocorrer primeira reação (equação 5), que é endotérmica e faz a conversão do CH₄ nos produtos de combustão CO₂ e água.



No reator de vapor é realizada a segunda reação (equação 6), uma reação exotérmica na qual vapor alimentado reage com o oxigênio reduzido das partículas transportadoras (FeO) produzindo hidrogênio.

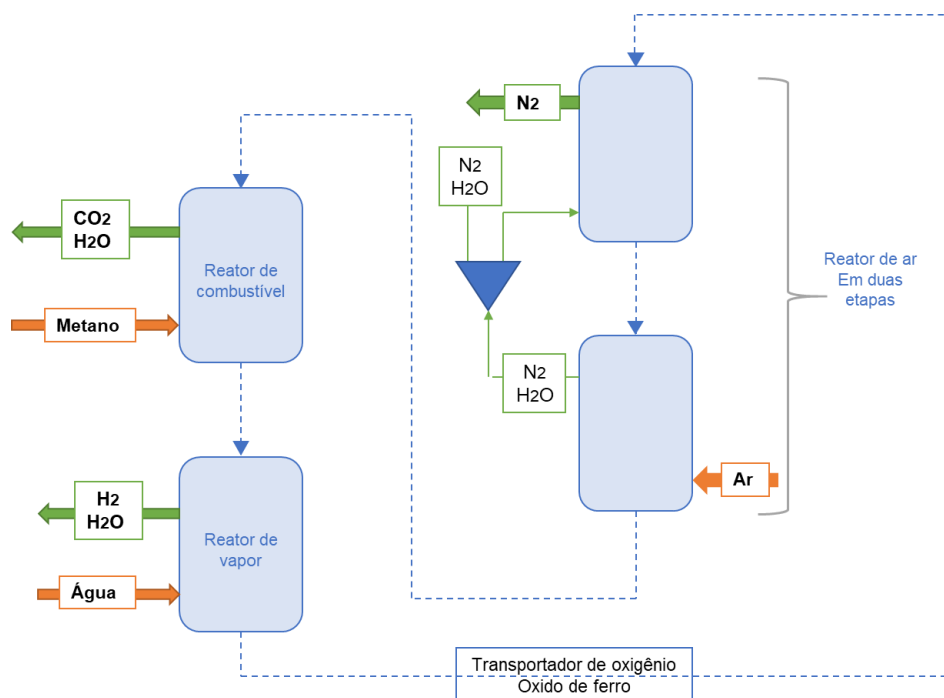


A terceira reação (equação 7), que acontece no reator de ar, é altamente exotérmica e as partículas transportadoras de oxigênio são convertidos de volta para Fe₂O₃.



Para obter uma corrente pura de nitrogênio a utilização de duas etapas de oxidação no reator de ar são propostas por Edrisi *at al.*, (2015), conforme é mostrado na Figura 3.9. Nesse modelo alternativo, o ar entra no segundo etapa de oxidação e o gás de exaustão é dividido em duas correntes. Os transportadores de oxigênio reduzidos que saem do reator de vapor entram na primeira etapa e consomem todo o conteúdo de oxigênio do fluxo gasoso, dessa forma, o fluxo gasoso de saída da primeira etapa de oxidação é N₂ puro.

