

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

**REDUÇÃO NAS EMISSÕES DE CO₂ EM FUNÇÃO DE
TECNOLOGIAS APLICADAS À FUSÃO DE VIDROS SODA-
CAL-SÍLICA.**

GUSTAVO COGO E SILVA

SÃO CARLOS -SP
2022

REDUÇÃO NAS EMISSÕES DE CO₂ EM FUNÇÃO DE TECNOLOGIAS APLICADAS À FUSÃO DE VIDROS SODA-CAL- SÍLICA.

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues

São Carlos-SP
2022

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

Folha de aprovação

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais, apresentado em [20/04/2022]:

Prof. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Prof. Dr. Oscar Peitl Filho
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

DEDICATÓRIA

De coração aberto, dedico este trabalho a minha mãe Leonor e aos meus irmãos, Raphael e Leticia, pois sem vocês isto não teria sido possível.

AGRADECIMENTO

Agradeço a todos que participaram da minha formação pessoal, acadêmica e profissional para que este trabalho fosse realizado.

Primeiramente, a minha mãe Leonor e meus irmãos Raphael e Leticia, pois vocês me deram todo o apoio, suporte e carinho de forma incondicional ao longo de todos esses anos.

Aos meus amigos próximos, tanto os que permanecem quanto os que já se foram, pois vocês são uma parte fundamental das minhas experiências durante a vida até este momento.

Agradeço a Universidade Federal de São Carlos, em especial ao Departamento de Engenharia de Materiais, pelas oportunidades e recursos oferecidos para o meu aprendizado e pelas incríveis pessoas que tive o prazer de conhecer.

Agradeço a Nadir Figueiredo S/A pela oportunidade de estágio que, em conjunto com os meus colegas de trabalho atuais, me permitiram ter uma nova perspectiva sobre o que é ser um profissional de qualidade.

Por fim, a todos os colaboradores que atuaram diretamente e indiretamente neste trabalho.

“Tudo o que temos que decidir é o que fazer com o tempo que nos é dado.”

Gandalf, o Cinzento

RESUMO

Em um primeiro momento, será apresentada uma visão geral sobre a problemática nas emissões de gás carbônico e a perspectiva global em relação as discussões, legislações e metas de redução em emissões a serem atingidas. Para compreensão das tecnologias envolvidas no tema desta monografia, serão apresentados os aspectos principais sobre o processo de fusão de vidro em função dos princípios físicos e químicos, como também estruturais e operacionais. Ademais, serão indicadas as tecnologias que envolvem a redução nas emissões de gás carbônico, inicialmente tocando nas indústrias de fornecimento atreladas indiretamente a questão central, como de fato nas tecnologias direcionadas diretamente para a indústria vidreira, compreendendo as principais e potenciais ferramentas em relação a todas as seções do processo que envolve a fusão de vidro, tais como a composição, os fornos, as matrizes energéticas e as formas de recuperação de energia.

Palavras-chave: Redução de CO₂. Emissões de GEE. Fusão de vidro. Tecnologias de redução de emissões.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1 - Ternário SiO ₂ -Na ₂ O-CaO.....	16
2 - Diagrama de captura de carbono	18
3 - Organograma do processo de Reação Termoquímica (adaptado)	26

LISTA DE TABELAS

1 - Potencial de aquecimento global de diversos gases.....	4
2 - Íons metálicos comuns nos vidros soda-cal-sílica	10

LISTA DE SIGLAS EM LÍNGUA NACIONAL

GEE	Gases de Efeito Estufa
ONU	Organização das Nações Unidas
MCTI	Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações
UTMUTF	Uso da Terra, Mudança do Uso da Terra e Florestas
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
PL	Projeto de Lei
PNMC	Política Nacional de Mudança no Clima
MBRE	Mercado Brasileiro de Redução de Emissões
TEN	Tecnologias de Emissão Negativa
CEE	Consumo de Energia Específico

LISTA DE SIGLAS EM LÍNGUA ESTRANGEIRA

ICG	International Commission on Glass
CGA	Community of Glass Associations
ICOM-Glass	International Committee for Museums and Collections of Glass
COP26	Conference of Parties 26
GWP	Global Warming Potential
CDP	Carbon Disclosure Project
GRI	Global Reporting Initiative
CPLI	Carbon Performance Leadership Index
CDLI	Carbon Disclosure Leadership Index
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
EU-ETS	European Union Emissions Trading System
MSR	Market Stability Reserve

UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change
CAPEX	Capital Expenditure
OPEX	Operational Expenditure
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Utilization
BECCS	Bioenergy Carbon Capture and Storage
DACCS	Direct Air Capture with Carbon Storage
EOR	Enhanced Oil Recovery
IOR	Improved Oil Recovery
SMR	Steam Methane Reforming

LISTA DE SÍMBOLOS

CO ₂	Gás Carbônico
CO _{2e}	Gás Carbônico equivalente
NaCl	Cloreto de Sódio
NH ₃	Amônia
H ₂ O	Água
NaHCO ₃	Bicarbonato de Sódio
NH ₄ Cl	Cloreto de Amônio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sódio / Barrilha
SiO ₂	Dióxido de Silício
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
Na ₂ O	Óxido de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
CaO	Óxido de Cálcio / Cal Virgem
Ca(OH) ₂	Hidróxido de Cálcio / Cal Hidratada
Li ₂ CO ₃	Carbonato de Lítio
CH ₄	Metano / Gás Natural
O ₂	Gás Oxigênio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 CONTEXTO GERAL	1
1.2 OBJETIVO	2
1.3 JUSTIFICATIVA DO TEMA.....	2
1.4 METODOLOGIA.....	2
2. DESENVOLVIMENTO BIBLIOGRÁFICO	3
2.1 DISCUSSÃO NO SEGMENTO VIDREIRO	3
2.1.1 Reuniões Globais	3
2.1.2 Indicadores de Emissões	4
2.1.3 Sistema de Taxas e Legislação	5
2.2 VISÃO GERAL SOBRE O PROCESSO DE FUSÃO DE VIDRO.....	6
2.2.1 Introdução ao Vidro	7
2.2.2 Composição do Vidro	8
2.2.2.1 Classificação das Matérias-primas	8
2.2.2.2 Fonte das Matérias-primas	11
2.2.2.3 Caco Interno e Externo.....	12
2.2.3 Usina de Abastecimento	12
2.2.3.1 Transporte de Materiais.....	13
2.2.3.2 Preparação da Carga	13
2.2.4 Fornos de Fusão de Vidro	14
2.2.4.1 Tipos de Fornos de Vidro.....	14
2.2.4.2 Processo de Fusão do Vidro	16
2.3 TECNOLOGIAS PARA A REDUÇÃO NAS EMISSÕES DE CO ₂ NAS INDÚSTRIAS DE FORNECIMENTO	17

2.3.1 CCS (Carbon Capture and Storage).....	17
2.3.2 BECCS (Bioenergy Carbon Capture and Storage)	18
2.3.3 DACCS (Direct Air Capture with Carbon Storage).....	19
2.3.4 CCU (Carbon Capture and Utilization)	19
2.4 TECNOLOGIAS PARA A REDUÇÃO NAS EMISSÕES DE CO ₂ NAS PLANTAS VIDREIRAS	20
2.4.1 Tecnologias de Composição	20
2.4.1.1 Substituição para Matéria-prima Descarbonatada	21
2.4.1.2 Pré-reações na Composição.....	21
2.4.1.3 Controle de Umidade	22
2.4.1.4 Aumento na fração de caco na composição	22
2.4.2 Tecnologias de Fusão	22
2.4.2.1 Transição para combustíveis de baixa emissão	23
2.4.2.2 Mudanças estruturais para otimização no processo de fusão.....	23
2.4.2.3 Implantação de Combustíveis Tecnológicos	23
2.4.3 Tecnologias de Recuperação de Energia	24
2.4.3.1 Pré-aquecimento de Combustível.....	25
2.4.3.2 Pré-aquecimento de Composição e Caco	25
2.4.3.3 Recuperação de Calor via Reação Termoquímica	26
2.4.3.4 Geração de Energia Elétrica	26
3. CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS	27
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO GERAL

Com o progressivo aumento da tensão e preocupação mundial em função das mudanças climáticas, o tema sobre redução nas emissões dos gases de efeito estufa (GEE) se torna cada dia mais comum nos diversos setores da indústria, inclusive no segmento vidreiro.

Assim, com a ação do poder público em conjunto com o setor privado, a temática aborda o envolvimento de diversos grupos para a discussão das possibilidades de redução, tanto por organizações governamentais como também pela formação de largos grupos de empresas para desenvolvimento conjunto.

Entre as alternativas, a formação de indicadores globais e a criação de legislações baseadas em sistemas de troca e taxações, há um incentivo para as indústrias a buscarem tecnologias que supram a necessidade da diminuição das emissões de GEE, em especial de gás carbônico (CO₂).

Se tratando de materiais, o vidro é um material cada vez mais em destaque no âmbito global devido a sua viabilidade econômica, versatilidade de produtos que pode ser moldado e da sua capacidade de reaproveitamento na perspectiva ambiental. Dessa forma, o ramo vidreiro desempenha um papel fundamental como pioneiros para a discussão de ferramentas e tecnologias para dentro desta temática de redução de emissões.

