

Carbon Capture and Storage (CCS) - técnicas aplicadas à produção de cimento¹

Daniel Friderichs Pereira²

Resumo

As técnicas de captura e de armazenamento de carbono são de extrema importância para a redução das emissões desse gás de efeito estufa para a atmosfera. As CCS (Carbon Capture and Storage) utilizam mecanismos físico-químicos para separar esse poluente e outras técnicas de compressão para armazenar geologicamente o dióxido de carbono que é emitido por fontes fixas, como é o caso do forno de clínquer, utilizado na produção de cimento. Este trabalho foi desenvolvido para sugerir possibilidades de uso de algumas das técnicas de CCS, direcionadas à produção de cimento. As técnicas de pós-combustão e oxi-combustão são propostas para a separação do dióxido de carbono, e o transporte tubular e rodoviário são indicados para transportá-lo. O armazenamento geológico é sugerido, na jazida Candiota (RS- Brasil), para o armazenamento definitivo do CO₂. A metodologia empregada para a realização do trabalho foi a pesquisa bibliográfica para o levantamento das tecnologias existentes, cálculos específicos para o dimensionamento de um sistema de CCS e do tempo de vida útil do projeto, bem como visitas técnicas para o levantamento das atuais condições do processo do forno de clínquer numa fábrica de cimento de Pinheiro Machado (RS), como temperatura, pressão e volume de saída.

Palavras-chave: Captura e armazenamento de carbono (CCS). Dióxido de Carbono. Aquecimento global.

Abstract

The Carbon Capture and Storage (CCS) techniques are extremely important for reducing emission of greenhouse gas into the atmosphere. The Carbon Capture and Storage (CCS) use physicochemical mechanisms to separate this pollutant and other compression techniques to geologically store the carbon dioxide that is emitted from stationary sources, such as the clinker kiln, used on the cement production. This study was developed to suggest possible uses of some of the CCS techniques, focused on cement production. The techniques of post-combustion and oxy-fuel combustion are proposed for the carbon dioxide separation, and the tubular and road transportation are indicated to carry it. The geological storage is suggested in underground deposits in Candiota (RS-Brazil) for the final storage of CO₂. The methodology used for the study achievement was the literature search for the survey of the existing technologies, specific calculations for the design of a CCS system and lifetime of the project, as well as, technical visits for the survey of the current conditions of the clinker kiln process in a cement factory in Pinheiro Machado town (RS) like temperature, pressure and output volume.

Keywords: Carbon capture and storage (CCS). Carbon dioxide. Global warming.

¹ Este artigo é síntese do trabalho de conclusão apresentado à coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental da ULBRA, em julho de 2010, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental - orientação do Prof. Me. José Eduardo Pereira Neto. E-mail: deamb@ulbra.com.br

² Engenheiro Ambiental pela ULBRA, Canoas, RS, Brasil. E-mail: daniel.friderichs.pereira@gmail.com
Artigo recebido em 13/12/2010 e aceito em 25/04/2011.

1 Introdução

A preocupação com o aquecimento global, provocado pelas emissões de compostos de carbono causadores do efeito estufa e, entre eles, o dióxido de carbono, emitido em grande quantidade pelas atividades industriais, fez com que dez das maiores companhias do setor cimenteiro do mundo lançassem o CSI (Cement Sustainability Initiative - Iniciativa de Sustentabilidade do Cimento), que se compõe de uma agenda internacional para promover o desenvolvimento sustentável do setor. A relevância da iniciativa deve-se ao impacto que a produção de cimento provoca no cenário econômico, social e ambiental no mundo inteiro.

O processo de produção de cimento é uma das atividades industriais que mais gera o dióxido de carbono. A produção do clínquer é, de todas as etapas da produção de cimento, a que mais gera o CO₂ (Dióxido de Carbono). Dessa forma, a indústria cimenteira tornou-se responsável por 5% das emissões de CO₂, principal gás associado ao aquecimento global (CEPAC, 2009).

Entre as ações tomadas atualmente pelo setor para cumprir com as metas da CSI, destacam-se as técnicas de co-processamento, a redução do percentual de clínquer na composição do produto final e a utilização de combustíveis alternativos nos fornos. Essas ações se mostram eficientes apenas para uma redução relativa das emissões de carbono em relação ao total de cimento produzido. O cenário final é um crescimento absoluto das emissões de carbono, visto que o setor cresceu 11,6% no ano de 2008, em relação a 2007.

Um agravante nas técnicas de co-processamento utilizadas pela indústria cimenteira é o produto utilizado para reduzir o percentual de clínquer no cimento: a cinza. Proveniente das usinas termelétricas, a cinza pozolânica é obtida a partir da combustão do carvão mineral e é o rejeito do processo de produção de energia, a partir do carvão. Esse material tem valor inestimável para indústria do cimento porque é muito barato, tem granulometria fina e pode ser adicionado ao cimento, sem prejudicar o desempenho técnico do produto. Porém, a cinza está ligada a um processo industrial de enorme impacto ambiental no que diz respeito à emissão de dióxido de carbono, que é a produção de energia por combustão do carvão mineral, de forma que cada tonelada de cinza utilizada na produção

de cimento tem uma quantidade significativa de carbono emitida para a sua obtenção.

A indústria do cimento, mesmo que esteja preocupada em reduzir a geração de dióxido de carbono no seu processo de produção, contribui cada vez mais com as emissões do composto, visto que as ações tomadas nesse sentido não reduzem de forma absoluta as emissões do composto.

Uma técnica que se mostre eficiente para a redução absoluta das emissões de carbono se torna necessária para essa atividade industrial. As técnicas de captura e armazenamento de carbono, CCS (Carbon Capture and Storage), se mostram capazes de mitigar esse problema.

Apresenta-se um estudo para a execução de pesquisa direcionada à obtenção de uma proposta eficiente de um sistema de captura e armazenamento de dióxido de carbono aplicado, especificamente, ao processo de produção de cimento. O estudo se refere ao forno de clínquer que é responsável por 90% das emissões de CO₂ do processo de produção do cimento.

2 Referencial teórico

2.1 Processos de captura de CO₂

CCS é um conjunto de técnicas que visa à separação, transporte e armazenamento geológico do dióxido de carbono emitido por fontes estacionárias nas mais diversas atividades humanas. O processo

“[...] é uma importante alternativa na redução das emissões e estabilização das concentrações atmosféricas dos gases do efeito estufa, em uma perspectiva de desenvolvimento sustentável e está baseado no princípio de devolver o carbono ao subsolo.” (CEPAC, 2009).

Segundo a CEPAC, no que tange à captura de carbono, essa é feita por quatro diferentes processos: pós-combustão, pré-combustão, oxi-combustão e processos industriais.

No que tange à separação, isso é feito por inúmeras fontes estacionárias de CO₂, sendo as principais: a indústria cimenteira, refinarias de petróleo e termelétricas a carvão ou a gás natural.

2.1.1 Pós-combustão

No processo de pós-combustão, o dióxido de carbono é separado dos gases da combustão

após a queima do combustível por técnicas de separação. A figura 1 apresenta um fluxograma do processo de pós-combustão.

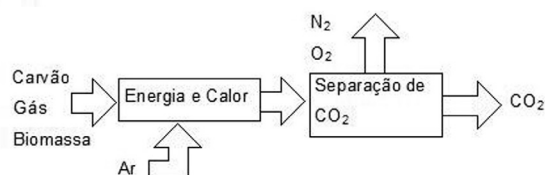


Figura 1 - Pós-combustão
Fonte: CEPAC, (2009).

