Revista Virtual de Química

ISSN 1984-6835

Artigo

O Antropoceno e o CO_2: Processos de Captura e Conversão

Miranda, J. L.;* Moura, L. C; de Ferreira, de H. B. P.; Abreu, T. P.

Rev. Virtual Quim., **2018**, *10* (6), 1915-1946. Data de publicação na Web: 4 de janeiro de 2019

http://rvq.sbq.org.br

The Anthropocene and CO_2: Processes of Capture and Conversion

Abstract: Anthropocene is discussed in this article in the point of view of chemical CO_2 capture, use and conversion. The processes and technologies of carbon capture are presented as well as some of the several ways of using or converting it into other chemicals. The technologies of precombustion, poscombustion, oxycombustion and chemical looping were discussed. The materials used for CO_2 capture, including amines, solid adsorbents such as charcoal, zeolites, metal organic frameworks, double layer hydroxides and membranes, were briefly presented. The major direct industrial uses of CO_2 were discussed for the obtention of key chemicals, such as urea, methanol, cyclic carbonates and carboxylic acids. Some routes were selected to be discussed in more detail, showing the better catalysts and processes in use or research. The comparison between capture and storage and capture and use is not so easy as it may be regarded initially because it depends on the process, technologies, raw materials, obtained products and the analysis of a careful up-to-date life cycle (for the present market) of each process and route, which is already not available.

Keywords: CO_2 capture and storage; CO_2 capture and use.

Resumo

O Antropoceno é discutido, neste artigo, sob o ponto de vista da captura química e uso ou conversão de CO_2. Os processos e tecnologias da captura de carbono são apresentados, assim como os diversos usos e conversão em um novo produto químico. As tecnologias da pré-combustão, pós-combustão, oxicombustão e *looping* químico foram discutidas. Os materiais usados para a captura de CO_2, incluindo as aminas e os adsorventes sólidos, como o carvão, zeolitas, materiais híbridos metal orgânicos, hidróxidos duplos lamelares e membranas foram discutidos brevemente. Os usos industriais diretos de CO_2 para a obtenção de produtos químicos chave, como a ureia, o metanol, os carbonatos orgânicos e ácidos carboxílicos. Algumas rotas de conversão foram selecionadas para serem discutidas detalhadamente, mostrando os melhores catalisadores e processos em uso ou em pesquisa. A comparação entre captura-estocagem e captura-uso não é tão simples como se pode, inicialmente, considerar já que depende do processo e tecnologia empregada, das matérias-primas usadas, dos produtos obtidos e da análise criteriosa e atualizada (para o mercado atual) de cada processo e rota, o que ainda não está disponível.

Palavras-chave: Captura e estocagem de CO_2; captura e uso de CO_2.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, Centro de Tecnologia, CEP 21909-240, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

jussara@iq.ufrj.br

DOI: 10.21577/1984-6835.20180123

Volume 10, Número 6 Novembro-Dezembro 2018

Revista Virtual de Química
ISSN 1984-6835

O Antropoceno e o CO_2: Processos de Captura e Conversão

Jussara L. de Miranda,[a,*] Luiza C. de Moura,[a] Heitor Breno P. Ferreira,[b] Tatiana Pereira de Abreu[a]

[a] Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, Centro de Tecnologia, CEP 21909-240, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

[b] Instituto Federal do Rio de Janeiro -Campus Nilópolis, CEP 26530-060, Nilópolis-RJ, Brasil.

* jussara@iq.ufrj.br

Recebido em 22 de dezembro de 2018. Aceito para publicação em 22 de dezembro de 2018