Porém, para tal desenvolvimento é necessário compreender toda a cadeia de fabricação do vidro, desde a extração da matéria-prima até o destino final do produto, onde neste processo é possível identificar alternativas em diversas etapas que sejam possíveis o desenvolvimento e aplicação de tais tecnologias, em especial nas indústrias de fornecimento e, de fato, nas plantas vidreiras.

1.2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é de reunir as principais informações sobre a temática atual da redução das emissões de CO₂ no contexto das indústrias vidreiras, tangendo desde a discussão sobre as influências externas como legislação, taxas e indicadores, até de fato o assunto central deste projeto que é a análise das possíveis tecnologias de redução de CO₂ na fusão do vidro, especificamente no conjunto de vidros soda-cal-sílica oxidados, abordando assim o núcleo da ciência e engenharia de materiais de fato.

1.3 JUSTIFICATIVA DO TEMA

Devido ao cenário atual sobre os impactos da ação humana nas condições ambientais do planeta, é necessária a discussão sobre como é possível desenvolver tecnologias para amenizar, conter ou, no melhor dos casos, reverter o cenário de aquecimento global devido aos GEE.

Se tratando do contexto de ciência e engenharia de materiais, é imprescindível a análise de potenciais focos de redução de emissões, onde a aplicação do desenvolvimento tecnológico pode ser efetiva em toda a cadeia de processamento no setor industrial.

Considerando que o vidro é um material que, atualmente, está sob um holofote nesta temática ambiental, este trabalho possui a relevância de abordar quais são as opções para o setor industrial, especificamente os que englobam e impactam no segmento vidreiro, de participarem efetivamente desta tendência global de tecnologias em prol de condições ambientais favoráveis para o planeta.

1.4 METODOLOGIA

Este trabalho adota uma metodologia exploratória e descritiva, para fins de debate e reflexão, pela coleta por meio de uma pesquisa bibliográfica em diversos tipos de fontes.

2. DESENVOLVIMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1 DISCUSSÃO NO SEGMENTO VIDREIRO

Fundamentando a importância do panorama do segmento vidreiro na atualidade, este ano é apresentado como o ano internacional do vidro (IYoG2022) [1]. Tal iniciativa partiu de um acordo da ONU (Organização das Nações Unidas) com a ICG (International Commission on Glass), a CGA (Community of Glass Associations) e a ICOM-Glass (International Committee for Museums and Collections of Glass). A proposta é demonstrar a importância deste material durante esta década devido ao seu potencial tecnológico, industrial, ambiental e social. Assim, a temática sobre sustentabilidade e o papel das empresas neste ramo da indústria se torna ainda mais evidenciado.

2.1.1 Reuniões Globais

Considerando o cenário ambiental global nas últimas décadas, com a manutenção do sistema capitalista de alta produção, são periodicamente realizadas conferências globais em função de discutir políticas para analisar e controlar as mudanças climáticas nos anos futuros. No ano passado, foi realizada a COP26 (Conference of the Parties), entre o período entre 31/10/2021 e 12/11/2021, na cidade de Glasgow, Escócia [2]. Tal conferência do clima foi uma oportunidade para os países participantes de discutirem um limite de aumento máximo de temperatura média em 1,5°C em comparação ao período pré-industrial, dado atualmente pelo Pacto de Glaslow.

Analisando a participação do Brasil nesta conferência, o governo brasileiro assumiu o compromisso de mitigar 50% das suas emissões de GEE até o ano de 2030, usando como linha de base o Quarto Inventário Nacional de Emissões [3,4]. Tal inventário apresenta um compilado de dados, baseados e administrados pelo MCTI (Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações) que reúne as emissões de diversos setores como Agropecuária, Resíduos, Processos industriais e uso de produtos, Energia e “Uso da Terra, Mudança do Uso da Terra e Florestas” (UTMUTF), que compõe o conjunto de desmatamento das florestas do país. As indústrias vidreiras

participam parcialmente dos blocos de processos industriais e de energia, onde representaram cerca de 0,15% das emissões nacionais totais [5].

Estas emissões são dadas em função do conceito de gás carbônico equivalente (CO_{2e}), que compreende diversos tipos de GEE e o seu potencial de aquecimento global em relação ao CO₂, como apresentado na tabela abaixo:

Nome da Substância	Fórmula Química	Potencial de Aquecimento Global (GWP)
Gás Carbônico	CO ₂	1
Metano	CH ₄	21
Óxido Nitroso	N ₂ O	310
Tetracloro de Carbono	CCl ₄	1400
CFC-12	CCl ₂ F ₂	8100
Hexafluoreto de Enxofre	SF ₆	23900

1 - Potencial de aquecimento global de diversos gases

Tais valores são dados para um período de 100 anos e constantemente são revisados pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) [6], pois as medidas públicas em relação as emissões são, geralmente, pareadas em CO_{2e} para fins de uma comparação mais efetiva por adotar a mesma linha de base.

2.1.2 Indicadores de Emissões

Para identificar e rastrear as emissões, o Brasil atualmente conta com a sondagem pelo MCTI, ao longo do tempo, para compreender a participação dos diversos setores, em CO_{2e}, e assim definir os parâmetros das políticas públicas de forma efetiva e direcionada. No entanto, além desta função criada pelo governo brasileiro, também existem iniciativas privadas que atuam como indicadores de emissões principalmente para os setores industriais. Dentre os principais programas aqui no Brasil, estão incluídos o Carbon Disclosure Project (CDP) [7] e o Global Reporting Initiative (GRI) [8].

Em relação ao primeiro, o CDP é uma organização internacional que é uma das principais iniciativas privadas no estudo da mitigação das mudanças climáticas por via de um banco de dados. O seu funcionamento se baseia no cadastro de empresas e cidades para o envio de relatórios de emissões, onde o CDP pode

oferecer subsídios para estratégias e modelos de negócios que se baseiam em uma economia de baixo carbono ou aumento de eficiência energética. Além disso, a existência de dois índices – Carbon Performance Leadership Index (CPLI) e Carbon Disclosure Leadership Index (CDLI) – permitem uma métrica confiável no mercado que afetam diretamente o valor financeiro e a interação das empresas com outras instituições. Em relação ao segundo, o GRI foi fundado tanto como um banco de dados como também com um modelo de relatório que atua de forma semelhante ao CDP, porém sendo atualmente a maior base de relatórios de sustentabilidade ambiental e social no mundo.

Vale ressaltar que, de acordo com alguns órgãos de regulamentação de emissões aqui no Brasil, como por exemplo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), os relatórios de emissões também podem ser baseados no modelo do GHG Protocol [9]. Tal protocolo é amplamente utilizado pelas empresas para reportar os inventários de emissões aos órgãos públicos, e este é definido a partir da definição de limites organizacionais e operacionais, coleta de dados e cálculo das emissões para, de fato, gerar um relatório de GEE a ser reportado.

2.1.3 Sistema de Taxas e Legislação

Com os dados anualmente reportados dos relatórios de GEE, os órgãos públicos são capazes de desenvolverem estratégias para criar sistemas de taxas e regulamentos, de forma que estas variam de acordo com as necessidades e a cultura para cada região do mundo. Dessa forma, foram desenvolvidas algumas políticas de taxação de carbono, créditos de carbono, sistemas de *cap and trade* e suporte financeiro dos órgãos públicos para controle nas emissões de GEE [10].

Em relação a esses sistemas, a OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) estipulou uma série de políticas, atualmente envolvendo 38 países, que engloba o conceito de aplicar taxas referentes as emissões de CO₂ a partir do uso industrial e de transportes, onde por exemplo na Noruega os preços podem atingir até 60 euros por tonelada de CO₂ emitida. [11,12]

O sistema de *cap and trade* é regulado pelo EU-ETS (European Union Emissions Trading System) e funciona a partir do princípio de uma quantidade máxima de GEE possíveis de serem emitidos para todos os países e órgãos

participantes. Com isso, são geradas um número estabelecido de permissões que podem ser leiloadas ou alocadas gratuitamente para cada participante para o seu uso, isto é, permitindo que sejam emitidos GEE até tal valor específico. No entanto, cada órgão tem a liberdade de negociar as permissões de acordo com a sua necessidade, tanto para compra como para venda, de forma que o custo para cada permissão é regulado pelo próprio sistema [13]. Tal sistema atua em fases, na qual a fase 4 foi iniciada em 01/01/2021 e datada para até 31/12/2030, onde nesta década existem uma série de diretrizes e objetivos para serem atingidos, como a calibração dos custos das permissões pelo MSR (Market Stability Reserve) e o “Fit for 55” que limita as reduções para este plano em até 55% de redução comparado com o acordo de 1990 [14].

Em relação ao Brasil, já existem projetos para fundamentar um mercado de créditos de carbono nacional, como já indicado por exemplo na PL 528/2021 que propõe instituir o Mercado Brasileiro de Redução de Emissões (MBRE) para regular a compra e venda dos créditos de carbono no país, de acordo com a determinação da Política Nacional de Mudança no Clima (PNMC) [15], que é o compromisso oficial do país em relação a redução das emissões de GEE de acordo com as diretrizes da UNFCCC [16].