Figura 3.9. Esquema de oxidação em duas etapas no reator de ar

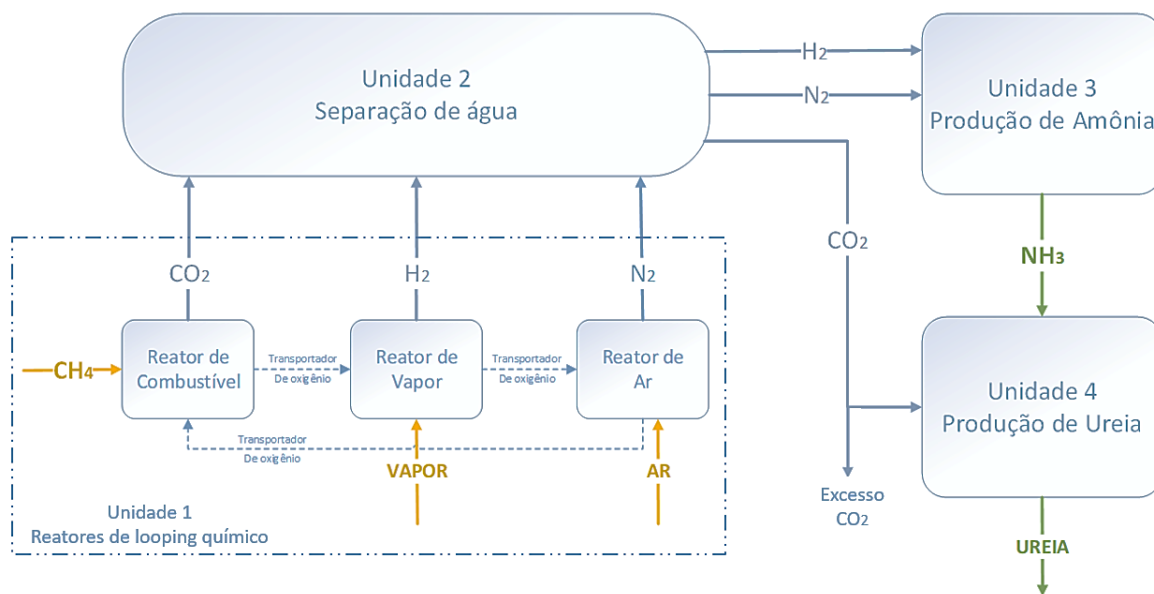


Fonte: Edrisi et al., (2015).

Uma planta de produção de ureia integrada a produção de amônia, que utiliza o processo de looping químico para geração de correntes puras das matérias primas CO₂, H₂ e N₂, foi proposta por Edrisi *at al.*, (2015). A planta consiste no

acoplamento de quatro unidades, conforme mostrado no fluxograma da Figura 3.10.

Figura 3.10. Planta integrada de produção de ureia, amônia a partir do processo de looping químico.



Fonte: Adaptado de Edrisi et al., (2014a, 2014b, 2015).

A primeira unidade, que consiste nos reatores de looping químico que operam numa faixa de temperatura entre 700°C e 900°C, é alimentada com o gás natural que será convertido em produtos de combustão e três correntes de CO₂, H₂ e N₂ são produzidos, conforme descrito anteriormente (EDRISI, 2013; EDRISI et al., 2014a, 2014b, 2015).

Essas correntes são então enviadas para a segunda unidade, de separação de água, que tem como função remover o vapor de água que está presente nas correntes. Inicialmente, as correntes irão passar por uma série de turbinas e serão resfriadas em trocadores de calor para produzir energia e separar parte significativa do conteúdo de água das correntes de H₂ e CO₂. Em seguida, a água restante será separada das correntes de H₂ e CO₂ por meio de três etapas de compressão e com resfriamento entre as etapas. Visando uma maior eficiência do sistema, as correntes de H₂ e N₂ são comprimidas na mesma pressão que será operado a síntese de amônia, enquanto que a corrente de CO₂ é comprimida na pressão de

operação da unidade de síntese de ureia. (EDRISI, 2013; EDRISI et al., 2014a, 2014b, 2015)

Para a terceira unidade, de síntese de amônia, são direcionadas as correntes de nitrogênio puro e o hidrogênio. O processo para síntese de amônia adotado foi o de Haber Bosch, por ser considerado a principal e mais utilizada rota industrial, conforme citado anteriormente na Seção 3.2.2 (EDRISI, 2013; EDRISI et al., 2014a, 2014b, 2015).

As principais vantagens do uso do processo de looping químico na unidade de amônia foram descritas por Edrisi et al., 2015 como sendo:

- 1- Redução do número de operações e custo do processo
- 2- Redução do custo operacional da planta, diminuindo a quantidade de calor necessária e a eliminação de solvente e seu processo de recuperação
- 3- Matérias-primas produzidas por loop químico não possuem contaminantes envenenando o catalisador da reação de amônia
- 4- Água é o único contaminante da amônia produzida que não tem efeito na reação de síntese de ureia (a reação entre CO₂ e amônia são obtidos em uma fase aquosa)

Por fim, na quarta unidade, amônia sintética e fluxos de CO₂ são usados para produzir ureia através do processo de Stripping de CO₂ da Stamincarbon, sendo que esse processo foi escolhido por ser amplamente difundido e com rápida conversão. A unidade consiste basicamente em quatro equipamentos: o reator de síntese de ureia, a coluna de separação do CO₂, o condensador de carbamato a alta pressão e o purificador de carbamato (EDRISI, 2013; EDRISI et al., 2015)