As técnicas de pós-combustão são empregadas na etapa de separação de CO_2 do fluxograma acima.

2.1.2 Pré-combustão

A pré-combustão consiste na remoção do dióxido de carbono do combustível, antes da combustão em um processo de obtenção do H_2 , que substitui o combustível original, com a vantagem de que esse emite apenas água na sua combustão.

Apesar do processo de pré-combustão ser mais complexo e caro que a separação por pós-combustão, o processo pode ser mais vantajoso por causa das concentrações elevadas de CO_2 na saída da purga, o que facilita a separação do dióxido de carbono e reduz os custos com a separação. A figura 2 apresenta um fluxograma do processo de pré-combustão.

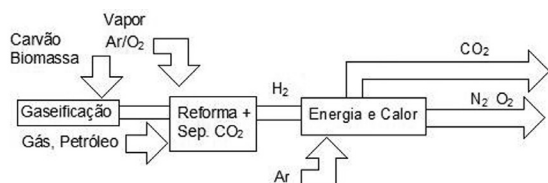


Figura 2 - Pré-combustão
Fonte: CEPAC, (2009).

2.1.3 Oxi-combustão

A oxi-combustão consiste na troca do ar atmosférico, como gás oxidante na reação de combustão, por oxigênio puro. Esse método tem a vantagem de produzir um gás de saída do forno com concentrações de CO_2 superiores a 90%. Isso acontece porque o nitrogênio, principal elemento constituinte do ar atmosférico e responsável por 70% do seu volume em média, não está presente nos gases da mistura da combustão. A obtenção

do oxigênio puro se dá pela destilação criogênica do ar atmosférico no processo conhecido como criogenia. A figura 3 apresenta um fluxograma do processo de oxi-combustão.

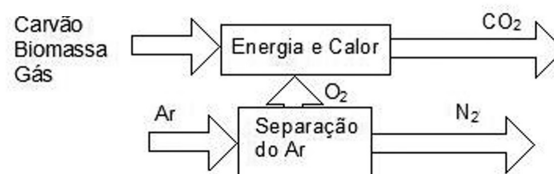


Figura 3 - Oxi-combustão
Fonte: CEPAC, (2009).

Apesar de caro, esse processo já se mostrou viável na Alemanha, em um projeto de € 60 milhões da companhia Total Gas & Power que aperfeiçoou uma termelétrica para capturar e armazenar 60 mil toneladas de dióxido de carbono por ano, tornando-se a primeira usina de larga escala, já em funcionamento, a ser adaptada para a tecnologia de CCS (CES, 2009).

2.1.4 Processos industriais

A separação do CO_2 por processos industriais ocorre quando o processo industrial em si produz o dióxido de carbono. Nesse caso, a separação e o armazenamento não são necessários, mas, em contra partida, ocorre a utilização do dióxido de carbono para produção. É o caso da fermentação, por exemplo. Na indústria das bebidas fermentadas, a etapa da fermentação do malte pelas leveduras produz grandes quantidades de CO_2 , esse dióxido de carbono é separado e armazenado para posterior utilização na produção de bebidas refrigerantes. A figura 4 apresenta um fluxograma dos processos industriais que utilizam o CO_2 (CEPAC, 2009).

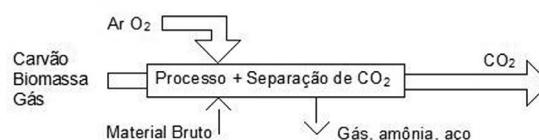


Figura 4 - Processos industriais
Fonte: CEPAC, (2009).

2.2 Subprocessos de captura e sequestro de CO_2

Os subprocessos de captura de CO_2 são mecanismos de separação, aplicados em diversas

atividades na indústria química, que encontram aplicação na separação e no sequestro do dióxido de carbono para as técnicas de CCS. São eles: absorção e adsorção.

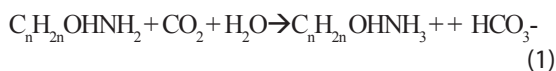
2.2.1 Absorção

A absorção com solventes é aplicável a todos os processos de captura de CO₂. A escolha correta do solvente a ser utilizado é essencial já que as quantidades e vazão de circulação do solvente determinam as dimensões dos equipamentos requeridos, influenciando, assim, os custos de investimentos e custos operacionais dos projetos (GRESSLER, 2007).

Para o autor, num gás de característica ácida, o sistema de absorção de CO₂ funciona através de uma reação de neutralização do tipo ácido-base. O sistema se baseia na reação do gás carbônico, em meio aquoso, com um composto orgânico, como a etanolamina, de característica levemente alcalina.

Ainda para o autor, o processo inicia com a injeção dos gases da combustão sob pressão em uma solução aquosa de alguma amina absorvente. Inúmeros gases fazem parte dessa etapa, entre eles o gás nitrogênio em concentrações elevadas, resíduos de oxigênio, monóxido de carbono proveniente de uma eventual reação de combustão incompleta e o dióxido de carbono, entre outros gases inertes, presentes no ar atmosférico que é alimentado ao forno. De todos os gases envolvidos na etapa da injeção, apenas o CO₂ reagirá com a amina presente na solução aquosa, dessa maneira se faz a separação do CO₂ dos outros gases.

A absorção química do CO₂ por aminas em águas.



Para Gressler (2007), os processos de absorção ocorrem em torres, onde os gases da combustão e o solvente, que podem ser a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA), ou a solução aquecida de carbonato de potássio (K₂CO₃), estão em contracorrente. A regeneração das aminas e da solução de carbonato de potássio é feita, respectivamente, por aquecimento e redução de pressão sem aquecimento adicional. Os maiores custos do processo estão associados à movimentação

de grandes massas de gases e à incorporação de quantidades expressivas de energia ao sistema. O método proporciona uma recuperação de CO₂ de 90% e uma pureza de 99,9%.

Uma das maneiras de promover a absorção, com o uso específico para a separação do dióxido de carbono, é através do uso de solução de monoetanolamina a 30% com temperatura de 40°C para a adsorção do CO₂, e 100°C para a decomposição do material secundário (TEIXEIRA; SANTANA; LIMA, 2007).

2.2.2 Adsorção

O processo de adsorção consiste na passagem de uma mistura gasosa, sob pressão, por um leito contendo um adsorvente de alta superfície específica que tem a função de aprisionar um determinado componente da mistura, de acordo com a afinidade que esse componente tem em relação ao adsorvente, deixando passar os demais. Com a despressurização do leito, o componente retido é desorvido e o adsorvente regenerado, voltando-se à condição inicial do processo (GRESSLER, 2007).

2.3 Processo de compressão e transporte de CO₂

Para o transporte de CO₂ faz-se necessária a compressão do gás, a fim de torná-lo líquido, essa condição torna o transporte mais fácil e barato. A pressão aplicada é de 7,38 MPa que é a pressão crítica do CO₂, e a temperatura é de 31,4°C. Nessas condições, o dióxido de carbono apresenta massa específica de entre 800 e 1200 kgf/m³ e é a condição ideal para o transporte (MORO, 2006).

Para o pesquisador, o transporte pode ser efetuado por caminhões tanque, vagões, navios e também por tubovias. Fontes de grandes volumes de CO₂ devem optar pelo transporte por tubovia, apesar dos custos iniciais do projeto. Para o transporte por tubovia se faz necessário a implantação de estações de bombeamento intermediárias com o intuito de manter as pressões necessárias para a movimentação do fluido. Nesse caso, é preferido pelas indústrias a aplicação de uma pressão inicial superior a 10,3 MPa, essa pressão garante a fase densa do fluido por toda a linha de transporte e reduz o investimento inicial em subestações de bombeamento.