1. A Contextualização do Antropoceno e o CO_2

1.1. O Sequestro de Carbono
1.2. Capturar CO_2 para estocar ou para utilizar?

2. A Captura de CO_2

2.1. Tecnologias de Captura de CO_2
2.2. Materiais usados para a captura de CO_2

3. Uso e Conversão de CO_2

3.1. Uso industrial de CO_2
3.2. Processos de conversão de CO_2

4. Considerações Finais

1. A Contextualização do Antropoceno e o CO_2

O Antropoceno, a marca da pegada dos seres humanos no planeta, pode remeter a humanidade a um momento de reflexão ou até de inflexão em relação a vários aspectos e consequências advindas das ambiguidades do desenvolvimento e crescimento econômico. Se por um lado, a humanidade alcançou parâmetros considerados melhores para o seu próprio bem-estar, isto somente pôde ser sustentado com padrões de vidas mais custosos. Um alto padrão de consumo foi deste modo, estabelecido, requerendo maior produção, o que demanda mais energia e consequentemente, aumenta a emissão de Gases do Efeito Estufa (GEE), majoritariamente, de CO_2. No entanto, de modo também ambíguo e acentuadamente contrastante, o bem-estar e o alto padrão de consumismo chocam-se com o aumento da pobreza e do "*gap*" socioeconômico que tem se agravado mais ainda em função da crescente vulnerabilidade ambiental.

O CO_2 assume um papel importante, senão primordial, no grupo dos principais gases do efeito estufa, CO_2, CH_4 e N_2O, em função não somente da sua maior contribuição

quantitativa, mas também pela sua mais direta associação com o crescimento na demanda energética. A combustão de combustíveis fósseis necessários à geração de energia, à eletricidade, à indústria e ao transporte, associada ao desflorestamento e queimadas, são as grandes fontes de emissões de CO_2.[1]

Assim, um dos grandes desafios para a humanidade em relação ao Antropoceno é a redução das emissões globais de CO_2 e para o "vencermos" deveremos analisar e tratar o assunto considerando a complexidade inerente a ele, e envolvendo, portanto, ações em conjunto entre pesquisadores, governos, indústria e sociedade. De acordo com os relatórios do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, cuja sigla em inglês é IPCC (*International Panel on Climate Change)*, há uma forte relação causal entre o aumento das emissões de CO_2 das fontes antropogênicas, que ultrapassaram a "marca" de 400 ppm, e o aquecimento global, o aumento médio da temperatura do nosso planeta.[1]

O mais recente acordo climático, o Acordo de Paris, que é um tratado da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre a mudança do clima, assinado por 195 países, aprovado em 2015, em Paris, durante a COP-21 (COP - Conferência das Partes), propõe medidas de redução das emissões dos GEE a partir de 2020. O limite máximo de aumento de temperatura global atualmente proposto pelo IPCC como sendo "aceitável" para a humanidade é de 1,5 ^{o}C, sendo por isso, chamado de Cenário 1,5C.[1]

Segundo o Relatório 5 do IPCC- AR5,[1] há quatro caminhos principais para a mitigação das mudanças climáticas, a saber:

Caminho 1- Cenário da diminuição da demanda de energia através da aceleração do processo de descarbonização do sistema de suprimento energético, alcançado mediante o aumento das energias renováveis e o reflorestamento.

Caminho 2- Cenário de foco na maior sustentabilidade com a diminuição dos padrões de consumo incluindo a energia, assim como, as tecnologias de baixo carbono, o uso da Captura e Armazenamento de carbono e a bioenergia com captura e armazenamento de carbono.

Caminho 3- cenário intermediário, conhecido como o do meio do caminho, que considera a continuidade das tendências econômicas, histórica e sociais, com a redução das emissões dos GEE sendo feita através de novas metodologias de produção de energia em vez da diminuição da demanda energética. Este cenário requer um uso extensivo e atuante da captura e armazenamento de carbono e de bioenergia com captura e armazenamento de carbono.

Caminho 4- cenário que considera o consumo global nos níveis atuais, com um aumento da demanda por produtos mais intensos energeticamente, como a carne e viagens aéreas. As reduções dos GEE poderão ser atingidas principalmente com os processos de captura e armazenamento de carbono e o de bioenergia com captura e armazenamento de carbono. Com este cenário, há uma considerável chance de ultrapassar a meta de 1.5 ^{o}C antes da última parte deste século.

Considerando-se estes quatro caminhos sugeridos pelo IPCC, observa-se que dentre as diversas abordagens para se atingir uma meta de redução de emissões de CO_2, os processos de captura e armazenamento de carbono são mencionados em três deles.

A captura e armazenamento de CO_2, ou simplesmente de carbono, é considerado uma importante via (mas, não exclusiva!) para mitigação climática já que pode ser feita em grande escala, o que deve ser necessário para viabilizar o patamar de aumento 1,5 ^{o}C, considerado por alguns pesquisadores como bem audacioso.