As duas principais reações de equilíbrio ocorrem no reator de síntese e no condensador de carbamato, ambas na fase líquida. A reação que acontece no condensador de carbamato converte o CO₂ em carbamato de amônio, seguindo a equação 8, é altamente exotérmica e rápida. Já a reação apresentada na equação 9, que acontece no reator, é endotérmica e lenta, então o equilíbrio geralmente não é alcançado nessa etapa, sendo necessário o processo acontecer com recirculação. (EDRISI, 2013; EDRISI et al., 2015)



Dessa forma, o carbamato de amônio é convertido em ureia e a corrente que deixa o reator é direcionada para a coluna de separação do CO₂, onde o carbamato que não reagiu passa por aquecimento externo até sua decomposição em ureia e água. No condensador de alta pressão, CO₂ gasoso e NH₃ são condensados e reagidos para formar carbamato de amônio. A solução de carbamato que é reciclado é usada no purificador de alta pressão para absorver os componentes que não reagiram da corrente de gás (EDRISI, 2013; EDRISI et al., 2015).

A granulação da ureia e outras etapas finais da preparação da ureia não foram incluídas na simulação feita por Edrisi et al., 2015 que está sendo utilizada para a descrição desse processo. Dessa forma, essas etapas também não foram consideradas na análise desse trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme descrito anteriormente, o processo amplamente utilizado para a síntese da amônia nas indústrias é realizado por meio da reforma a vapor do metano (SMR) e do processo Haber Bosch. Alguns aspectos desse processo geram impactos econômicos e ambientais negativos, que são descritos a seguir:

- Emissão de CO₂ e outros gases poluentes
- Alto custo para purificação do H₂
- Matéria prima provém de combustível fóssil
- Alto consumo energético
- Custo para captura de carbono (CCS)

Os dois processos alternativos apresentados no estudo de caso conseguem minimizar ou eliminar parte dessas desvantagens do processo convencional, o que vai de encontro com os princípios defendidos pela economia circular e ecologia industrial.

Pela definição da Fundação Ellen MacArthur (2015), a planta integrada de amônia e ureia que utiliza o processo de looping químico faz uso do ciclo do produto em cascata pois o subproduto gerado no processo da amônia é reutilizado na cadeia de produção da ureia, evitando desperdícios e liberação de carbono. Já o processo da amônia “verde” se enquadra no chamado de ciclo dos insumos puros, pois esse processo é projetado desde o princípio para eliminar o uso e geração de combustíveis fósseis e componentes tóxicos durante a produção.

O processo para obter a amônia “verde” tem como principal vantagem a substituição do uso do gás natural como matéria prima para obtenção do hidrogênio. Dessa forma, é possível atender ao primeiro princípio da EC descrito pela Ellen MacArthur Foundation (2012), que diz respeito à redução da utilização de recursos naturais e finitos.

Além disso, é válido destacar que para a produção da Amônia “Verde” também há um alto consumo energético durante a obtenção do hidrogênio a partir da eletrólise da água, entretanto, são utilizadas fontes de energia renováveis nesse processo, como por exemplo a energia solar e eólica, que são recursos

considerados inesgotáveis, com menor impacto ambiental e que promovem a redução do “efeito de estufa”.

Dessa forma, utilizando somente água e ar como insumo do processo e fazendo uso de energia renovável, a amônia é obtida sem que ocorra emissão de CO₂ e, conseqüentemente, não há nenhum custo atrelado ao uso de tecnologias para a captura de carbono. A eliminação ou redução do uso de fontes de energia a partir de materiais ligados à degradação da camada de ozônio e às mudanças climáticas é um fator chave para a EC e deve ser considerado durante o ciclo de vida do produto.

Eletrólise da água é uma das tecnologias mais prováveis de serem implantadas para produzir hidrogênio e amônia com zero ou baixa emissão de carbono a médio/longo prazo. Para isso é necessário superar dois grandes desafios: redução dos custos das fontes de energia renováveis e a redução dos custos das células de eletrólise de oxido solido (IRENA, 2020).