E ainda, o transporte rodoviário, ferroviário ou marítimo é feito em tanques adaptados aos

veículos e é executado em pressões de 1,7 MPa e temperatura inferior a -30°C.

2.4 Armazenamento de CO₂ em meios geológicos

De acordo com Moro (2006), o armazenamento de CO₂ deve ser projetado com o intuito de garantir a vida útil do reservatório por centenas ou milhares de anos, precisa garantir a sustentabilidade ambiental do local afetado com a injeção do carbono e ainda atender as expectativas de custo e retorno financeiro da empresa executante. O carbono tem quatro opções de armazenamento: minas de carvão não mineráveis, oceanos, lençóis de águas salinas e reservatório esgotado de petróleo ou gás. A capacidade de reserva de cada um dos reservatórios está apresentada na tabela 1, conforme Castello Branco (2006).

| Reservatório | Potencial de sequestro de carbono estimado (Gton de carbono) |
|---------------------------------|--|
| Oceanos | 1000 - 10.000 |
| Formações salinas profundas | 100 - 10.000 |
| Reservatórios de petróleo e gás | 100 - 1000 |
| Leitos de carvão | 10 - 1000 |

Tabela 1 - Estimativa de capacidade de reserva de carbono em cada um dos reservatórios

Fonte: Castello Branco, (2006).

A permanência do CO₂ no local dependerá de uma série de mecanismos geoquímicos e físicos. A vedação do poço com uma camada impermeável de argila é uma alternativa física de bloquear a saída do CO₂. Reações do CO₂ com os líquidos presentes no interior da formação (in situ fluids), ou mesmo com a rocha que compõe a formação geológica, são mecanismos geoquímicos de fixação do carbono (MORO, 2006).

Segundo o autor, o armazenamento de carbono inicia com a dissolução do CO₂ na água presente no meio. A solubilização do gás o torna mais denso que a água, e ele se deposita no fundo do reservatório. A reação de hidrólise acidifica levemente o meio e com isso algumas espécies químicas são formadas e depositadas ao fundo, como os carbonatos de cálcio e magnésio.

Para Moro, em função de tais fenômenos, faz-se necessário a observação e escolha correta

do meio geológico a ser utilizado para a fixação do carbono. A formação deve apresentar porosidade, espessura para aumentar a capacidade de armazenamento e permeabilidade para a injeção, além de ser recoberto com uma camada de material impermeável.

2.5 Minas de carvão

Minas de carvão esgotadas ou não viáveis economicamente são fontes potenciais para a armazenagem de CO₂. O CO₂ pode ser injetado nessas minas, onde será adsorvido pela superfície do carvão, permanecendo no interior dessas por milhares de anos. Além disso, pode substituir o metano que existe no carvão aumentando, dessa forma, a sua recuperação.

Segundo o autor, a injeção de CO₂ permite que o metano seja extraído ao mesmo tempo em que se injeta o CO₂. O carvão pode adsorver duas vezes mais CO₂ em volume do que o metano. Assim, mesmo que o metano seja queimado para geração de energia ou calor, e o CO₂ resultante seja reinjetado, o leito de carvão poderá funcionar como local de armazenagem de CO₂. Essa técnica que pode recuperar até 90% do metano presente nas minas de carvão ficou conhecida como o aumento da recuperação de metano, através da injeção de CO₂ ou, em inglês, Enhanced Coalbed Methane Recovery - ECBM.

Atualmente, existe um projeto em grande escala que utiliza essa técnica, localizado na Unidade Allison na Bacia de San Juan, no Novo México (EUA) e outros projetos em escala piloto no Canadá, Polônia e China, destaca Moro (2006). Na Unidade Allison, injetou-se CO₂ continuamente por um período de 5 anos. Durante o projeto, aproximadamente 133 milhões de m³ de CO₂ foram injetados e, aproximadamente, 119 milhões de m³ de CO₂ foram sequestrados. O aumento da recuperação de metano, durante o projeto, foi de aproximadamente 42,5 milhões de m³ e a razão de CO₂ injetado para metano produzido foi aproximadamente 3,1:1,0.

Autores como Oberziner; Soares e Moreira (2005) realizaram estudos em Santa Catarina e demonstram que o carvão mineral catarinense pode adsorver até 5,3 x 10⁻² mmol de CO₂ por grama de carvão a 29°C. Esse dado é importante para se estimar a capacidade de recebimento de um depósito de carvão.

A injeção de CO₂ em minas de carvão ativas é um processo duplamente eficiente do ponto de

vista ambiental porque, além de ter uma grande capacidade para sequestrar CO₂, é capaz de aumentar a recuperação de metano que é 20 vezes mais perigoso do que o CO₂ na questão do aquecimento global. No caso de minas que não sejam mais mineradas, as emissões de metano não serão reduzidas, mas o CO₂ pode ser sequestrado e o metano poderá ser produzido para a produção de energia (MORO, 2006).

3 Resultados e discussões

3.1 A unidade de produção

A fábrica de cimento que foi usada como exemplo para a elaboração do projeto de CCS é uma das unidades fabris da Votorantim Cimentos. Localizada na cidade de Pinheiro Machado, no interior do Rio Grande do Sul, a fábrica está posicionada as margens da BR 293 s/n km 117. A capacidade máxima de produção da fábrica é de 3500 toneladas de cimento por dia, porém a produção atual gira em torno de 1640 toneladas diárias. A produção de cimento ocorre de forma ininterrupta, ou seja, 7 dias por semana em 24 horas por dia. Nesse caso, conseqüentemente, a produção de CO₂ ocorre da mesma maneira, de forma ininterrupta.

3.2 Estimativa das emissões de CO₂ na indústria do cimento

A produção de cimento é umas das principais fontes de emissão de CO₂ e isso é apresentado na tabela 2.

| Processo | Emissão (MtCO ₂ /ano) |
|--------------------------|----------------------------------|
| Combustíveis fósseis | |
| Energia | 10.539 |
| Produção de cimentos | 932 |
| Refinarias | 798 |
| Indústria do ferro e aço | 646 |
| Indústria petroquímica | 379 |
| Biomassa | |
| Bioetanol e bioenergia | 91 |

Tabela 2 - Emissões de CO₂ por processo industrial

Fonte: IPCC, (2005).

A emissão de CO₂ na indústria do cimento ocorre em diversos pontos do processo e pode ser

dividido da seguinte maneira: 50% na calcinação do calcário; 40% na combustão do forno de clínquer; 5% na geração de energia elétrica; 5% no consumo dos combustíveis da frota da mineração (VOTORANTIM, 2009).

Esses dados levam em conta apenas a emissão do CO₂ na produção de cimento. Vale lembrar que existe emissão de CO₂ na distribuição do produto acabado, mas esses dados não são contabilizados, mesmo que representem uma quantidade significativamente elevada.

Esse total de emissão de CO₂ pode ser dividido em duas partes, sendo que apenas uma delas é efetiva do ponto de vista da captura. Apenas as fontes estacionárias de CO₂ fornecem o gás em condições capazes de ser armazenado. Dessa forma, apenas a fração correspondente à calcinação do calcário e à combustão do forno de clínquer são interessantes para esta pesquisa.