Neste artigo, o sequestro de carbono, assim como as duas possíveis vias para a captura de carbono serão apresentados e abordados: a Captura e Armazenamento de CO_2 - CAC, conhecida pela sigla *CCS* - "*carbon and capture storage*" e a de Captura e Uso de

CO_2 – CUC- que tem a sigla em inglês *CCU* - "*carbon capture and utilization*". Enquanto ambas as vias têm a captura de CO_2 como meta em comum, o seu destino final se diferencia entre elas.

1.1. O Sequestro de Carbono

A primeira pergunta que pode ser feita é: *o que é captura de CO_2?* Esta pergunta é respondida da mesma forma, em princípio, tanto pelo CCS como pelo CCU. Capturar CO_2 significa removê-lo seletivamente de uma mistura gasosa ou efluentes gasosos, que podem abranger desde o gás natural (formado principalmente por CH_4, com percentuais variados de CO_2 e até H_2S, em alguns casos), efluentes gasosos de processos industriais e termoelétricos, ou o próprio ar. A etapa de captura representa uma das etapas do sequestro de CO_2, mais conhecido como simplesmente sequestro de carbono, que inclui a captura, o transporte e a estocagem. O sequestro de carbono pode ocorrer naturalmente através da fotossíntese das plantas ou de fitoplânctons presentes nos oceanos, razão pela qual as florestas e oceanos são considerados os grandes sumidouros naturais de CO_2. Na figura 1 é mostrado um esquema básico de sequestro de carbono (ou de CO_2) e suas principais opções.

Figura 1. Esquema do sequestro de carbono e suas principais opções

O sequestro de carbono artificial é realizado principalmente a partir da captura de CO_2 de efluentes de fontes estacionárias, com o posterior transporte e estocagem ou armazenamento. Na figura 2, é apresentado um esquema que resume as propostas principais para a captura, que pode ser química ou física; o transporte, realizado por carbonodutos, principalmente, mas também com opções de navios e a estocagem que pode ser geológica, em aquíferos salinos ou na recuperação avançada de reservas de petróleo e gás exauridos (conhecida pela sigla em inglês EOR- *enhanced oil recovery*).

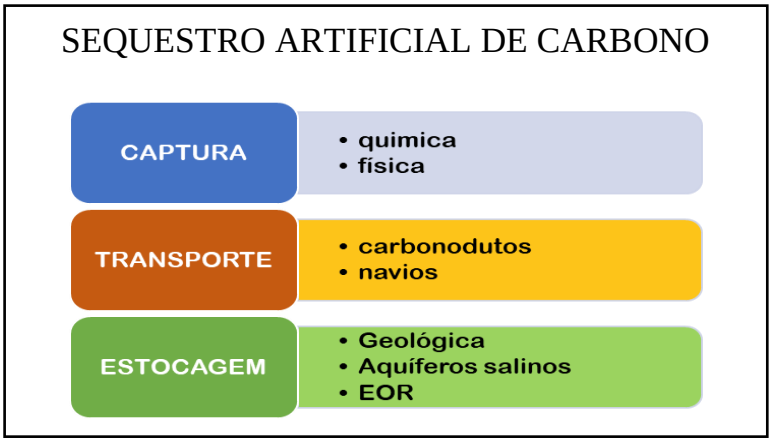


Figura 2. Sequestro artificial de carbono

1.2. Capturar CO_2 para estocar ou para utilizar?

Após a captura, a pergunta que se faz é: *O que fazer com o CO_2 depois de capturado?* Que é respondida pelo *CCS* com a estocagem e pelo *CCU* com a conversão em algum produto. As opções que cada um apresenta são inúmeras e daí a necessidade de uma análise mais criteriosa na discussão CCS x CCU. Se inicialmente pode haver a tendência de um senso comum para capturar e usar o CO_2 para a conversão em algum produto de valor agregado, não se pode deixar de analisar se o processo como um todo tem viabilidade técnica e econômica e quais são os seus custos ambientais. Analogamente, se é o CCS o processo a ser realizado, o seu custo, assim como, os impactos ambientais da estocagem e o seu monitoramento também devem ser analisados. Na sequência deste texto, serão discutidos separadamente o CCS e CCU e em seguida, algumas considerações finais serão apresentadas.