2.2 VISÃO GERAL SOBRE O PROCESSO DE FUSÃO DE VIDRO

Após a contextualização das condições de emissões de GEE, em função de CO₂e e de forma global e nacional, é possível compreender que existem diversos temas possíveis que podem ser alvos de estudo para redução nas emissões de CO₂. Para fins de formação de perspectiva, a produção de vidro no Brasil emitiu cerca de 1,7 milhões de toneladas de CO₂ em 2012, onde aproximadamente 25% é oriunda da calcinação da matéria-prima e 75% oriunda dos combustíveis envolvidos no processo de fusão, variando entre as regiões do mundo de acordo com a matriz energética utilizada nos fornos, como também mostrando indicadores entre 0,62 e 0,95 toneladas de CO₂ para cada tonelada de vidro embalado para a indústria brasileira [10].

Assim, abordando a partir da perspectiva da ciência e engenharia de materiais, este trabalho se direciona, dentre diversas opções, aos vidros soda-cal-sílica como um potencial conjunto de materiais que participam diretamente nas emissões de CO₂

e que, dessa forma, podem ser estudadas alternativas para a redução em tais emissões.

No entanto, para compreender melhor tais rotas de redução, é necessário entender o que de fato constitui esta classe de materiais, sendo apresentado assim neste capítulo uma breve introdução ao conjunto intrínseco de características destes materiais, como estrutura, composição e processamento, como também ao conjunto extrínseco de características como as fontes de matérias primas, usinas e fornos.

2.2.1 Introdução ao Vidro

Apresentando brevemente um panorama histórico, a humanidade se aproveitou da utilização dos vidros desde o seu início mesmo sem a tecnologia necessária para a sua fabricação. Isso se deu pela formação natural dos vidros a partir de fenômenos naturais, como por exemplo o resfriamento de magma oriundo de erupções vulcânicas. O principal expoente desta época é o uso da obsidiana [17], um vidro natural com alta porcentagem de sílica que, devido à formação de lâminas e pontas em sua fratura, era utilizada como base para a criação de armas e equipamentos por diversas civilizações americanas, com destaque aos Astecas e a icônica Macuahuitl.

Apesar dos desenvolvimentos primários por civilizações mesopotâmias e europeias até a Idade Média, com o avanço das ciências naturais e sua tecnologia após a revolução industrial, o desenvolvimento dos vidros avançou pela demanda de novos instrumentos como também por produtos domésticos e comerciais, principalmente decorativos. Assim, se tratando especificamente do último, apesar da Itália ser e ter sido referência nesta classe de produtos, o Brasil teve a sua parcela de contribuição, onde posteriormente no século XX surgiram grandes empresas no ramo. Os vidros atuam também como grandes veículos no setor de embalagens, onde a classe de container glass participa dos setores alimentícios, farmacêutico e de cosméticos em um volume de produção elevado [18], reforçando novamente a importância de buscar alternativas para redução nas emissões de CO₂ nesta classe de materiais.

2.2.2 Composição do Vidro

Portanto, se tratando de fato sobre o que é vidro e do que este é composto, primeiramente o vidro pode ser considerado como um sólido, não cristalino, que apresenta o fenômeno de transição vítrea [19]. Esta transição é característica e pode ser descrita como um resfriamento contínuo de um líquido super-resfriado para o estado vítreo, que é distinto do estado cristalino no material, movida tanto por fatores termodinâmicos como cinéticos. Existem vários tipos de vidros na indústria, como os de sílica fundida, borossilicatos, aluminossilicatos e vidros de chumbo, no entanto será abordado o mais comum e mais produzido mundialmente, também alvo desta discussão, que são os vidros soda-cal-sílica. Sua estrutura é formada majoritariamente por silício (Si), oxigênio (O), sódio (Na), cálcio (Ca) e alumínio (Al) [20], os quais são de fato os principais elementos presentes no vidro soda-cal-sílica e que esclarece a origem de seu nome, onde a soda faz referência a presença do sódio, a cal do cálcio e a sílica do silício.

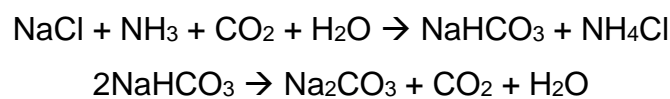
Se tratando dos grupos de componentes, apesar de uma classificação técnica usual ser por formadores, modificadores e intermediários, os quais são dependentes da razão entre oxigênio e silício para a determinação da estrutura tridimensional do vidro heterogêneo, os componentes podem ser separados pela sua ação no comportamento da produção do vidro, que é usualmente a abordagem tomada no setor industrial, dados por vitrificantes, fundentes, estabilizantes, colorantes e agentes de refino.

2.2.2.1 Classificação das Matérias-primas

Os primeiros deste grupo são os vitrificantes, também conhecidos como formadores de rede, que são os compostos que formam a estrutura majoritária dos vidros. O principal formador de rede presente na indústria é a sílica (SiO_2), que apresenta diversas fases alotrópicas, com destaque ao quartzo, cristobalita e tridmita, que são as mais relevantes nos processos de transformação com variação de temperatura presentes nos processos ordinários. Esta geralmente possui como fonte as areias de quartzo, de origem natural e sedimentar, na qual são considerados os seus aspectos mineralógicos, granulométricos e químicos para a utilização na indústria vidreira. Também é válido mencionar os borossilicatos, como por exemplo

os presentes em vidrarias de laboratório, onde o boro (B) também é um elemento estrutural em conjunto com o silício (Si) e possui sua fonte principal de origem química no bórax em diversos graus de hidratação e no ácido bórico.

O grupo dos fundentes atuam como facilitadores de processamento por reduzirem a temperatura na qual o vidro pode ser fundido, onde o principal é o carbonato de sódio (Na_2CO_3) que é a fonte majoritária de sódio para os vidros. Sua fonte pode ser natural, como por exemplo o uso de trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em locais específicos com jazidas, mas a sua principal é o uso de barrilha (Na_2CO_3) produzida pelo processo Solvay [21]:



A sua função como fundente fica explicitada no diagrama de fases entre o óxido de sódio (Na_2O) e a sílica (SiO_2), que demonstra a evidente redução na temperatura de fusão com a adição de óxido de sódio na composição, com destaque no eutético em aproximadamente 80% de fração molar da sílica.

Esta classe de vidros possui uma susceptibilidade à degradação pela ação da água e influência da atmosfera, de forma que demanda algum componente que ofereça uma resistência a esta corrosão, onde no caso se enquadra a classe dos estabilizantes, também conhecidos por agentes modificadores de rede. O principal estabilizante nos vidros soda-cal-sílica é o óxido de cálcio (CaO), pode possuir sua origem principal no calcário que é um carbonato de cálcio (CaCO_3), além da alumina (Al_2O_3) que possui origem tanto natural por feldspatos como por origem sintética, como por exemplo as aluminas calcinadas.

Apesar dos grupos anteriores serem os componentes principais para a estruturação do vidro (vitrificantes, fundentes e estabilizadores), que permitem já a formação de um vidro razoável se considerado apenas o aspecto físico-químico, há também o uso de colorantes para a alteração nas propriedades óticas dos vidros, tanto para a produção de uma cor específica como para a descoloração, relevante para a formação de vidros incolores. Dentre os agentes colorantes, os principais são óxidos metálicos que formam íons de acordo com o estado de oxirredução do vidro e em função do grau de oxidação do íon, e também do campo ligante, onde os mais comuns na indústria vidreira são os seguintes [20]:

Elemento do óxido metálico	Cor
Ferro	Azul, Verde-amarelado
Cromo	Verde escuro
Selênio	Rosa
Manganês	Vinho, Violeta
Cobalto	Azul

2 - Íons metálicos comuns nos vidros soda-cal-sílica

Considerando os vidros incolores, é fundamental a determinação dos íons formadores de cor e o seu conseqüente balanceamento para que tenha a origem de cores, que atuam como complementares para a compensação de cor, originadas nas específicas bandas de absorção para cada íon e, assim, resultando finalmente em um vidro incolor. Para vidros coloridos, como por exemplo os vidros âmbar e esverdeados, a ideia do uso dos colorantes parte no rumo contrário e tende a se direcionar fora do eixo central, afim de apresentar uma cor específica no resultado final do vidro.

Em relação aos agentes de refino no processamento industrial do vidro, considerando a fração elevada de carbonatos, formação de oxigênio molecular e outros gases durante a fusão do vidro, são formados muitos gases que possuem uma certa dificuldade de serem expelidos do vidro fundido. Justamente pela alta viscosidade do mesmo, é fundamental o uso de substâncias que auxiliem na retirada dos gases pela sua decomposição, usualmente os que possuem decomposição térmica que resultam em uma forte geração de gás em temperaturas elevadas para a formação de pequenas bolhas que contribuam para o transporte dos gases para a superfície por efeito da coalescência e formação de bolhas maiores. Esta dinâmica pode ser expressa pela seguinte equação [22]:

$$V = \frac{2 \cdot \varphi \cdot g \cdot R^2}{9 \cdot \eta}$$

Onde a velocidade de ascensão da bolha (V) depende da diferença de densidade do vidro e do gás (φ), da viscosidade do fundido (η) mas especialmente do

raio da bolha (R), demonstrando assim a importância da coalescência e formação de bolhas maiores para a retirada de gases, afinal esta deve ocorrer no menor tempo possível por se tratar do âmbito industrial que possui relações de tempo e custo financeiro.