3.3 Emissão de CO₂ na etapa da calcinação do calcário

A emissão de dióxido de carbono ocorre em grandes quantidades principalmente na etapa da clinquerização, onde a calcinação do calcário gera 440 kg de CO₂ por tonelada de calcário processada. O cálculo estequiométrico abaixo ilustra bem essa condição, usando o carbonato de cálcio como principal elemento constituinte do calcário.

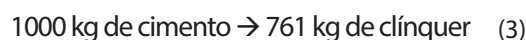


Para a produção da farinha que alimenta o forno de clínquer, a composição química é a seguinte: calcário: 87,3 a 95%; argila 5 a 10%; carepa 0 a 1,2%; resíduo de flúor 0 a 1,5%.

Para fins de cálculo, pode-se utilizar o percentual de 91% de CaCO₃ na farinha que é uma média dos percentuais de 87,3% a 95% de carbonato de cálcio do calcário minerado.

Dessa maneira, pode-se montar a seguinte linha de processo:

Para produzir 1000 kg de cimento, são necessários 761 kg de Clínquer, segundo média de consumo da Votorantim Cimentos do ano de 2007 (VOTORANTIM, 2008).



Para produzir 761 kg de clínquer, são necessárias 1170 kg de farinha, de acordo

com a razão de produção de clínquer pré-definida. Essa razão fixa que, para cada tonelada de farinha processada, são produzidos 650 kg de clínquer.

$$761 \text{ kg de clínquer} \rightarrow 1170 \text{ kg de farinha} \quad (4)$$

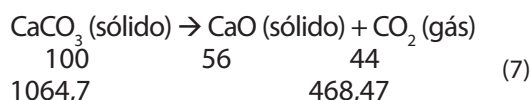
A concentração de CaCO_3 na farinha é de 91%, dessa forma para produzir 1170 Kg de farinha são necessários 1064,7 kg de CaCO_3 puro.

$$1170 \text{ kg de farinha} \rightarrow 1064,7 \text{ kg de CaCO}_3 \quad (5)$$

Assim, são necessários 1064,7 Kg de CaCO_3 / tonelada de cimento.

$$1064,7 \text{ de CaCO}_3 \rightarrow 1000 \text{ kg de cimento} \quad (6)$$

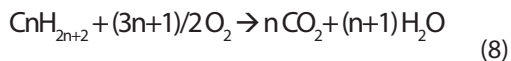
A reação estequiométrica abaixo relaciona a quantidade de carbonato de cálcio necessária para a produção de uma tonelada de cimento e a quantidade de CO_2 produzida.



Sendo assim, na calcinação do calcário, para cada tonelada de cimento produzida, são necessários 1064,7 kg de CaCO_3 puro e são emitidos 468,47 kg de CO_2 .

3.4 Emissão de CO_2 na combustão do forno de clínquer

Outra grande fonte de emissão de CO_2 na produção de cimento é a queima de combustível do forno de clínquer, que precisa manter uma temperatura de 1500°C . A reação de combustão abaixo ilustra a relação de consumo dos insumos e a produção do CO_2 em uma reação de combustão qualquer.



Apesar de que exista, atualmente, a preocupação com a substituição dos combustíveis comuns por outros alternativos, ainda hoje, o coque é o principal combustível dos fornos de clínquer e ele não tem uma fórmula química bem definida, mas é um hidrocarboneto que pode ser definido quimicamente por $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Por ser uma fração pesada da destilação do

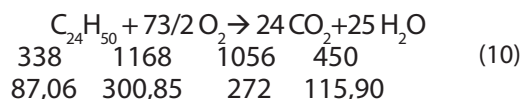
petróleo, pode-se definir o coque como uma mistura de hidrocarbonetos com cadeia carbônica superior a 20 carbonos. Para fins de cálculo, toma-se como base o alcano de 24 carbonos, de fórmula química: $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$, e poder calorífico de 7500 kcal/kg. Assim, a reação de combustão do coque no forno de clínquer pode ser ilustrada abaixo:



Como são necessárias 653Kcal/kg de cimento produzido (SNIC, 2008), e o poder calorífico do coque é de 7500 Kcal/kg, pode-se estimar, por cálculo estequiométrico, a quantidade de coque que é utilizado para a produção de cimento, a quantidade de oxigênio puro consumido e, por fim, a quantidade de CO_2 que é eliminada do forno.

A razão entre a quantidade de calor necessária para a produção de cimento e o poder calorífico do coque pode ser determinado pela razão abaixo:

$653 \text{ kcal/kg cimento} / 7500 \text{ kcal/kg coque} \times 1000 = 87,06 \text{ kg coque/tonelada de cimento}$. De posse da razão de calor de produção, pode-se realizar o cálculo estequiométrico da reação simplificada de combustão do forno de clínquer.



Ou seja, para cada tonelada de cimento produzido, são necessários 87,06 kg de coque e 300,85 kg de oxigênio puro. Como decorrência, são produzidos 272 kg de CO_2 e 115,90 kg de água.

3.5 Razão entre a produção de cimento e a emissão efetiva de CO_2

Além das emissões de CO_2 na calcinação do calcário e na combustão dos combustíveis no forno de clínquer, existem outras fontes, como as emissões das termelétricas que alimentam a fábrica com energia elétrica, a emissão da frota de caminhões que trabalha no deslocamento dos insumos das minas até a fábrica e, também, da frota que distribui o produto acabado. Como as emissões das termelétricas estão fora da gestão da fábrica de cimento, e as emissões da frota de caminhões

são móveis, é possível dividir as emissões globais de CO₂ no processo produtivo em: emissão efetiva e emissão não efetiva sendo que, a emissão efetiva é aquela que é gerada em condições de ser capturada e armazenada.

Dessa maneira, apenas as emissões que ocorrem dentro do forno de clínquer são efetivas, as outras, classificam-se como não efetivas.

No forno de clínquer são emitidos 271,99 kg na combustão dos combustíveis e 468,47 kg de CO₂ na calcinação do calcário. São emitidos 740,46 kg de CO₂ para cada tonelada de cimento produzida. Dessa maneira, pode-se criar uma razão de emissão efetiva de CO₂, essa razão é determinada pela fórmula:

$$\frac{740,46 \text{ kg de CO}_2 \text{ emitido}}{1000 \text{ kg de cimento produzido}} = 0,74046 \quad (11)$$

Esse número é importante para estimar a quantidade efetiva de CO₂ que é emitida pela atividade, visto que esses dados não são divulgados pelo setor, porém relatórios anuais divulgam os resultados de produção e, com isso, pode-se estimar a quantidade de CO₂ que é emitida em cada estado, região ou país. Pode-se também estimar a quantidade de CO₂ que cada empresa do setor emite, bem como a de cada uma das suas unidades.

3.6 Emissão de CO₂ na fábrica de Pinheiro Machado

A capacidade máxima de produção da fábrica de Pinheiro Machado é de 3500 toneladas de cimento por dia, porém, hoje, a produção gira em torno de 1640 toneladas. A produção é ininterrupta, o que significa dizer que trabalha 24 horas por dia, 365 dias por ano. De posse desses dados, pode-se estimar a quantidade de CO₂ que pode ser capturada pelo método de CCS.

$$\begin{aligned} 1640 \text{ ton de cimento/dia} \times 0,74046 &= \\ 1214,35 \text{ ton/dia} \times 365 &= 443.110 \text{ ton/ano de CO}_2 \end{aligned} \quad (12)$$

4 Apresentação de duas tecnologias de separação de CO₂ utilizadas para a CCS

Entre as três técnicas conhecidas para se fazer a separação do dióxido de carbono, a separação por pré-combustão fica descartada porque no forno de clínquer é impossível evitar a emissão de CO₂ que ocorre pela reação de

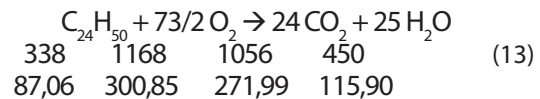
calcinação do calcário. Dessa maneira, apenas as técnicas de oxi-combustão e pós-combustão são interessantes para análise.