Na figura 3, é mostrado um panorama geral que mostra as possíveis fontes estacionárias de CO_2, a etapa de captura e suas opções tecnológicas e as diferentes destinações para este gás, considerando-se a sua estocagem - captura e estocagem de carbono - CCS, geológica, nos oceanos ou na biomassa, ou a sua conversão e uso - captura e utilização de carbono – CCU - que pode ser na recuperação avançada de reservatórios de óleo e gás – EOR, na carbonatação mineral, na sua conversão química e na conversão em combustíveis, especificadamente.

As diferentes tecnologias de captura de CO_2: pré-conversão, pós-conversão, oxicombustão e *looping* químico serão discutidas, em seguida.

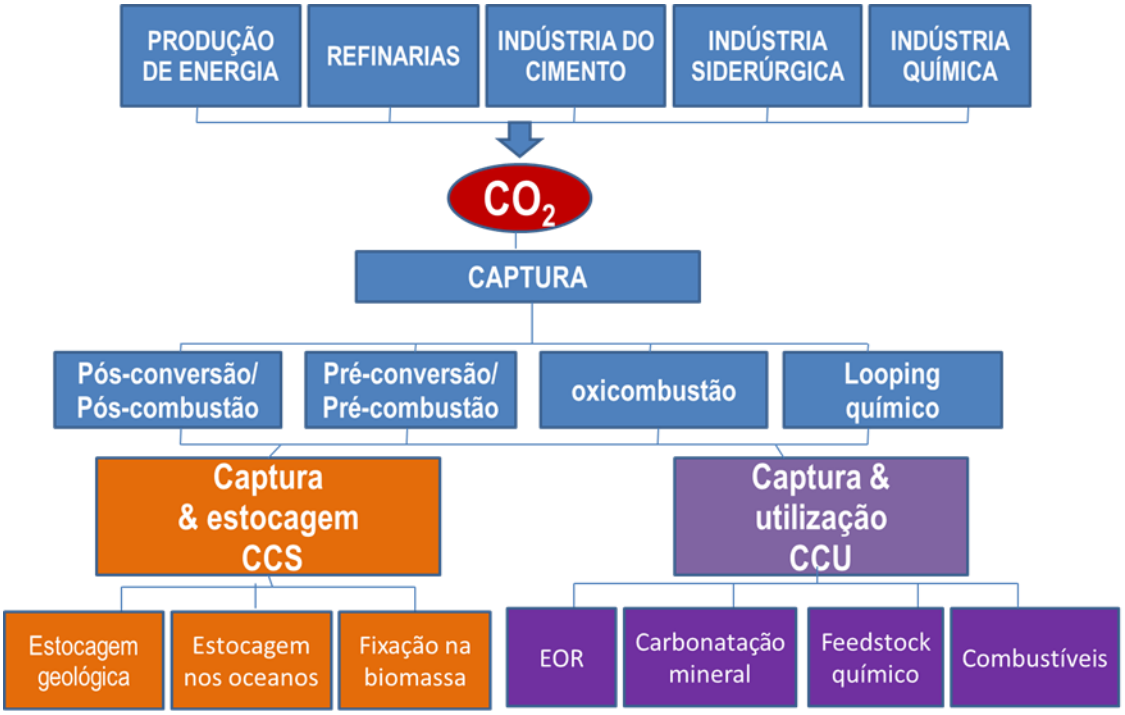


Figura 3. Panorama geral sobre captura e estocagem de carbono - CCS versus captura e utilização de carbono - CCU

2. A Captura de CO_2

2.1. Tecnologias de Captura de CO2

A tecnologia de captura de CO_2 a ser selecionada dependerá da fonte estacionária e do processo industrial envolvido, que como apresentado na figura 3 pode abranger a produção de energia ou eletricidade, as refinarias, a indústria siderúrgica, a química e a de cimento.[2] As diferentes tecnologias de captura de CO_2 são apresentadas na figura 4 e se constituem na pós-combustão, pré-combustão, oxicombustão, *looping* químico e fixação na biomassa.