Considerando a diversidade de gases presentes no fundido, tais como CO_2 , N_2 , H_2O e os originados dos agentes de refino como O_2 e SO_2 , é necessário o uso de diversos agentes de refino de acordo com a composição do vidro e a demanda da retirada de gases. O principal grupo de agentes de refino é o de óxidos metálicos na forma de M_xO_y , nos quais sua decomposição possui um papel ativo na interação com o gás oxigênio dissolvido no vidro pela variação do seu estado de oxidação.

2.2.2.2 Fonte das Matérias-primas

Um ponto fundamental para a discussão dos vidros é sobre a fonte das matérias primas, principalmente pela elevada produção e dos impactos que a sua origem pode causar em relação as emissões de CO_2 . No conjunto das matérias-primas de origem mineral, o principal material utilizado como vitrificante é a areia de sílica (SiO_2), que vem de origem extrativista por mineração. Dessa forma, cabe a reflexão dos impactos que a produção desta matéria-prima gera a partir do seu processamento, como a utilização de maquinários movidos a combustíveis fósseis para a mineração direta como também nos impactos da remoção da fauna e flora local nos entornos das jazidas, ocasionando um conjunto de emissões de GEE de forma indireta. Outras matérias-primas de origem mineral muito utilizadas são o calcário (majoritariamente CaCO_3) e os feldspatos ($(\text{K,Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$), que também passam pelo mesmo processamento extrativista e geram, de forma análoga, impactos semelhantes à extração de areia.

Em relação as matérias-primas sintéticas, como por exemplo a barrilha (Na_2CO_3) e a alumina calcinada (Al_2O_3), possuem uma fração de emissões de CO_2 devido a necessidade de uma instalação industrial para a produção destes materiais, onde a alta demanda energética durante o processo implica diretamente em um certo nível de emissões.

Por fim, vale ressaltar também que o transporte das matérias-primas dos pontos de extração, beneficiamento ou produção até, de fato, às localizações das indústrias vidreiras, também gera impactos nas emissões de GEE devido a logística

de transporte, especialmente em países que dependem majoritariamente de transporte rodoviário para a locomoção de cargas pesadas destes materiais.

2.2.2.3 Caco Interno e Externo

No grupo de materiais que são qualificados como fundentes, é comum na indústria vidreira o uso do caco interno, que é parte do vidro descartado durante o processo de produção por diversos motivos, como amostragem, defeitos de produção, manejo operacional e ocasionalidades. Assim, estes cacos são tratados e voltam para a composição, apresentando assim três principais vantagens: a primeira sendo econômica por abaixar a temperatura do vidro fundido, a segunda relacionada aos custos envolvidos caso houvesse o descarte do caco, e por fim uma terceira que envolve o aspecto ambiental envolvendo o descarte de um grande volume produzido que poderia, e atualmente é, utilizado em algum processo produtivo.

Dentro de alguns setores, como por exemplo na produção de vidros que não são incolores, especialmente o vidro âmbar e o esverdeado, há também a utilização de caco externo, no qual as empresas compram de usinas de beneficiamento – ou até mesmo possuem uma em suas instalações – uma fração de caco de vidro de diversas origens para a utilização em sua composição, trazendo novamente as vantagens econômicas, processuais e ambientais da sua utilização já mencionadas anteriormente.

2.2.3 Usina de Abastecimento

Após a apresentação sobre a composição dos vidros, é importante mencionar sobre as instalações envolvidas no seu processamento, afinal também são potenciais alvos para a aplicação de tecnologias de redução de emissões. Desde a chegada dos materiais até a composição final pronta para ser inserida nos fornos de vidro, todo este processo passa pelas usinas de abastecimento. Tais instalações podem variar muito entre as indústrias vidreiras, devido a diversos fatores como o porte industrial, escala de produção, tipo de vidro, análises de CAPEX e OPEX, além das demandas e divergências regionais em relação às tecnologias disponíveis.

2.2.3.1 Transporte de Materiais

A primeira etapa da usina de abastecimento é o transporte de materiais, que consiste essencialmente em todo processo de locomoção de matéria-prima e composição dentro das instalações da indústria. Devido a grande maioria dos materiais estarem no estado sólido, o transporte durante a descarga de matéria prima pode ocorrer por vias mecânicas de arraste, tais como elevadores, calhas vibratórias e roscas transportadoras, como também por transportes pneumáticos para particulados de menor densidade e/ou abrasividade. Para matérias-primas em estado líquido, como por exemplo água ou soluções de hidróxidos, o transporte também pode ocorrer por bombas hidráulicas e dutos até os maquinários responsáveis pela preparação das cargas. Considerando que usualmente são gerados particulados em suspensão devido à baixa densidade e/ou granulometria fina de alguns materiais, também é comum a utilização de exaustores para a remoção da atmosfera com particulados, tanto por razões operacionais como ocupacionais.

Ademais, apesar das diversas tecnologias disponíveis para o transporte de materiais, é necessário ressaltar que há divergências no acesso a tais alternativas e, dependendo da região e porte industrial, não é incomum a utilização de mecanismos mais rudimentares de transporte que não são automatizados e que envolvem diretamente a mão de obra operacional. Assim, o transporte de materiais pode ser um alvo interessante para redução de emissões de forma indireta pela acoplação de tecnologias de otimização e reaproveitamento de materiais e energia.

2.2.3.2 Preparação da Carga

Outro aspecto importante da usina de abastecimento é a preparação da carga, isto é, a dosagem da matéria-prima de acordo com as especificações estipuladas para a sua entrada nos fornos de vidro. Além de estar totalmente atrelada ao transporte de materiais, as preparações de carga envolvem também a utilização de balanças para a pesagem e misturadores para a homogeneização dos materiais. A forma com que estes processos são operados também variam de acordo com o porte industrial, podendo ser administrados por sistemas eletrônicos e supervisórios como também completamente manuais pela atuação de mão de obra operacional. A forma como tais matérias-primas são conduzidas pelo processo de preparação da carga podem

apresentar alternativas de redução nas emissões pela otimização do processo e reaproveitamento de materiais e energia, semelhante ao transporte das mesmas.

2.2.4 Fornos de Fusão de Vidro

Os fenômenos de transformação das matérias-primas ocorrem dentro do forno de vidro, onde o objetivo é a formação da massa vítrea e também da sua homogeneização, resultando na formação do líquido viscoso que é o vidro em altas temperaturas e que demanda diversas condições para a sua operação em escala industrial. As estruturas dos fornos de vidros variam de acordo com o tipo de vidro, escala de produção, matriz energética, condições operacionais e diversos outros fatores, onde a escolha de um projeto adequado é fundamental devido ao longo período de operação, variando de alguns anos até mais de uma década. Assim, a discussão sobre a escolha do forno é de vital importância na projeção dos impactos econômicos e ambientais para a indústria, de forma que o desenvolvimento de novas tecnologias e a mudança nos sistemas de taxaço e legislação podem e ocorrem durante a vida útil do forno.

2.2.4.1 Tipos de Fornos de Vidro

Se tratando dos tipos de fornos, estes podem ser categorizados na sua fonte principal de aquecimento, seja por combustão ou elétrico, onde na primeira categoria podem ser divididos pelo tipo de combustível fóssil, tal como óleo, gás ou mistura de gases, que é alimentada para o forno, além de fornos híbridos que operam com a combustão aliada ao uso de energia elétrica. Ademais, os fornos também podem ser subdivididos pela sua estrutura, como fornos de combustão alternada, tais como regenerativos, e fornos de combustão contínua, tais como os fornos recuperativos e oxigás. Também pode ocorrer a separação por tipo de vidro, onde para vidros ocas e especiais são fornos mais curtos e de maior profundidade e para vidros planos são fornos de elevado comprimento. Para os vidros soda-cal-sílica, que são utilizados na maioria dos setores industriais devido a sua versatilidade, todas as categorias mencionadas podem ser utilizadas para a sua fabricação.

Para fornos a combustão alternada, o aquecimento da composição dentro do forno ocorre em ciclos, onde no lado que está sendo realizada a combustão há momentos em que os maçaricos no lado esquerdo estão operantes, em outros os maçaricos no lado direito. Isso impacta na formação de uma corrente de fluxo de gases que são gerados no interior do forno e compõem a atmosfera do mesmo, de forma que enquanto um lado do forno promove o aquecimento, o outro lado promove a retirada de gases. A categorização como forno regenerativo se dá pela presença de uma torre de regeneração (ou regenerador), composta usualmente por blocos cerâmicos no qual o conjunto é denominado empilhagem, que aquecem com a passagem dos gases quentes e atuam como “armazenadores de calor”. Estes blocos são segregados em zonas de acordo com as propriedades demandadas para cada ambiente, onde são utilizados blocos de magnésia ou magnésia-zircônia devido à elevada temperatura, presença de vapores alcalinos e arraste de particulados da composição sólida, porém na região da base do regenerador são utilizados blocos multitizados devido à alta demanda de resistência mecânica pela carga aplicada oriunda do empilhamento dos blocos [23].