4.1 Projeto por oxi-combustão

Para o projeto por oxi-combustão, o principal parâmetro de dimensionamento é a demanda de oxigênio puro que é determinado pelas equações abaixo. Os cálculos são uma avaliação da demanda por oxigênio necessária para executar a combustão completa dos combustíveis utilizados no forno da fábrica de Pinheiro Machado. A figura 5 apresenta o fluxograma do processo de produção modificado para o sistema com o uso da técnica de CCS por oxi-combustão.

Para simplificação do cálculo, exatamente como feito no cálculo para a estimativa da emissão de CO₂, foi utilizado, em substituição ao coque e a outros combustíveis de fórmula química não definida, o hidrocarboneto de 24 carbonos por causa de sua semelhança química com o coque.

Dessa maneira, a demanda de oxigênio, por tonelada de cimento produzida, pode ser observada a relação estequiométrica abaixo:



A fábrica tem capacidade máxima de produção de 3500 toneladas por dia, de forma que o projeto deve conseguir atender essa capacidade, mesmo que a produção atual esteja em torno da metade desse valor. Sendo assim, 3500 ton/dia de cimento x 300,85 kg O₂ = 1.052.975 kg de O₂ puro por dia ou 1.052.975 / 24 horas x 1000 = 43.8739 toneladas por hora. A densidade do O₂ é de 1,326 kg/m³ (WHITE MARTINS, 2009). Em metros cúbicos a massa de O₂ representa 43.873,9 / 1,326 = 33087,40 m³ por hora de O₂.

Trata-se de um volume consideravelmente elevado de O₂, inclusive para os maiores fornecedores do mercado. Volume tão elevado que inviabiliza o fornecimento por transporte rodoviário, sendo necessária a implantação de uma planta de produção de oxigênio no local do projeto, de mesma capacidade da planta da White Martins instalada em Triunfo (RS).

Os cálculos não levaram em consideração

a adição do excesso de 32,15% de alimentação de gás oxidante que se faz necessário para que ocorra a combustão completa do combustível. Mas isso se explica pelo fato do volume calculado ser utilizado para atender a capacidade máxima da fábrica que é

de 3500 ton/dia, sendo que a planta está funcionando com produtividade diária média de 1740 toneladas, sem probabilidade de aumento. Nesse caso, o projeto atenderia, com folga, a demanda média diária de oxigênio puro e o excesso necessário.

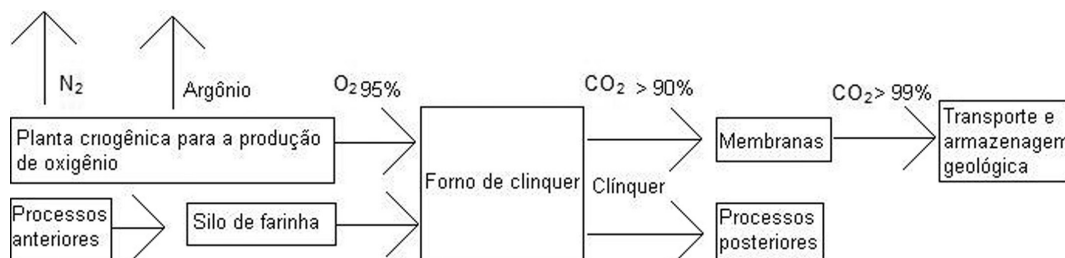


Figura 5 - Fluxograma do processo por oxidação

Fonte: Autor, (2010).

4.2 Projeto por pós-combustão

Para a elaboração do projeto de pós-combustão, com o uso de coluna de absorção, os parâmetros mais importantes a serem avaliados são a vazão e a concentração de saída dos gases de escape do forno. Os cálculos abaixo são adaptados às condições do forno da fábrica de Pinheiro Machado.

O forno de clínquer é dotado de duas saídas, uma delas é a saída do topo da torre dos ciclones e a segunda é a saída de escape do excesso de ar. Para cada quilograma de clínquer produzida são emitidos, em cada saída e no total, os volumes apresentados na tabela 3, que foram obtidos em visita técnica à fábrica de Pinheiro Machado por medição com equipamentos de controle, localizados nos próprios equipamentos. Esses equipamentos, localizados nas saídas das torres, enviam as informações de concentração de CO_2 e temperatura para a torre de comando para controle do processo. Os dados da tabela 3 são uma leitura pontual das informações.

| Condição | Gases torre (Saída A51) | Chaminé grelha | Total |
|---------------------------------------|-------------------------|----------------|-------|
| Volume de saída (kg ar/ Kg clínquer) | 2,49 | 1,30 | 3,79 |
| Concentração de CO_2 (% vol) | 32,5 | 23 | 29,24 |
| Temperatura $^{\circ}\text{C}$ | 359 | 235 | 316 |

Tabela 3 - Volume e concentração de saída dos gases de escape
Fonte: Autor, (2010).

Usando os dados das medições diretas de saída das chaminés apresentados na tabela 3, a fábrica de Pinheiro Machado tem capacidade de produção máxima de clínquer de 1250 toneladas por dia. Dessa maneira, são emitidos $3,79 \text{ ton ar/ton clínquer} \times 1250 \text{ ton clínquer/dia} = 4737,5$ toneladas de ar a 29,24% CO_2/dia . A massa de CO_2 puro, então, é de: $4737,5 \times 0,2924 = 1385,25 \text{ ton/dia}$ ou $57,72 \text{ ton/h}$.

4.2.1 Coluna de absorção

Uma das maneiras de se fazer a separação do CO_2 é por coluna de absorção. A figura 6 apresenta uma dessas colunas.

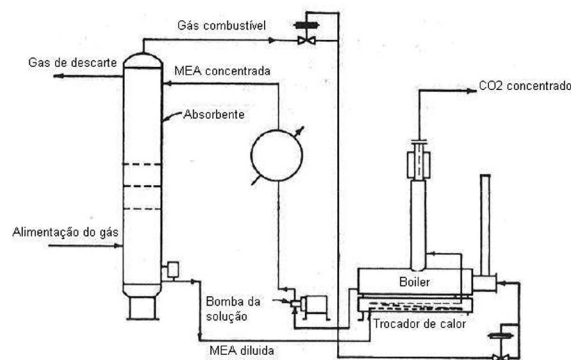


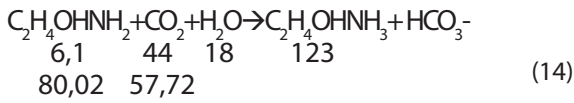
Figura 6 - Coluna de absorção

Fonte: Autor, (2010).

4.2.2 Material absorvente

Para a separação do CO_2 o absorvente mais utilizado é a Monoetanolamina (MEA). Abaixo está a relação estequiométrica da reação

que ocorre na coluna de absorção com o dado de produção horária de CO₂ na unidade.



São necessárias 80,02 toneladas de Monoetanolamina para reagir com a quantidade de CO₂ produzidas por hora na unidade.