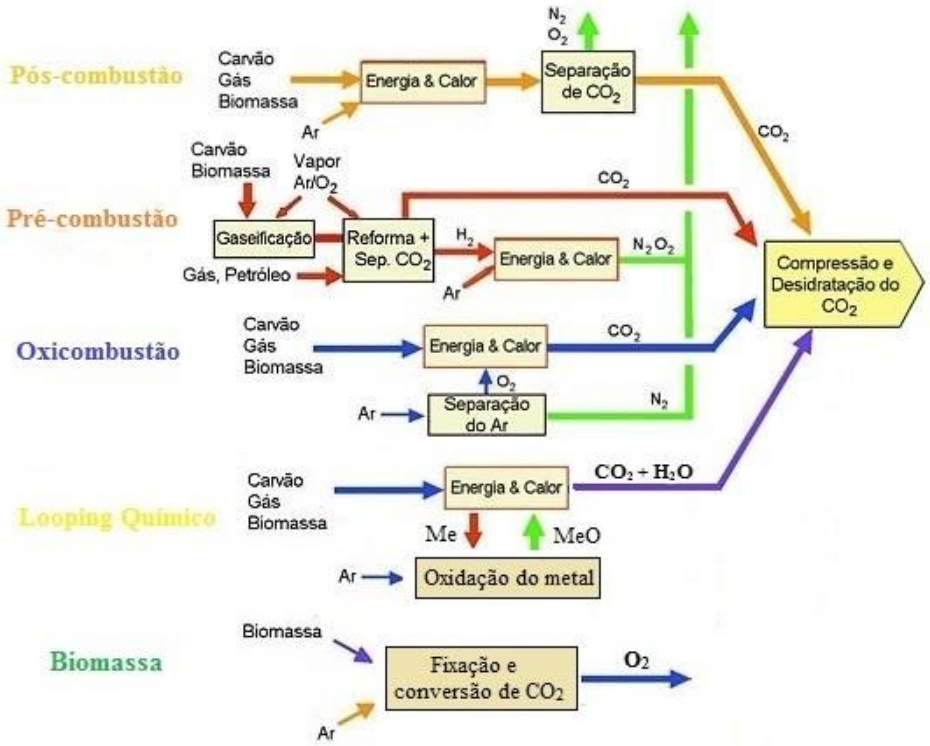


Figura 4. Tecnologias de Captura de CO_2

(A) Captura pós-conversão/pós-combustão – se refere à separação do CO_2 após a conversão da fonte de carbono em CO_2, podendo ser utilizado em várias indústrias como na produção do óxido de etileno, aço, ferro e adoçamento do gás natural.[2] Quando a fonte de carbono é à base de combustíveis fósseis, biocombustíveis ou biomassa que é submetida à queima, o processo é conhecido como pós-combustão. Os principais produtos da pós-combustão são nitrogênio (N_2) e dióxido de carbono (CO_2), sendo a concentração de CO_2 nessa corrente na ordem de 3 a 15 %.[3]

(B) Captura pré-conversão/pré-combustão- envolve a captura do CO_2 como um co-produto de uma etapa intermediária em uma reação de conversão. Na produção da amônia, por exemplo, o CO_2 é co-gerado com o hidrogênio durante a reforma a vapor e deve ser removido previamente à síntese da amônia, utilizando-se geralmente a monoetanolamina para este fim. No caso de termoelétricas ou refinarias de ciclo combinado (IGCC em inglês- *integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant*), o processo é conhecido como pré-combustão e a captura ocorre antes da etapa de geração de energia e calor. Nesse processo, temos uma alta concentração de CO_2 (20-40 %) nos gases combustíveis e alta pressão parcial (aproximadamente 10 bar) o que facilita a separação do CO_2. A alta temperatura (em torno de 400 °C) é geralmente reduzida a 40 °C antes do processo de separação do CO_2. Esse processo ocorre em três etapas: primeiramente, o combustível – carvão ou biomassa – é gaseificado, isto é, convertido a hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono. Em seguida, uma conversão a vapor converte CO em CO_2 e mais hidrogênio, e o CO_2 é separado do H_2. O último processo utiliza hidrogênio para produção de energia.[3]

(C) Oxicombustão – neste processo, o combustível é queimado com oxigênio puro, Esse processo gera CO_2 de elevada pureza (85-95 %) e vapor d'água, podendo ser separados por condensação.[3,4]