Outro ponto importante de ser destacado, de acordo com o relatório da Markets and Markets (2020), são as políticas e iniciativas governamentais favoráveis que estão surgindo no mundo todo para produzir hidrogênio verde e devem impulsionar a demanda por amônia verde. A energia renovável excedente gerada em locais isolados pode ser usada para produzir amônia verde a partir do processo de eletrólise da água, que será utilizada como um combustível sustentável para geração de energia. Além disso, a necessidade de armazenamento de longo prazo de energia renovável gerada em parques eólicos e painéis solares isolados impulsiona o crescimento do mercado de amônia verde.

O segundo processo alternativo apresentado no Estudo de Caso é realizado por meio do Processo de Reforma de *Looping* Químico (CLR) e utiliza o gás natural como matéria prima, um combustível fóssil finito. Entretanto, essa tecnologia apresenta vantagens termodinâmicas e torna possível a redução de custo de captura de carbono.

A planta proposta por Edrisi *et al.*, (2015) é capaz de produzir hidrogênio puro, nitrogênio, CO₂ e NH₃ como produtos intermediários que são utilizados como insumos para a produção de ureia, através de um processo com menos etapas e equipamentos que o processo convencional. Outro aspecto positivo é a flexibilidade

em ajustar a capacidade e os produtos desejados, dessa forma, uma unidade pode ser desligada separadamente para priorizar a obtenção de um dos produtos ou subprodutos específicos da outra unidade.

Devido ao fato que o gás natural e o ar são alimentados separadamente em reatores distintos, os produtos da combustão de CO_2 e H_2O não são diluídos com nitrogênio. Essa característica do processo possibilita a obtenção de uma corrente pura de CO_2 somente com a separação da água presente na corrente que deixa o reator de combustível, sem a necessidade de aplicar nenhum processo ou energia extra.

Integrar a produção de amônia e ureia faz com que o CO_2 produzido seja visto com um sub produto de grande interesse para ser utilizado diretamente como matéria prima, contribuindo para o fechamento do ciclo desse ecossistema industrial. Dessa forma, o conceito de sub produto indesejável é eliminado, seguindo o conceito de Ecologia Industrial.

As correntes geradas nos reatores de looping químico são enviadas para uma série de turbinas e resfriadores que possibilitam a produção de energia e o reaproveitamento de corrente de calor dentro do sistema. Dessa forma, a planta é autossuficiente em termos de energia e vapor requeridos e, para mais, produz uma quantidade excedente de energia (EDRISI et al., 2015). Sendo assim, para a utilização desse processo, é necessária uma quantidade menor de combustível fóssil para fornecer energia para o processo. A análise dos fluxos de energia dentro do processo e a sua utilização eficiente e otimizada são requisitos essenciais para a implementação de um modelo defendido pelos princípios da EC.

O Quadro 4.1 apresenta, em síntese, os pontos fortes e fracos dos dois processos alternativos analisados conforme os conceitos de economia circular.

Quadro 4.1. Pontos positivos e negativos dos processos de produção de amônia

<p>Processo convencional (SRM-HB)</p>	<p>Pontos positivos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Processo/tecnologia conhecida e difundida <p>Pontos negativos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Utiliza matéria prima não renovável - Custo está atrelado ao preço de combustíveis fósseis - Custo para CCS
<p>Amônia Verde (SOE-PSA-HB)</p>	<p>Pontos positivos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Zero emissão de CO₂ e gases do “efeito estufa” - Matéria prima água e ar - Utiliza fontes de energia renováveis - Nenhum custo para CCS <p>Pontos negativos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dependência com valor da energia renovável. -Tecnologia com pouca maturidade de desenvolvimento
<p>Planta integrada de amônia e ureia com o processo CLR</p>	<p>Pontos positivos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Processo mais simples e com menor número de equipamentos que o convencional - Flexibilidade na capacidade da planta - Integração energética - Produção de correntes puras de hidrogênio, nitrogênio e CO₂ - Utiliza CO₂ como subproduto para produção de ureia <p>Pontos negativos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Utiliza matéria prima não renovável - Custo está atrelado ao preço de combustíveis fósseis

Fonte: Acervo pessoal.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A indústria química exerce grande influência em diversos setores econômicos da sociedade e é responsável por uma parcela considerável da demanda energética industrial e das emissões de carbono no mundo, como é visto no estudo de caso da indústria de fertilizantes. Portanto, investimentos para acelerar a transição do modelo atual para o modelo de Economia Circular nesse setor são fundamentais.