Quando ocorre um novo ciclo, a mistura dos gases combustíveis é levada até o forno por esta coluna, onde estes trocam calor no interior do regenerador para seu aquecimento e, dessa forma, demandam uma menor quantidade de energia para atingir a temperatura de operação, resultando em um menor gasto energético. Neste momento, com a passagem da mistura combustível pelo regenerador aquecido, o regenerador oposto opera com a retirada de gases, formando assim este ciclo de aquecimento e resfriamento. Os fornos recuperativos atuam de forma semelhante [24], onde a diferença principal se dá pelos fornos recuperativos serem contínuos e possuírem caminhos separados para o fluxo de gases e assim operam continuamente, enquanto os regenerativos apresentam uma mesma rota para ambos as condições frias e quentes dos gases de combustão e operam alternadamente.

Há também a denominação de cross-fire (ou side-port) e end-fire (ou end-port) que se dá pela posição dos maçaricos e da torre de regeneração ou recuperação no interior do forno, onde para o primeiro caso estes são postos na lateral da estrutura, formando uma chama perpendicular ao fluxo de vidro fundido e no segundo caso são colocados em uma extremidade da estrutura do forno.

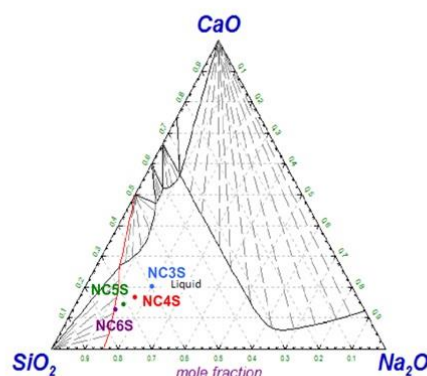
Em relação a matriz energética do forno, os fornos elétricos se utilizam do aquecimento por via de eletrodos e pela criação de uma corrente interna que, devido

a condutividade do vidro fundido, promove o aquecimento da composição. Tais fornos são comumente designados por fornos de abóboda fria, pois a composição se situa cobrindo o fundido e atuando como isolante térmico para a estrutura superior do forno. Devido à ausência de chama, tais fornos podem apresentar uma vantagem em relação as emissões de CO₂ por não apresentarem combustão, porém são dependentes da origem da energia elétrica utilizada e assim podem apresentar um conjunto de emissões de forma indireta. Os fornos híbridos, tanto os que utilizam a energia elétrica como um suporte para o aquecimento como os que se utilizam de frações balanceadas de combustão e eletricidade, possuem uma estrutura que se adequa a ambos os tipos de aquecimento e fusão da matéria-prima e podem apresentar um balanço interessante na perspectiva ambiental.

Para os fornos de vidro plano, que apresentam elevado comprimento, é necessário compreender que ao longo de sua extensão são utilizados mecanismos para a manutenção do aquecimento e de conservação de temperatura, nos quais podem ser utilizadas ambas as matrizes energéticas durante o seu projeto e operação.

2.2.4.2 Processo de Fusão do Vidro

Um dos aspectos mais importantes é a transformação da composição no fundido, cujo processo é representado pela fusão do vidro [25]. Os diagramas ternários para os vidros soda-cal-sílica apresentam o comportamento dos óxidos principais presentes e a formação dos compostos em uma dada temperatura, como apresentado no ternário abaixo na temperatura de 1300°C:



1 - Ternário SiO₂-Na₂O-CaO

As transformações que ocorrem na interação dos componentes determinam a estrutura final do vidro, de forma que a fração molar presente dos óxidos influenciam na cinética e termodinâmica de equilíbrio que varia em função da temperatura. No entanto, existem diversos outros fenômenos que ocorrem abaixo da temperatura de fusão, entre elas a evaporação de água presente, as reações no estado sólido entre os elementos da composição que são majoritariamente sólidos finos e dissociação dos carbonatos presentes, até finalmente fusão das fases cristalinas nos diversos eutéticos e a dissolução dos óxidos.

2.3 TECNOLOGIAS PARA A REDUÇÃO NAS EMISSÕES DE CO₂ NAS INDÚSTRIAS DE FORNECIMENTO

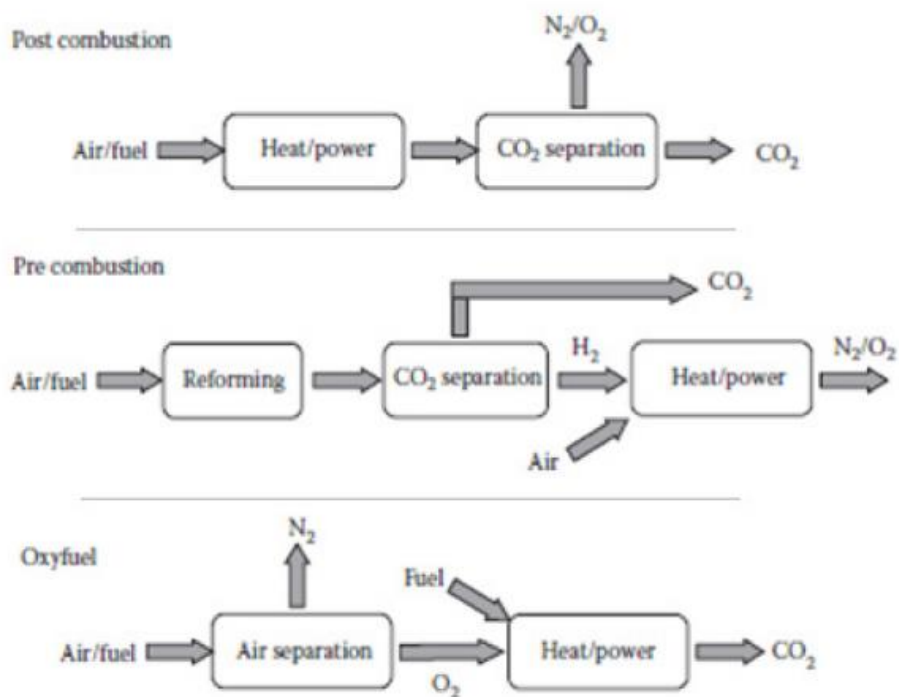
Após esta breve introdução aos conceitos essenciais sobre a produção de vidros soda-cal-sílica, é possível tocar de fato no assunto das tecnologias para a redução nas emissões de CO₂. Antes de atuar de fato no que é possível articular na produção de vidro, é vital considerar que a indústria vidreira se categoriza no setor industrial de alta demanda energética. Assim, uma fração das emissões de GEE do setor vidreiro se encontra na matriz energética utilizada em seu processamento, sendo dessa forma interessante questionar e avaliar tecnologias de redução em conjunto com o setor de produção de energia, nas quais majoritariamente se caracterizam pelos conceitos de CCS (Carbon Capture and Storage) e CCU (Carbon Capture and Utilization).

2.3.1 CCS (Carbon Capture and Storage)

As tecnologias de CCS se enquadram na captura de carbono, originado de processos nos setores industriais e de energia, em forma de CO₂ para o seu armazenamento em locais determinados. O conceito parte do princípio que a quantidade de CO₂ presente na atmosfera aumenta com a retirada e utilização de combustíveis fósseis, logo a estratégia de CCS se envolve na estocagem deste gás carbônico emitido por combustão para fora da atmosfera do planeta [10]. A principal estratégia de estocagem para as indústrias de energia se dá pela compressão, liquefação e armazenamento em formações geológicas naturais, especificamente as

formações salinas que possuem uma estrutura rochosa contendo água e que podem atuar como reservas de grande potencial para armazenamento de gás carbônico [10].

No entanto, para a indústria vidreira, a captura de carbono depende das características dos gases de combustão em relação a pureza, concentração e volume de CO₂, além de considerar se tal processo ocorre após a combustão, antes da combustão ou em fornos oxigás, como apresentado na imagem abaixo [26,27]:



2 - Diagrama de captura de carbono

2.3.2 BECCS (Bioenergy Carbon Capture and Storage)

Uma outra possível alternativa para captura de carbono em larga escala é relacionada à perspectiva de bioenergia para um cenário de tecnologias de emissão negativa (TEN), isto é, com a redução da fração de GEE presente na atmosfera. A forma com que a BECCS opera é a partir da geração de energia a partir do uso de biomassa, onde há a captura de gás carbônico atmosférico durante o desenvolvimento da cultura vegetal utilizada. Também podem ser utilizados resíduos sólidos e lixo orgânico nas usinas de produção de energia, onde consequentemente

o CO₂ gerado é capturado, transportado e armazenado em formações geológicas naturais [28]. Tomando o Brasil como parâmetro, por ser um país majoritariamente produtor de commodities, a alternativa de BECCS pode ser interessante devido a elevada quantidade de biomassa produzida amplamente ao longo do território nacional, sendo assim um possível alvo para os setores energéticos, como também para o setor vidreiro de grande porte para a produção de usinas internas de geração de energia e captura de carbono.