(D) *Looping* químico envolve a transferência de oxigênio do ar de combustão para o combustível, não havendo um contato direto entre o ar e o combustível. Para que esta transferência ocorra dois leitos fluidizados contendo óxidos metálicos são

interligados – o reator do ar e o do combustível, conforme mostra as figuras 5 e 6. Os efluentes provenientes do reator de combustível são CO_2 e vapor d´água que pode ser condensado. Como este processo é considerado ainda emergente, diversos estudos ainda estão sendo realizados para a otimização do reator e dos óxidos carreadores de oxigênio usando os metais Fe, Mn, Cu, Ni e Co. Utilizando-se combustível vaporizado, já foi possível atingir mais de 99 % de conversão e 100 % de captura de CO_2.[5] No primeiro reator ocorre a reação de oxidação (1) e no segundo reator ocorre a reação de redução (2), conforme mostrado nas equações 1 e 2.[3]

$$M_xO_{y-1} + 1/2O_2 \rightarrow M_xO_y \qquad (1)$$

$$(2n + m)M_xO_y + C_nH_{2m} \rightarrow (2n + m)M_xO_{y-1} + mH_2O + nCO_2 \qquad (2)$$

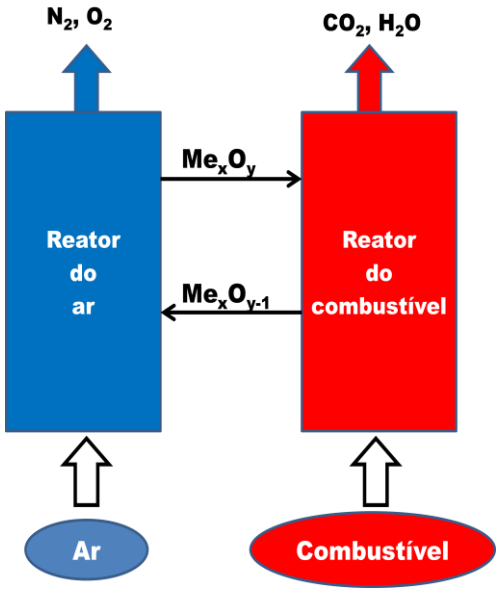


Figura 5. Concepção de *looping* químico – reatores de leito fixo

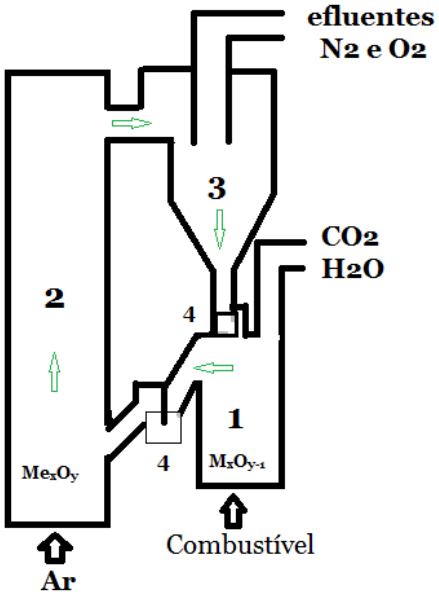


Figura 6. Concepção de *looping* químico – reatores interconectados de leito fluidizado

Dependendo da tecnologia de captura escolhida ou realizada, os processos de separação de CO_2 dos outros gases podem ser realizados via interações entre gás-líquido ou gás-sólido. Há uma enorme diversidade de materiais utilizados para capturar o CO_2 que tanto podem ser líquidos como sólidos (Figura 7). A captura seletiva de CO_2 com líquidos envolvem interações denominadas absorção, podendo ser química ou física, isto é, com ou sem reação química, após dissolução da substância no líquido absorvente.[3,4] Porém, na captura com sólidos, as interações se processam através da adsorção. Aresta descreve que as principais tecnologias de separação de CO_2 são absorção, adsorção, criogenia e membranas.[4] Estes métodos de separação podem ser utilizados antes ou depois da combustão.