O processo de produção da amônia verde com base em energias renováveis e utilizando a eletrolise da água para geração de hidrogênio é uma solução robusta para promover a Economia Circular na produção de fertilizantes, uma vez que substitui o uso de combustível fóssil (matéria prima finita) e também reduz para zero a emissão de CO₂ e outros gases poluentes gerados durante a reforma do metano no processo convencional. Tecnologias de eletrolise da água, como é o caso da SOEC, ainda estão sendo desenvolvidas e precisam de aprimoramento para viabilizar sua utilização em maior escala.

A integração da produção de amônia e ureia com o processo de looping químico é uma alternativa que facilita a obtenção de uma corrente pura de carbono e a utilização desse resíduo, que passa a ser visto como subproduto, diretamente na produção de ureia, além de possibilitar uma melhor eficiência energética.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM (2020). **O Desempenho da Indústria Química Brasileira em 2020**. Relatório. Disponível em: <<https://abiquim.org.br/industriaQuimica>>. Acesso em: abril 2021.

ADANEZ, J., ABAD, A., GARCIA-LIBIANO, F., GAYAN, P., DIEGO, L. F., 2012. **Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming Technologies. A review**. Dept. of Energy & Environment, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC).

AL-ABOOSI, F. Y., EL-HALWAGI, M. M., MOORE, M., NIELSEN, R. B., 2021. **Renewable ammonia as an alternative fuel for the shipping industry**. Current Opinion in Chemical Engineering, Volume 31, 2021, 100670, ISSN 2211-3398, <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100670>.

ANTZARA, A., HERACLEOUS, E., BUKUR, D.B., LEMONIDOU, A.A. (2015). **Thermodynamic analysis of hydrogen production via chemical looping steam methane reforming coupled with in situ CO₂ capture**. International Journal of Greenhouse Gas Control, Volume 32, 2015, Pages 115-128.

ARAUJO, P. B., 2016. **Simulação e análise da utilização de co₂ emitido por termelétrica ngcc: biofixação por microalga, gaseificação e síntese de amônia**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro, 2016.

BASF, 2021. **BASF Report 2020 – Economic, Environmental and Social Performance**. Fevereiro de 2021. Disponível em <<https://www.basf.com/global/en/media/publications.html#%7B%7D>>. Acesso em: maio de 2021.

BICER, Y., DINCER. I., ZAMFIRESCU, C., VEZINA, G., RASO, F., 2016. Comparative life cycle assessment of various ammonia production methods, Journal of Cleaner Production, vol. 135, pp. 1379-1395.

BORSHIVER, S.; TAVARES, A. (2019). **Conhecendo a economia circular**. ReBEQ – Revista Brasileira de Engenharia Química, v. 35, nº 1, p. 10-14, 2019.

CARVALHO, M., (2016) **Análise de desempenho de um reator de síntese de amônia**. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

CEFIC, 2020. **Cefic views on circular economy 2.0 – Towards a carbon-smart circular future**. Position paper. Março de 2020. Disponível em: <<https://cefic.org/app/uploads/2020/03/Cefic-Position-Paper-on-Circular-Economy-2.0.pdf>>. Acessado em: maio de 2021.

CHAGAS, MARINA TEIXEIRA, 2020. **Exploração das iniciativas de aproveitamento de CO₂**. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020 xi, 82 p. (Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

CHEHADE, G., DINCER, I., 2021. **Progress in green ammonia production as potential carbon-free fuel**. Fuel, Volume 299, setembro 2021, 120845, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120845>

CHERTOW, M. R. (2000), “**Industrial symbiosis: literature and taxonomy**”, Annual Review of Energy and the Environment, Vol.25, pp. 313-337.

CHERTOW, M.R., ASHTON, W.S., ESPINOSA, J.C. (2008). **Industrial symbiosis in Puerto Rico: environmentally-related agglomeration economies**. Regional Studies, 42 (2008), pp. 1299-1312

CINTI, G., FRATTINI, D., JANNELLI, E., DESIDERI, U., BIDINI, G. (2017). **Coupling Solid Oxide Electrolyser (SOE) and ammonia production plant**. Applied Energy. 192. 466-476. [10.1016/j.apenergy.2016.09.026](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.026).