4.2.3 Operação

A operação do processo ocorre pela alimentação dos gases de saída do forno de clínquer na parte inferior da coluna que tem o fluxo de monoetanolamina (MEA) em contra corrente. Os gases inertes, como o N₂, passam pela coluna sem sofrer alteração química e são eliminados na parte superior da coluna. O produto da reação

entre o CO₂ e a MEA, que ocorre a 40°C, sai da coluna pela saída inferior e é direcionado para o boiler, a 100°C, que vai fazer a decomposição do produto secundário, ao mesmo tempo que libera o gás carbônico com pureza de 99,9% e regenera a MEA que será novamente alimentada a coluna de absorção. Abaixo consta a reação de decomposição do produto secundário.



O processo tem capacidade de regenerar até 90% de todo o dióxido de carbono que é alimentado a coluna, ou seja, com o aproveitamento máximo o processo pode separar até 51,95 toneladas por hora de CO₂.

A figura 7 apresenta o fluxograma do processo adaptado para o sistema de CCS por pós-combustão.

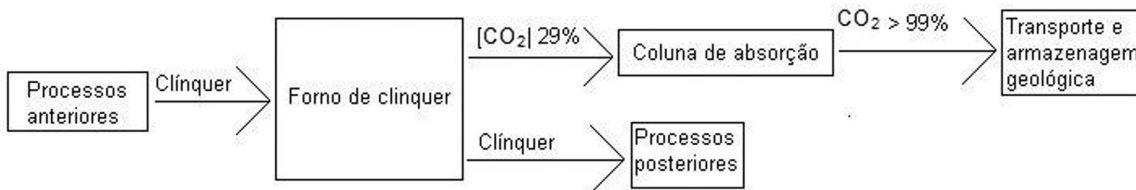


Figura 7 - Fluxograma do processo por pós-combustão
Fonte: Autor, (2010).

5 Apresentação de dois métodos para o transporte de CO₂

Existem duas maneiras de se realizar o transporte do CO₂ até o local em que será armazenado, por tubulação, no caso carbonodutos, ou por transporte rodoviário.

O volume de CO₂ que a fábrica de Píneiro Machado produz, e que os sistemas de captura são capazes de separar, gira em torno de 1100 ton/dia. Esse dado se origina com dado de produção média de clínquer de 1250 ton/dia e com um percentual de captura de CO₂ em 90%.

Com esse dado, é possível avaliar qual é a melhor maneira de se realizar o transporte.

5.1 Transporte rodoviário

Para o transporte rodoviário, faz-se necessária a inserção de um sistema de armazenamento do CO₂ produzido, com capacidade

de suportar a produção entre um carregamento e outro e também com sobra de armazenamento para suportar uma eventual falha no sistema de transporte.

5.1.1 Sistema de armazenagem

Um sistema de armazenagem tem que ter capacidade de suportar pelo menos um terço da produção máxima diária para garantir que sua capacidade não seja extrapolada por problemas externos. Nesse caso, considerando a massa específica do CO₂ a 7,38 MPa e temperatura de 31°C, que é de 0,80216 kg/L, o volume total dos silos deve ser de 457,1 m³.

Não é conveniente armazenar toda a massa de CO₂ em um único silo para facilitar o carregamento dos caminhões, no caso de haver dois caminhões para carregar ao mesmo tempo, e também porque problemas mecânicos ou hidráulicos podem acontecer nos silos. Portanto, para garantir a eficiência do carregamento

e evitar uma pane total no sistema de armazenagem, faz-se necessária a instalação de 3 silos que, somados, permitem a armazenagem total do volume produzido. Nesse caso, cada silo deve ter o volume de 152,4 m³ o que equivale a um cilindro de 10 m de altura e 2 m e 20 cm de raio.

5.1.2 Sistema de transporte

O transporte rodoviário ocorre em pressão de 1,7 MPa e temperatura de -30°C em veículos apropriados. Cada carreta, em média tem capacidade para transportar 27 toneladas de CO₂. Nessa situação, seriam necessárias, para o transporte do volume total de CO₂ produzido diariamente, 41 viagens de caminhões percorrendo uma distância de 15 km que corresponde a distância entre o forno de clínquer e a jazida candiota.

A tabela 4 apresenta a estimativa do tempo que o caminhão leva para executar uma viagem. Os dados foram obtidos com a média de tempo gasto para se executar a mesma viagem no transporte de cinza seca que é executado na unidade de Pinheiro Machado.

| Atividade a ser executada | Tempo necessário (minutos) |
|---------------------------|----------------------------|
| Espera no pátio | 30 |
| Carregamento | 40 |
| Viagem de ida | 25 |
| Descarga | 40 |
| Viagem de volta | 25 |
| Total | 160 |

Tabela 4 - Estimativa do tempo de viagem

Fonte: Autor, (2010).

Um dia tem 1440 minutos, se cada caminhão leva 160 minutos para fazer uma viagem, então, cada caminhão tem capacidade de transportar até 1440 min / 160 min = 9 viagens/dia, ou seja, 9 x 27 ton = 243 ton/dia. A fábrica produz 1100 toneladas de CO₂/dia. Nesse caso, são necessários 1100 ton/ 243 ton x caminhão = 4,52, ou melhor, 5 caminhões no percurso para transportar o volume total de CO₂ produzido diariamente.

5.2 Transporte por carbonoduto

O transporte por carbonodutos é a melhor escolha para quem produz grandes

quantidades de CO₂. Para essa forma de transporte, a pressão de trabalho utilizável é de 10,3 MPa e a temperatura é de 31,4°C, com essas situações a densidade do fluido supercrítico é de 1,118 kg/L, densidade apropriada para o transporte por tubulações.

5.2.1 Diâmetro da tubulação

Na densidade de 1,118 kg/L, as 1100 toneladas de CO₂ produzidas diariamente correspondem a um volume de 983,89 m³. O dia tem 86.400 segundos, dessa maneira a vazão é de 983,89/86.400 = 0,01139 m³/s. Se for adotando uma velocidade de 1,5 m/s, o diâmetro da tubulação deve ser de 98,33 mm. Além disso, ao se adaptar a um diâmetro comercial, tem-se a tubulação de 100 mm.

5.2.2 Perda de carga distribuída

Se considerar a velocidade de escoamento de 1,5 m/s, e a viscosidade cinemática do CO₂ nas condições de transporte em 1,25 x 10⁻⁶, o número de Reynolds é: (1,5 x 0,1)/1,25 x 10⁻⁶ = 120.000. Se utilizado a tubulação de aço galvanizado com coeficiente de rugosidade igual a 0,15 mm, a razão de e / D = 0,15/100 = 0,0015. Se aplicado os dois valores no diagrama de Moody se obtém o fator de atrito f = 0,023.

Com essas informações, utilizando a distância de 14,9 km, que corresponde a distância entre o forno de clínquer e o bloco Seival da Jazida Candiota, a perda de carga distribuída é de: 0,023 x [(14900 x 1,52) / (0,1 x 2 x 9,81)] = 265,50 m.

5.2.3 Perda de carga total

A perda de carga total se obtém pela equação de Bernoulli. Adotando-se pressão de 10,3 MPa e velocidade de escoamento de 1,5 m/s nas duas extremidades da rede, com alturas de 260 m na fonte de carbono e 221 m no bloco Seival da jazida de Candiota, somando-se a isso uma perda de carga distribuída de 265,50 m, tem-se: $ht = [(10,3 - 10,3) / 1,118] + [(1,52 - 1,52) / (2 \times 9,81)] + (221 - 260) + 265,50 = 0 + 0 - 39 + 265,50 = 226,50$ m.