2.3.3 DACCS (Direct Air Capture with Carbon Storage)

Seguindo a tendência de TEN, a captura de carbono diretamente da atmosfera possui a vantagem de poderem ser localizadas próximas aos locais de armazenamento e de geração de energia limpa, sendo muito versáteis em sua localização e operação. No entanto, um ponto chave nesta tecnologia é que o CO₂ atmosférico é extremamente diluído, reduzindo drasticamente a sua efetividade quando se trata da quantidade de gás carbônico capturado e armazenado. Assim, apesar do desenvolvimento de tecnologias a partir de vias termoquímicas, esta categoria ainda segue embrionária e, até o momento, pouco viável para o setor vidreiro e de energia [10].

2.3.4 CCU (Carbon Capture and Utilization)

Se tratando de captura de carbono e utilização, uma das rotas principais atualmente é a aplicação em EOR (Enhanced Oil Recovery), no qual consiste na utilização do CO₂ capturado e tratado para a extração de petróleo e gás natural de jazidas, de forma que ao mesmo tempo aumenta a capacidade de extração como também armazena permanentemente o gás carbônico na formação rochosa [29]. Esta tecnologia é amplamente utilizada nos setores petrolíferos e de geração de energia, inclusive no Brasil na planta de Santos da Petrobrás, na qual já superou a marca de 14 milhões de toneladas de CO₂ capturados e armazenados [10]. Tal tecnologia atua no terceiro nível de extração, após a primária e a por IOR (Improved Oil Recovery), onde a primeira parte do fluxo natural do petróleo para o exterior da formação rochosa

e IOR pelo uso de maquinários para extração adicional. Daí o mecanismo da EOR com CCU parte da injeção do CO₂ na formação rochosa como uma ferramenta de transporte adicional para o petróleo.

2.4 TECNOLOGIAS PARA A REDUÇÃO NAS EMISSÕES DE CO₂ NAS PLANTAS VIDREIRAS

Além das tecnologias direcionadas as indústrias de fornecimento, que impactam indiretamente nas emissões relacionadas aos processos nos setores industriais, devem ser discutidas as tecnologias que afetam diretamente os processos no setor vidreiro. Um termo fundamental a ser apresentado é o CEE (Consumo de Energia Específico), que é a quantidade de energia utilizada para fundir uma determinada massa de vidro. As tecnologias de fusão aqui apresentadas possuem a intenção de reduzir o CEE a partir de diversas variáveis, como um menor consumo de combustível, redução na entalpia de fusão, recuperação de parte da energia utilizada e outras possibilidades [30]. Assim, devido à complexidade dos processos e do número de variáveis envolvidas, podem ser divididos os alvos para desenvolvimento de tecnologias de redução nas emissões de CO₂ nos três principais, e potenciais, tópicos: composição, fusão e recuperação de energia.

2.4.1 Tecnologias de Composição

Considerando a composição dos vidros, é necessário ressaltar que as emissões de CO₂ são intrínsecas do processo de fusão devido aos materiais geralmente utilizados nos processos atuais, que usualmente compreendem a barrilha (Na₂CO₃) e o calcário (majoritariamente CaCO₃), ambos sendo carbonatos. Dessa forma, durante o processo de fusão, cerca de 15% a 25% das emissões estão relacionadas a reação de descarbonatação de ambas as matérias-primas [31]. No entanto, são estudadas alternativas para a redução nas emissões de CO₂ tanto pela alteração na composição em si, como também na forma com que esta parte para o processo de fusão no forno.

2.4.1.1 Substituição para Matéria-prima Descarboxatada

Uma primeira alternativa é, justamente, substituir parte da matéria-prima composta de carbonatos para materiais descarboxatados. Em um primeiro momento, a principal direção a ser tomada é a troca dos carbonatos por hidróxidos que formem o mesmo óxido necessário para a composição do vidro. Por exemplo, o óxido de cálcio (CaO) pode ser fornecido diretamente pela cal virgem (CaO) ou pela cal hidratada (Ca(OH)₂). No entanto, a substituição de matéria-prima gera custos operacionais e todo um rearranjo estrutural que agrega um CAPEX e OPEX, além de fato da diferença nos custos entre os materiais, se tornando assim uma alternativa, atualmente, que possui barreiras econômicas e regionais.

Uma outra alternativa atualmente estudada é a redução na fração da barrilha, que atua como um fundente, pela substituição por outros agentes de fluxo, como por exemplo o carbonato de lítio (Li₂CO₃), porém, apesar da redução nas emissões de CO₂, tal matéria-prima apresenta alto custo [32].

2.4.1.2 Pré-reações na Composição

Em relação a composição, também é possível discutir tecnologias que envolvem tratamentos adicionais nas matérias-primas antes de sua entrada nos fornos de vidro. A primeira sugere a reação prévia do SiO₂ com os carbonatos de sódio e de cálcio, seguidos da técnica de *spray drying*, de forma que as reações de fusão apresentem uma maior uniformidade na viscosidade do fundido, acelerando o processo de homogeneidade do vidro [33]. Uma segunda rota sugere a formação de pellets/brickets, que por se tratar de uma pré-reação da composição, reduz a sua energia de ativação no processo de fusão, além de permitir o uso de outras técnicas em conjunto, especialmente as relacionadas a recuperação de energia, porém por demandar um processo adicional, devem ser analisados cautelosamente os diferenciais de energia [34]. Assim, ambas as técnicas implicam em um menor tempo de residência do vidro no forno, e conseqüentemente, consumindo menos combustível e reduzindo as emissões de CO₂.

2.4.1.3 Controle de Umidade

A utilização de água é bem comum no processo de preparação de composição por se tratarem, majoritariamente, de matérias-primas secas e em granulometrias muito finas. Dessa forma, a água atua como um aglomerador para auxiliar na homogeneização da composição e para conduzir a mesma, de forma adequada, até a entrada do forno. Além disso, uma segunda função é de evitar o fenômeno de deslocamento de composição pelo fluxo de convecção de gases que é formado no interior do forno, e assim prolongando a vida útil dos fornos, empilhagem dos regeneradores, e toda a estrutura de exaustão complementar. No entanto, devido ao elevado calor específico da água, a sua utilização também demanda um aumento energético para a fusão.

Logo, uma alternativa é a utilização de outros materiais que auxiliam na função de aglomeração, mas com uma diminuição na quantidade de água utilizada, como é o caso do uso de surfactantes na composição [35]

2.4.1.4 Aumento na fração de caco na composição

Uma das formas mais efetivas de reduzir o CEE é o aumento na fração de caco na composição, pois este atua tanto na redução da energia necessária para a fusão do vidro (fundente), como também age na redução de custos por reaproveitar uma matéria-prima que já passou pelo processo de fusão e que não depende dos custos envolvidos na extração, produção, transporte e posterior fusão dos materiais, reduzindo assim também as emissões indiretas e diretas de CO₂. Porém, cada tipo de vidro e de forno possui uma fração máxima de caco que pode ser utilizado na composição, logo as tecnologias que envolvem o aumento da utilização do caco de vidro possuem barreiras de desenvolvimento, apesar de serem uma das opções mais efetivas [36].

2.4.2 Tecnologias de Fusão

Tomando a rota das tecnologias de fusão, a principal alternativa é a escolha da matriz energética mais eficiente disponível, tecnologicamente e regionalmente, para cada tipo de forno e, conseqüentemente, o tipo de vidro a ser produzido. A ideia por trás de tais tecnologias é a redução do CEE para a fusão do vidro, seja ela a partir

de uma fonte com baixo nível de emissão de GEE, como também em combustíveis que afetem as variáveis do forno tendo em vista uma redução nas emissões de CO₂.

2.4.2.1 Transição para combustíveis de baixa emissão

Atualmente, como já apresentado previamente, as principais matrizes energéticas de baixa emissão utilizadas envolvem o uso de gás natural (majoritariamente CH₄), gás oxigênio (O₂) ou o uso de eletricidade. No entanto, tais tecnologias não são ainda unânimes na indústria vidreira e a combinação destas podem ser alternativas para a otimização do CEE e, conseqüentemente, da redução nas emissões de CO₂. Em indústrias de grande porte, como por exemplo a fabricação de container glass na China, o uso de carvão e óleo juntos somam mais da metade da matriz energética dos fornos, demonstrando uma quantidade elevada de emissões de CO₂ por tonelada de vidro produzida [37]. Dessa forma, a rotação para combustão oxigás e fornos híbridos com elevadas frações de energia elétrica possuem um impacto direto na redução das emissões [31].

2.4.2.2 Mudanças estruturais para otimização no processo de fusão

Um dos primeiros pontos a serem analisados são a estrutura do forno e o tipo de vidro a ser fabricado, pois isto permite identificar a viabilidade de cada matriz energética no projeto. Dessa forma, cada vez mais são estudadas as possibilidades de fornos híbridos de alta produção, nos quais já existem versões comerciais que se beneficiam do balanço entre combustão e o uso de eletricidade, através do aquecimento por eletrodos no interior do forno [38]. Ademais, tal hibridização consegue permitir, por exemplo, o aquecimento mais controlado nos diversos níveis do forno, com a combustão atuando na composição e na região superior, como os eletrodos atuando por dentro do banho de vidro [39].