COMISSÃO EUROPEIA, 2019. **Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho Europeu, ao Conselho, ao Comitê Econômico e Social Europeu e ao comitê das Regiões – Pacto Ecológico Europeu**. Bruxelas, 11.12.2019. COM/2019/640 final.

EDRISI, A., 2013. **Investigation of the chemical-looping systems for hydrogen production with inherent CO₂ separation and feasibility study of using this system in urea production process**, Chemical Engineering. Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic).

EDRISI, A., MANSOORI, Z., DABIR, B., 2014a. **Using three chemical looping reactors in ammonia production process – a novel plant configuration for a green production.** Int. J. Hydrogen Energy 39, 8271–8282.

EDRISI, A., MANSOORI, Z., DABIR, B., 2015. **Urea synthesis using chemical looping process – Techno-economic evaluation of a novel plant configuration for a green production.** Int. J. Hydrogen Energy.

EDRISI, A., MANSOORI, Z., DABIR, B., SHAHNAZARI, A., 2014b. **Hydrogen, nitrogen and carbon dioxide production through chemical looping using iron-based oxygen carrier – A Green plant for H₂ and N₂ production.** Int. J. Hydrogen Energy.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **A Economia Circular no Brasil.** 2017. Disponível em <<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/pt/economia-circular/>>. Acesso em: abril, 2021.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **Rumo à economia circular: O racional de negócio para acelerar a transição.** Fundação Ellen MacArthur, 2015.

FERRERO, D., LANZINI, A., SANTARELLI, M., LEONE, P., 2013. **A comparative assessment on hydrogen production from low- and high-temperature electrolysis.** International Journal of Hydrogen Energy, Volume 38, Issue 9, 2013, Pages 3523-3536, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.065>.

FERTILIZERS EUROPE (2017). **Circular Economy & the European fertilizer sector.** Disponível em: < https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2019/08/Circular_Economy_01.pdf> Acesso em: abril 2021.

FERTILIZERS EUROPE (2020). **Paving the way to green ammonia and low carbon fertilizers.** Report. Julho 2020. Disponível em: < <https://www.fertilizerseurope.com/publications/>>. Acesso em: abril 2021.

GEISSDOERFER, M. et al. **The Circular Economy – A new sustainability paradigm.** Journal of cleaner production, v. 143, p. 757-768, 2017.

GIURCO, D., LITTLEBOY, A.; BOYLE, T., FYFE, J.; WHITE, S. (2014). **Circular Economy: Questions for Responsible Minerals, Additive Manufacturing and Recycling of Metals**. 2014. Resources, 3, 432-453.

HUSGAFVEL, R.; KARJALAINEN, E.; LINKOSALMI, L.; DAHL, O. (2016). **Recycling industrial residue streams into a potential new symbiosis product – The case of soil amelioration granules**. Journal of Cleaner Production, Volume 135, 2016, p 90-96.

IEA (2020), **Ammonia – the CO₂-free fuel of the future?**, IEA, Paris. Disponível em: <<https://www.iea.org/articles/ammonia-the-co2-free-fuel-of-the-future>>. Acesso em: abril 2021.

IFA (2014). **“Ammonia production: moving towards maximum efficiency and lower GHG emissions”**. Julho 2014. Disponível em: <https://www.fertilizer.org/Public/About_fertilizers/Infographics/Public/About_Fertilizers/Infographics.aspx#FertilizerFacts>. Acesso em: Abril 2021.

IFA (2019). **Global Sustainability Report 2019**. Disponível em: <https://www.fertilizer.org/Public/About_fertilizers/Featured_Publications/Public/About_Fertilizers/Library_Featured_Publications.aspx#Agenda2030>. Acesso em abril 2021.

IFA (2020). **Sustainable Fertilizer Production**. Disponível em: <https://www.fertilizer.org/Public/About_fertilizers/Library/Public/About_Fertilizers/Library.aspx?hkey=ee9428e5-6f0a-4a3a-92b0-ac89f391bdc3>. Acesso em: Abril 2021

IRENA (2020). **Green Hydrogen: A guide to policy marking**. International Renewable Energy Agency. Abu Dhabi, 2020. Disponível em: <https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Nov/IRENA_Green_hydrogen_policy_2020.pdf>. Acesso em: maio 2021.

ISLA, M., IRAZOQUI, H., GENOUD, C. (1993). **Simulation of a urea synthesis reactor. 1**. Thermodynamic framework. Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES. 32. 10.1021/ie00023a033.