Assim, o sistema de transporte por carbonodutos deve ser dimensionado para atender uma perda de carga total de 226,50 metros.

6 Indicação de alguns locais geológicos potenciais para a CCS

O armazenamento do dióxido de carbono pode ser feito em oceanos, formações salinas profundas, reservatórios de petróleo e gás e, por último, em leitos de carvão. A figura 8 apresenta o mapa do sul do Brasil com a localização das jazidas de carvão.

Para o projeto em questão, o local mais indicado são os leitos de carvão devido à proximidade com as reservas disponíveis desse recurso mineral encontradas na localidade. O bloco Seival da Jazida de Candiota está distante apenas 14,9 quilômetros da fonte de emissão do dióxido de carbono que é o forno de clínquer, localizado em Pinheiro Machado. A proximidade entre a emissão do dióxido de carbono e o possível local para se injetar o composto é o principal motivo da escolha desse reservatório.

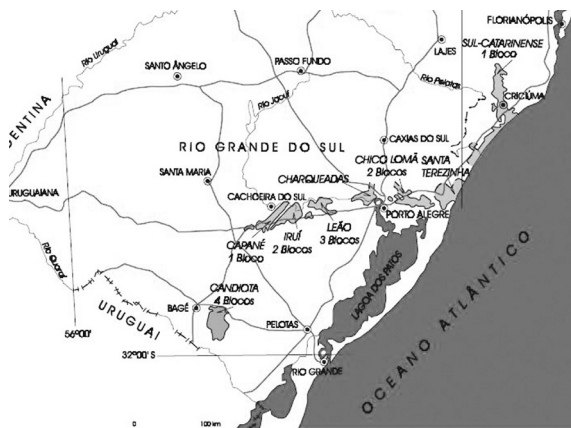


Figura 8 - Mapa das jazidas de carvão nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina
Fonte: Süffert, (1997).

A jazida de Candiota é dividida em quatro blocos: Seival II, Arroio da Pitangueira, Arroio dos Vimes e Estância da Glória. A figura 9 mostra a localização dos blocos na jazida.

A tabela 5 apresenta a estimativa do volume da Jazida Candiota nos quatro blocos.

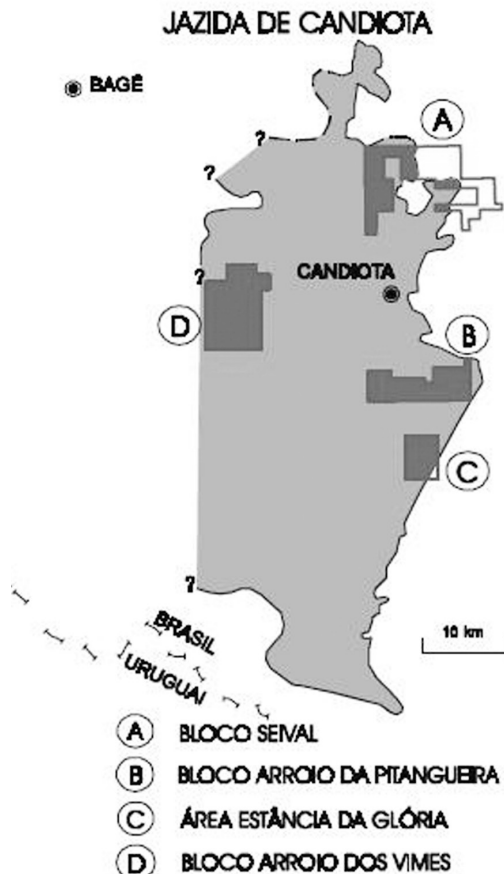


Figura 9 - Localização dos blocos da Jazida de Candiota
Fonte: Süffert, (1997).

| Bloco | Volume total (milhões de toneladas) | Volume em trechos com cobertura inferior a 50m | Volume em trechos com cobertura superior a 50m |
|-----------------------|-------------------------------------|--|--|
| Seival II | 383,913 | 309,407 | 74,506 |
| Arroio da Pitangueira | 465,672 | 284,910 | 180,762 |
| Arroio dos Vimes | 490,646 | 130,411 | 360,235 |
| Estância da Glória | 231,463 | ≥76,000 | ≤155,463 |
| Total | 1571,694 | 800,728 | 770,966 |

Tabela 5 - Estimativa do volume dos quatro blocos da Jazida Candiota
Fonte: Süffert, (1997).

A faixa de cobertura é um parâmetro importante para se avaliar a viabilidade da extração do carvão. Com faixa de cobertura inferior a 50 metros, o carvão é de fácil extração, ou viável economicamente para exploração comercial. Acima de 50 metros de faixa de cobertura, a viabilidade econômica diminui, e a exploração tem que ser avaliada.

6.1 Estimativa de capacidade de armazenamento de CO₂ na jazida Candiota

O carvão mineral pode adsorver até $5,3 \times 10^{-2}$ mmol de CO₂ por grama de carvão a 29°C (OBERZINER; SOARES; MOREIRA, 2005).

Convertendo essa informação para unidades de massa se tem cada tonelada de carvão adsorve $2,332 \times 10^{-3}$ toneladas de CO₂.

A tabela 6 mostra a estimativa da quantidade de CO₂ que cada bloco da jazida Candiota pode adsorver, utilizando-se apenas os trechos com mais de 50 metros de cobertura.

| Bloco | Volume em trechos com cobertura superior a 50 metros (milhões de toneladas) | Estimativa do volume total a ser adsorvido de CO ₂ (milhões de toneladas) |
|-----------------------|---|--|
| Seival II | 74,506 | 0,1737 |
| Arroio da Pitangueira | 180,762 | 0,4215 |
| Arroio dos Vimes | 360,235 | 0,8401 |
| Estância da Glória | ≤155,463 | 0,3620 |
| Total | 770,966 | 1,7979 |

Tabela 6 - Estimativa de armazenamento nos trechos com mais de 50 metros de cobertura
Fonte: Süffert, (1997).

A tabela 7 mostra a estimativa da quantidade de CO₂ que pode ser armazenada nos trechos com menos de 50 metros de cobertura.

A jazida de Candiota tem capacidade de armazenar 3,6652 milhões de toneladas de CO₂ se todo o volume de carvão fosse utilizado para o armazenamento de CO₂.

| Bloco | Volume em trechos com cobertura inferior a 50 metros (milhões de toneladas) | Estimativa do volume total a ser adsorvido de CO ₂ (milhões de toneladas) |
|-----------------------|---|--|
| Seival II | 309,407 | 0,7215 |
| Arroio da Pitangueira | 284,910 | 0,6644 |
| Arroio dos Vimes | 130,411 | 0,3041 |
| Estância da Glória | ≥76,000 | 0,1773 |
| Total | 800,728 | 1,8673 |

Tabela 7 - Estimativa de armazenamento nos trechos com menos de 50 metros de cobertura
Fonte: Süffert, (1997).

6.2 Estimativa da capacidade de recuperação de metano e seu respectivo potencial energético

A capacidade de recuperação de metano pela técnica de ECBM (Enhanced Coalbed Methane Recovery) pode ser dada pela razão de $3,129 \text{ m}^3$ de CO₂ injetado por cada m^3 de metano recuperado. A técnica garante 89,47% de sequestro do total de CO₂ injetado. A figura 10 apresenta um desenho simplificado do sistema de CCS com o uso da técnica de ECBM para a injeção de CO₂ e recuperação de metano.