2.4.2.3 Implantação de Combustíveis Tecnológicos

Semelhante a tendência das tecnologias de captura de carbono com TEN, tais como a BECCS e DACCS, a implantação de combustíveis com emissão negativa

podem ser uma alternativa para o processo de fusão de vidro, sejam parcialmente ou integralmente. Uma primeira opção é a utilização de biogás, composto majoritariamente por CH_4 e com uma fração de CO_2 , onde tais GEE foram absorvidos durante o crescimento das plantas que são utilizadas para a produção do combustível via digestão anaeróbica [40]. Apesar da alta capacidade de produção em algumas regiões do mundo, como por exemplo o Brasil pela elevada exportação de commodities, a composição do biogás pode oscilar muito de acordo com o processo, de forma que tal característica pode ser contornada pela utilização deste combustível como uma parcela em fornos que utilizaram a combustão com gás natural como matriz energética.

Uma segunda opção, que atualmente está sendo muito estudada, é a utilização de gás hidrogênio (H_2) como uma matriz energética alternativa, pois a combustão deste não produz gás carbônico e, no caso, apenas vapor de água como subproduto da sua reação química. Além disso, a possibilidade de produção de hidrogênio por rotas de baixa emissão de CO_2 , com o auxílio de tecnologias de CCS, torna esta alternativa de combustível ainda mais interessante, porém as principais barreiras são relacionadas ao custo de produção e ao modo de processamento atual, que envolve majoritariamente o tratamento a partir de combustíveis fósseis como gás natural, carvão e coque [10].

Fechando a tríade de combustíveis gasosos, a utilização de gás metano (CH_4) de origem sintética também pode ser uma alternativa viável pois o gás carbônico é um reagente principal na sua fabricação, podendo ser aliado as tecnologias de CCS e CCU. No entanto, sua produção envolve a utilização de gás hidrogênio, de forma que no longo prazo as perdas por conversão de energia em relação ao último, ainda mais considerando a larga escala de produção, tal rota possui barreiras para escala em função do preço e dos custos envolvidos.

2.4.3 Tecnologias de Recuperação de Energia

Foram mencionadas, anteriormente, tecnologias de alteração de composição, envolvendo tanto uma mudança na formulação como na adaptação da matéria-prima, como também as tecnologias de fusão que envolvem a passagem para utilização de novos combustíveis ou reestruturação nos projetos de fornos para otimizar o processo de fusão. Por se tratar de um processo de alta utilização de energia, existem também

tecnologias que aproveitam parte dessa energia liberada durante o aquecimento e fusão do vidro, tanto direcionadas para reinserir no processo de forma direta, como também externas ao processo.

2.4.3.1 Pré-aquecimento de Combustível

O conceito de se utilizar parte da energia térmica que é produzida durante a fusão do vidro de volta para o processo já faz parte da estrutura de alguns tipos de fornos, como por exemplo os fornos regenerativos (cross-fire e end-fire), como também os fornos recuperativos. Estes tipos de fornos aproveitam os gases de combustão, que usualmente são retirados dos fornos por sistemas de ventiladores, para o aquecimento do ar de combustão utilizado durante o processo de fusão do vidro, tanto pelo uso de uma empilhagem de blocos cerâmicos como pela troca de calor contínua entre interfaces. No entanto, sendo que o reaproveitamento desta energia envolve apenas o aquecimento do ar de combustão, o advento de novas tecnologias de recuperação de energia pode ser direcionado para o pré-aquecimento dos gases combustíveis, como por exemplo o gás natural e o gás oxigênio, de forma que com a entrada destes combustíveis em temperaturas mais altas, há o decréscimo do CEE do vidro e, conseqüentemente, uma redução nas emissões de CO₂. Tais mecanismos usualmente envolvem trocadores de calor ou recuperadores, semelhantes as estruturas já utilizadas nos fornos, para conduzir a energia para os combustíveis. Porém, devido ao custo envolvido para adaptação estrutural, sendo que envolve toda a parte de alimentação de combustível de um forno de vidro, tal alternativa é uma opção que deve ser analisada de acordo com cada particularidade da planta industrial [41].

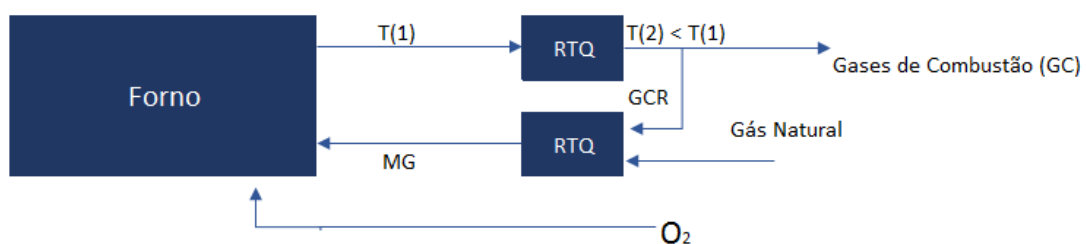
2.4.3.2 Pré-aquecimento de Composição e Caco

A utilização da energia envolvida nos gases de combustão para o aquecimento da composição e do caco é uma alternativa já utilizada e incentivada comercialmente. No entanto, além de considerar o CAPEX e OPEX envolvidos, o principal desafio para a implementação de tais tecnologias envolve a composição do vidro ser, majoritariamente, uma matéria-prima de fina granulometria e de baixa umidade. Assim, semelhante aos fornos regenerativos, o fluxo de gases pode gerar o arraste de particulados da composição, criando uma barreira tecnológica para sua aplicação.

No entanto, o aquecimento do caco permite uma execução mais efetiva e é a principal rota utilizada atualmente, porém demandando uma composição com alta fração de caco para que a tecnologia seja energeticamente, e financeiramente, viável para o setor industrial, sendo assim direcionada para subsetores específicos da indústria vidreira [42].

2.4.3.3 Recuperação de Calor via Reação Termoquímica

Além das tecnologias direcionadas ao uso dos gases de combustão de forma direta para o aquecimento, tanto de combustível como de composição e caco, também existem tecnologias que partem de reações químicas para a recuperação de energia. A principal, atualmente, se dá na utilização do processo de SMR (Steam Methane Reforming), que se utiliza das frações de água e gás carbônico presentes nos gases de combustão e, a partir da reação com o gás metano, forma uma mistura de gases rica em gás hidrogênio e de elevado poder calorífico, como exemplificado na imagem abaixo [30]:



3 - Organograma do processo de Reação Termoquímica (adaptado)

Quando os gases de combustão passam pelas reações termoquímicas da SMR (indicado por RTQ), há a formação de gases de combustão reformulados (GCR) que formam uma mistura de gases (MG) para ser utilizada em conjunto com gás oxigênio como combustível para a fusão do vidro. Como observado, tal tecnologia é viável preferencialmente para fornos oxi-gás devido as frações dos gases necessários para a operação [43].

2.4.3.4 Geração de Energia Elétrica

Abordando a partir de uma perspectiva que não envolve o retorno para o forno de forma direta, a busca para tecnologias de geração de energia elétrica a partir dos

gases de combustão podem ser uma alternativa para a recuperação de energia térmica. Dentre estas tecnologias, podem ser mencionadas a geração por turbinas de vapor e geradores termoelétricos [30], que necessitam de uma implementação de um sistema que consiga operar nas faixas de temperatura dos gases de combustão. No entanto, o custo da energia elétrica produzida é elevado e, considerando o investimento inicial, o retorno financeiro é muito distante para países que produzem energia de forma barata por se tratar de uma economia de escala, inviabilizando tais tecnologias no estado atual.

3. CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista todo o conjunto que a problemática de emissões de GEE envolve, especialmente CO₂, partindo desde as questões sobre legislação e políticas públicas até a participação efetiva dos setores industriais e de energia, é possível perceber a relevância da readequação da indústria para atender as demandas ambientais atuais. Se referindo diretamente ao setor vidreiro, considerando que os fornos de vidro são equipamentos que são utilizados por muitos anos, é fundamental estudar antecipadamente os projetos de produção para se prevenir para as mudanças constantes e, cada vez mais, restritivas em relação as emissões de CO₂. Afinal, a continuação do desenvolvimento de novas tecnologias para a redução nas emissões de CO₂ para os processos de fusão de vidro podem ser ferramentas para alavancar uma mudança de paradigma para os setores industriais de alto consumo energético.

Assim, o planejamento para introdução de novas tecnologias que podem oferecer a redução das emissões é extremamente vital para manter o estado competitivo das indústrias de vidro nos próximos anos. Considerando que cada subsetor vidreiro apresenta características distintas de matérias-primas, fornos e processo de fusão, as tecnologias apresentadas para os conjuntos de composição, fusão e recuperação de energia, aliadas as tecnologias de captura de carbono para as indústrias de fornecimento, podem ser avaliadas e praticadas devido a sua grande diversidade de aplicações. No entanto, como já mencionado, o seu desenvolvimento e aplicação dependem de fatores como acesso à tecnologia e condições de regionalidade, de forma que nas diferentes regiões do mundo serão utilizadas ferramentas distintas para cada indústria vidreira.

Vale ressaltar que a demanda nas adequações industriais em relação as políticas ambientais e as condições do planeta ao longo dos próximos anos não é exclusiva da indústria vidreira, pois engloba todos os setores de produção que envolvem emissões de GEE. Assim, as políticas públicas que demandam a participação geral na redução de emissões atuam indiretamente no setor vidreiro, que pode se anteciper as alterações legislativas com a sua adequação as tecnologias que participam da problemática de forma ativa e direta.