LAN, R., IRVINE, J.T.S., TAO, S. (2012). **Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials**, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 37, Issue 2, 2012, Pages 1482-1494, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.004>.

LIEDER, M.; RASHID, A. **Towards circular economy implementation: A comprehensive review in context of manufacturing industry**. Journal of Cleaner Production, v. 115, p. 36– 51, 2016.

LIMA, D. F. B., **Modelagem e simulação de um reator industrial em uma unidade de geração de hidrogênio**, Universidade Federal do Paraná, Dissertação (mestrado) – Curitiba, 2011.

LIU, X., ELGOWAINY, A., WANG, M. (2020). **Life cycle energy use and greenhouse gas emissions of ammonia production from renewable resources and industrial by-products**. Green Chemistry. 22. 10.1039/D0GC02301A.

LOURENÇO, M. S.; CHIARAMONTI, C. (2014). **O desenvolvimento sustentável e a economia circular: a experiência chinesa**. Unifae, p. 1–16, 2014.

LUO, M., YI, Y., WANG, S., WANG, Z., DU, M. PAN, J., WANG, Q. (2018). **"Review of hydrogen production using chemical-looping technology,"** Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, vol. 81(P2), pages 3186-3214.

MARKETS AND MARKETS (2020). **"Green Ammonia Market by Technology (Alkaline Water Electrolysis (AWE), Proton Exchange Membrane (PEM), and Solid Oxide Electrolysis (SOE)), End User (Transportation, Power Generation, and Industrial Feedstock), and Region - Global Forecast to 2030"**. Julho 2020, Report Code: EP 7700. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/green-ammonia-market-118396942.html>. Acesso em: Maio 2021.

NAYAK-LUKE, R., BAÑARES-ALCANTARA, R., WILKINSON, I. (2018). **"Green" Ammonia: Impact of Renewable Energy Intermittency on Plant Sizing and Levelized Cost of Ammonia**. Industrial & Engineering Chemistry Research 2018 57 (43), 14607-14616 DOI: 10.1021/acs.iecr.8b02447

NI, M., LEUNG, M. K. H., LEUNG, D. (2008). **Technological Development of Hydrogen Production by Solid Oxide Electrolyzer Cell (SOEC)**. International Journal of Hydrogen Energy. 33. 2337-2354. 10.1016/j.ijhydene.2008.02.048.

SMITH, C., TORRENTE-MURCIANO, L. (2020). **The potential of green ammonia for agricultural and economic development in Sierra Leone**. One Earth, Volume 4, Issue 1, 104 – 113. <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2020.12.015>

SOLVAY, 2021. **Acting for a circular economy**. Disponível em: < <https://www.solvay.com/en/sustainability/acting-circular-economy>>. Acessado em: maio de 2021.

TAVARES, A. S. (2018). **A cadeia produtiva da indústria química no contexto da economia circular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

TAVARES, F. V., MONTEIRO, L. P. C., MAINIER, F. B., (2013), **Indicators of energy in ammonia productions plants**, American Journal of Engineering Research (AJER), Volume 2, n. 07, pp. 116-123.

THE ROYAL SOCIETY (2020). **Ammonia: zero-carbon fertilizer, fuel and energy store**. Issued: February 2020 DES5711, ISBN: 978-1-78252-448-9

THE ROYAL SOCIETY, 2008. Options for producing low-carbon hydrogen at scale - Policy Briefing. Issued: January 2018. Disponível em: < royalsociety.org/low-carbon-energy-programme>. Acesso em: Maio/2021.

TRAGE, D. R. (2019). **Estudo do mercado de fertilizantes no Brasil por meio de previsões estatísticas**. 2019. 130 f. Monografia (Bacharel em Engenharia de Produção) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

TREVISANA, M., NASCIMENTO F. L., MADRUGA, L., NEUTZLINGC, D. M., FIGUEIROB, P. S., BOSSLES, M. B. **Industrial Ecology, Industrial Symbiosis and Industrial Eco-Park: to know to apply**. Systems & Management 11 (2016), p. 204-215.

ZHANG, H., WANG, L., VAN HERLE, J., MARECHAL, F., DESIDERI, U. **Techno-economic comparison of green ammonia production processes**, Applied

Energy, Volume 259, 2020, 114135, ISSN 0306-2619,
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114135>.