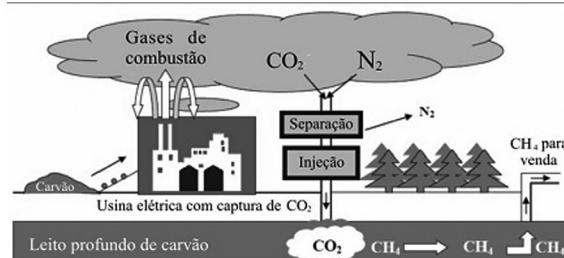


Figura 10 - Processo de aumento da recuperação de metano através da injeção de CO₂

Fonte: Moro, (2006).

As 1100 toneladas de CO₂ que o sistema de separação implantado na fábrica de Pinheiro Machado disponibiliza para o armazenamento diário, em condições normais de temperatura e pressão, têm uma massa específica de $1,833 \text{ kg/m}^3$ e correspondem a um volume de 600.109 m^3 .

Ao aplicar esse valor na relação de recuperação dada pela técnica de ECBM no projeto piloto, obtém-se um valor diário de recuperação de $600.109 / 3,129 = 191.789 \text{ m}^3$ de metano.

A densidade do metano na CNTP é de $0,717 \text{ kg/m}^3$. O volume de 191.789 m^3 corresponde a uma massa de $(191.789 \times 0,717) / 1000 = 137,51$ toneladas de CH_4 recuperadas por dia.

E mais, adotando-se o poder calorífico de 13.284 kcal/kg para o metano, as $137,51$ toneladas de CH_4 tem potencial para produzir: $137,51 \text{ ton/dia} \times 1000 \times 13284 \text{ kcal/kg} = 1,827 \times 10^9 \text{ Kcal / dia}$.

Cada tonelada de clínquer demanda em média 780 kcal / Kg para ser produzido. Com o metano recuperado, é possível produzir $(1,827 \times 10^9 \text{ Kcal/dia} / 780 \text{ kcal/ton}) / 1000 = 2341,90 \text{ ton/dia}$ de clínquer.

7 Tempo de vida útil do projeto

O sistema de separação do dióxido de carbono na fábrica de Pinheiro Machado tem capacidade para separar e transportar 1100 toneladas diárias do composto. A jazida de Candiota tem capacidade para armazenar: $3,6652 \times 10^6$ toneladas, porém apenas $89,47\%$ do CO_2 injetado é armazenado.

Dessa forma, o tempo de vida útil do projeto é dado pela razão entre a capacidade de armazenamento e a produção diária de CO_2 , menos os $10,53\%$ que o sistema não consegue armazenar. Sendo assim: $[3,6652 \times 10^6 \text{ ton} / 1100 \text{ ton/dia} - 10,53\% = 3724,15 \text{ dias} / 365 = 10,20 \text{ anos}]$.

O tempo de vida útil do projeto com o uso da jazida Candiota como reservatório é de 10 anos e 73 dias.

8 Conclusão

O estudo apresentou propostas de captura, transporte e armazenamento eficientes para a redução absoluta das emissões de dióxido de carbono na produção de cimento na fábrica de Pinheiro Machado, RS, Brasil. O método de CCS apresentado tem capacidade para capturar e armazenar geologicamente 984 das 1214 toneladas de CO_2 produzidas diariamente pela unidade, o que representa uma redução absoluta de $81,03\%$ das emissões do composto causador do efeito estufa, com potencial para recuperação diária da $137,5$ toneladas de metano, outro gás

causador do efeito estufa, por um tempo de vida útil estimado em 10 anos.

A pesquisa realizada observou a necessidade de estudos laboratoriais para os processos de separação do dióxido de carbono, aplicados especificamente ao processo de fabricação de cimento, para o completo levantamento das condições de operação. Em especial, destaca-se o método de oxi-combustão por causa das agressivas modificações nas operações unitárias do forno de clínquer.

Apesar da pesquisa não ser conclusiva sobre os processos de separação do dióxido de carbono, por falta de bibliografia específica para o processo de produção de cimento, a implantação do método de CCS proporcionaria vantagens em diversas esferas de relacionamento da empresa. Na esfera ambiental, a empresa minimizaria as emissões do CO_2 , transformando a fabricação do cimento em uma atividade praticamente isenta da emissão do composto. Na esfera social, a empresa se aproximaria dos interesses da sociedade na busca de uma produção cada vez mais limpa. Na esfera da engenharia, a exportação da tecnologia para outros grupos empresariais, que é uma novidade no mundo todo, poderia reverter em ganhos financeiros. Na esfera fiscal, um acordo com os governos estadual e federal poderia reduzir a carga tributária da manufatura do cimento como forma de incentivar outros grupos empresariais, não só na atividade, a reduzir as emissões dos gases do efeito estufa. Na esfera econômica, a exploração comercial da técnica, através de divulgação publicitária, elevaria o valor agregado do produto, tornando a atividade de produção de cimento ainda mais lucrativa. Por fim, no mercado de ações, a aplicação da tecnologia poderia reverter em ganhos no mercado comum e na bolsa específica de créditos de carbono, sendo que os ganhos com créditos de carbono são maximizados por causa da redução da emissão de metano proveniente da jazida de carvão, onde é injetado o dióxido de carbono.

Referências

CASTELLO BRANCO, R. Mudanças climáticas e o desenvolvimento tecnológico na Petrobrás. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/ri/pdf/Apresentacao_Castelo.pdf>. Acesso em: 01 dez. 2009.

- CES (Centro de Estudo em Sustentabilidade). Captura de CO₂ é adaptada em usina francesa. Disponível em: <http://www.ces.fgvsp.br/index_.cfm?fuseaction=noticia&IDnoticia=149140&IDidioma=1>. Acesso em: 30 nov. 2009.
- CEPAC (Centro de Excelência e Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono). Disponível em: <http://www.pucrs.br/cepac/download/CEPAC_FOLHETO.pdf>. Acesso em: 26 set. 2009.
- GRESSLER, M. M. Armazenamento de carbono em meios geológicos. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Ambiental, 2007. 113p. Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2007.
- IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. Carbon Dioxide Capture and Storage 2005. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 431p.
- MORO, D. B. Captura e Armazenamento de CO₂. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química, 2006. 40p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- OBERZINER, A. L. B.; SOARES, J. L.; MOREIRA, R. F. P. M. Estudo da adsorção de CO₂ em carvão mineral catarinense. 2005. 6 p.
- SNIC (Sindicato Nacional da Indústria do Cimento): Relatório anual. 2008. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/pdf/relat2008-9web.pdf>>. Acesso em: 23 set. 2009.
- SÜFFERT, T. Carvão nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, 1997. 40 p.
- TEIXEIRA, W. D.; SANTANA, L. A. S.; LIMA, Y. S. Avaliação do processo de degradação da MEA no sistema de absorção de CO₂ em gás de queima. 2007. 10p.
- VOTORANTIM (Votorantim Cimentos do Brasil S/A), entrevista concedida por telefone com responsável pelo departamento de meio ambiente. Entrevista em: 09 set. 2009.
- VOTORANTIM (Votorantim Cimentos do Brasil S/A). Relatório anual de emissões atmosféricas - iniciativa de sustentabilidade. 2008. 15p.
- WHITE MARTINS (Praxair Inc): Disponível em: <<http://www.praxair.com/sa/br/bra.nsf.>>. Acesso em: 29 nov. 2009.