Dessa forma, considerando o que foi apresentado, as tecnologias de composição e de recuperação de energia podem ser rotas interessantes para mitigação nas emissões de CO₂, porém secundárias no ponto de vista de efetividade. Considerando que a principal fonte das emissões se trata da matriz energética utilizada no processo de fusão do vidro, as tecnologias de fusão apresentam o maior potencial de redução nas emissões.

Sendo assim, a migração de fornos que utilizam óleo e coque para fornos que implementam combustíveis de baixa emissão, como os de combustão ar-gás e oxigás com o apoio elétrico, ou até mesmo fornos híbridos e 100% elétricos, é um caminho natural para a redução nas emissões de CO₂ no processo de fusão de vidro. Ademais, a gradual implementação de combustíveis de TEN é algo a se considerar nos próximos ciclos de vida dos fornos nas indústrias vidreiras, tal como o enriquecimento da combustão com hidrogênio e especialmente biogás, tendo em vista a elevada disponibilidade de matéria orgânica disponível no Brasil devido a um dos principais mercados de produção de commodities agrícolas no país.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] International Year of Glass 2022. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.iyog2022.org/>. Acesso em: 1 abr. 2022.

[2] Conference of Parties COP26. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://ukcop26.org/>. Acesso em: 1 abr. 2022.

[3] GENIN, Carolina; MEDEIROS ROCHA FRASSON, Caroline. **O saldo da COP26: o que a Conferência do Clima significou para o Brasil e o mundo.** [S. l.], 2021. Disponível em: <https://wribrasil.org.br/pt/blog/clima/o-saldo-da-cop26-o-que-conferencia-do-clima-significou-para-o-brasil-e-o-mundo>. Acesso em: 1 abr. 2022.

[4] SIRENE. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene>. Acesso em: 1 abr. 2022.

[5] CNI. **ESTRATÉGIAS CORPORATIVAS DE BAIXO CARBONO**. [S. l.], 2016. Disponível em: https://abravidro.org.br/wp-content/uploads/2015/05/Estrategias_corporativas_setor_vidro_web.pdf. Acesso em: 1 abr. 2022.

[6] IPCC, 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp.

[7] CDP. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://la-pt.cdp.net/>. Acesso em: 1 abr. 2022.

[8] GRI. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.globalreporting.org/>. Acesso em: 1 abr. 2022.

[9] GUIA para a elaboração de inventários corporativos de emissões de Gases do Efeito Estufa (GEE). [S. l.], 2009. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/proclima/wp-content/uploads/sites/36/2014/05/cartilha_ghg_online.pdf. Acesso em: 1 abr. 2022.

[10] GLOBAL Status of CCS 2020. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.globalccsinstitute.com/wp-content/uploads/2021/03/Global-Status-of-CCS-Report-English.pdf>. Acesso em: 1 abr. 2022.

[11] OECD. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.oecd.org/tax/tax-policy/effective-carbon-rates-norway.pdf>. Acesso em: 1 abr. 2022.

[12] Carbon Price Viewer. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://ember-climate.org/data/data-tools/carbon-price-viewer/>. Acesso em: 1 abr. 2022.

[13] EU-ETS. [S. l.], 2022. Disponível em: https://ec.europa.eu/clima/eu-action/eu-emissions-trading-system-eu-ets_pt. Acesso em: 1 abr. 2022.

[14] PIETZCKER, Robert C. *et al.* Tightening EU ETS targets in line with the European Green Deal: Impacts on the decarbonization of the EU power sector. **Applied Energy**, [S. l.], v. 293, 1 jul. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.116914>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261921003962>. Acesso em: 1 abr. 2022.

- [15] Site da Câmara dos Deputados, PL 528/2021. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/propostas-legislativas/2270639>. Acesso em: 1 abr. 2022.
- [16] Decreto de Lei N°12.187 de 29/12/2009. [S. l.], 2022. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2009/lei/l12187.html. Acesso em: 1 abr. 2022.
- [17] Britannica, The Editors of Encyclopaedia "obsidian". [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/obsidian>. Acesso em: 1 abr. 2022.
- [18] Testa, M.; Malandrino, O.; Sessa, M.R.; Supino, S.; Sica, D. Long-Term Sustainability from the Perspective of Cullet Recycling in the Container Glass Industry: Evidence from Italy. *Sustainability* 2017, 9, 1752. <https://doi.org/10.3390/su9101752>.
- [19] Chapter 17 - Nonequilibrium Viscosity and the Glass Transition, John C. Mauro, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823907-0.00022-4>.
- [20] José María Fernández Navarro, El vidrio, Volume 6 de Colección textos universitários, Editorial CSIC - CSIC Press, 2003
- [21] Georg Steinhauser, Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments, *Journal of Cleaner Production*, Volume 16, 2008, Páginas 833-841, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2007.04.005>.
- [22] Ilendorf, Mark & Spearb, Karl. (2001). Thermodynamic Analysis of Silica Refractory Corrosion in Glass-Melting Furnaces. *Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC.* 148. 10.1149/1.1337603.
- [23] Refractory Solutions for Regenerators [S. l.], 2022. Disponível em: <http://thinkhwi.com/wp-content/uploads/2016/12/HarbisonWalker-Refractory-Solutions-Regenerator.pdf>. Acesso em: 1 abr. 2022.
- [24] GRIFFIN, Paul W. *et al.* Industrial energy use and decarbonisation in the glass sector: A UK perspective. **Advances in Applied Energy**, [S. l.], 29 mai. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.adapen.2021.100037>
- [25] Lucovsky, G. & Phillips, J. & Thorpe, Michael. (2005). Self-Organization and the Physics of Glassy Networks. *Philosophical Magazine A.* 85. 10.1080/14786430500256425.
- [26] Baukal Jr, C. E. (Ed.). (2013). Oxygen-enhanced combustion. CRC press.
- [27] Papadogeorgos I. *et al.* Decarbonisation options for the dutch container and tableware glass industry. **PBL Netherlands Environmental Assessment Agency.**

12 dez. 2019

[28] Consoli C. (2019) Bioenergy and carbon capture and storage. **Global CCS Institute**, 2019.

[29] Cuéllar-Franca RM, Azapagic A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *J CO2 Util* 2015;9:82–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>.

[30] ZIER, Michael. *et al.* A review of decarbonization options for the glass industry. **Energy Conversion and Management: X**, [S. l.], 12 mai. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100083>

[31] Position paper GAE (2019). The European glass sector contribution to a climate neutral economy. **Glass Alliance Europe**. 1 jun. 2019.

[32] Grahl CL. Saving energy with lithium. *Ceram Ind* 2004;154(5):27–8.

[33] Worrell E, Galitsky C, Masanet E, Crijns-Graus W. Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities for the Glass Industry. An ENERGY STAR Guide for Energy and Plant Managers, jan. 2008, doi: 10.2172/927883.

[34] Bauer WC, deceased RIH. Manufacture of glass using briquettes, US4023976A, mai. 2017; 1977.

[35] F. Yu, T. Hughes, B. Krause, Dry Batch Optimizer – Gain all Benefits of Water-Wetting While Reducing the Drawbacks, 2014, pag 93–100.

[36] FRASSINE, Clemens. *et al.* Energy saving options for industrial furnaces – the example of the glass industry. **Technology, products and systems**, [S. l.], 2016.

[37] Hu P, Li Y, Zhang X, Guo Z, Zhang P. CO2 emission from container glass in China, and emission reduction strategy analysis. **Carbon Manag.** 2018;9(3):303–10. <https://doi.org/10.1080/17583004.2018.1457929>.

[38] Sorg launches hybrid furnace for high tonnage glass manufacturing, Glass International. <https://www.glass-international.com/news/sorg-launches-hybrid-furnace-for-high-tonnage-glass-manufacturing>, 24 dez. 2020

[39] LINDIG M., Breakthrough measures to reduce CO2 emissions from industrial glass furnaces. **SORG Hybrid Melting Brochure** 19 mar 2017.

[40] Fiehl M, Leicher J, Giese A, G"orner K, Fleischmann B, Spielmann S. Biogas as a co-firing fuel in thermal processing industries: implementation in a glass melting furnace. *Energy Procedia* 2017;120:302–8. <https://doi.org/10.1016/j>

egypro.2017.07.221.

[41] GÖRÜNEY, T. *et al.* Oxy-fuel tableware furnace with novel oxygen-and natural gas preheating system; 2017, Bd. 612, S. 73.

[42] ZIPPE, P. Recent developments of batch and cullet preheating in europe-practical experiences and implications. **Ceramic engineering and science proceedings.** Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons Inc; 2011.páginas 1–18.

[43] GONZALES A. *et al.* Optimelt™ Regenerative Thermo-Chemical Heat Recovery for Oxy-Fuel Glass Furnaces. **Ceramic Engineering and Science Proceedings.** Sundaram, Hrsg. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015, páginas 113–120.

[Referência da Citação] TOLKIEN, J.R.R. The Lord of the Rings. UK. George Allen & Unwin, 1954.