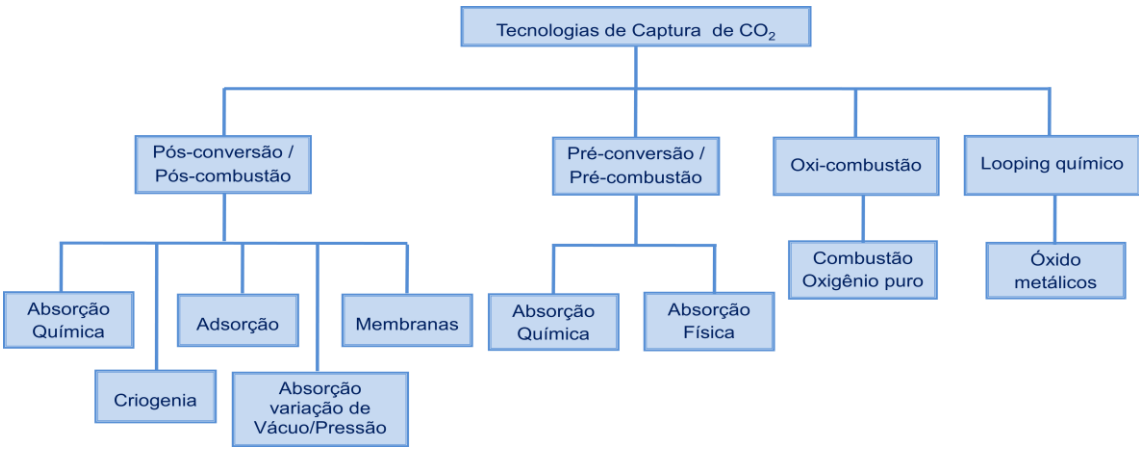


Figura 7. Tecnologias de captura e de separação de CO_2. (adaptado de Cuéllar-Franca)[2]

As tecnologias de captura e separação de CO_2 a serem selecionadas dependerão de sua fonte geradora, do fluxo dos efluentes gasosos, assim como, de sua composição química, temperatura e pressão. A concentração de CO_2 na corrente gasosa, temperatura e pressão são os fatores mais importantes para determinar quais materiais podem ser utilizados para separar o CO_2.[2-4,6] A tabela 1 apresenta algumas vantagens e desvantagens das principais tecnologias utilizadas para a separação de CO_2.

Tabela 1. Comparação de diferentes tecnologias de separação de CO_2. Adaptado de Leung[6]

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Absorção	- Alta eficiência de absorção (>90 %) -Regeneração dos solventes por aquecimento e/ou despressurização. - Processo mais maduro para separação de CO_2.	- A eficiência da absorção depende da concentração de CO_2. - Necessidade de quantidade muito grande de calor para a regeneração do solvente. - Toxicidade e danos ambientais dos compostos da degradação do solvente (nitrosaminas).
Adsorção	- Processo reversível - Reciclagem do adsorvente - Alta eficiência de adsorção (>85 %)	- Requer alta estabilidade térmica do adsorvente. - Alta energia para dessorção de CO_2.
Combustão de *Looping* Químico	- sem gasto energético para a separação do CO_2 (principal produto da combustão)	- Problemas operacionais incluem custo e entupimento. - Processo ainda em desenvolvimento.
Separação por Membranas	- Adaptável para separação de outros gases. - Alta eficiência de separação alcançada (>80 %)	- A operação em larga escala é restrita.
Separação à base de hidratos	- Baixo consumo de energia	- Necessidade de mais pesquisa e desenvolvimento, além de novas tecnologias.
Destilação criogênica	- Tecnologia madura - Adotada há muitos anos pela indústria para a recuperação de CO_2	- Viável somente para altas concentrações de CO_2 >90 % v/v. - Deve ser realizada em temperatura muito baixa. - Demanda de muita energia.

2.2. Materiais usados para a captura de CO_2

A seleção de materiais específicos para captura de CO_2 está diretamente relacionada, como dito anteriormente, com as características do fluxo gasoso da fonte geradora e da tecnologia empregada na sua captura. No entanto, propriedades, tais como, a estabilidade térmica e a mecânica, a capacidade de regeneração e a cinética de adsorção e dessorção desses materiais são fatores que devem ser considerados na escolha do processo de captura de CO_2. Alguns desses materiais, correlacionados aos principais processos, são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Materiais utilizados nos diferentes processos de captura de CO_2

Processo de captura	Método de separação	Materiais usados
Pós-conversão	Absorção por solventes químicos	• Aminas alcooladas, como monoetanolamina (MEA), dietanolaminas (DEA), KS-1 • Solventes alcalinos, como, NaOH, $Ca(OH)_2$ • Líquidos iônicos
	Adsorção por sorventes sólidos	• Sorventes sólidos à base de aminas • Sorventes sólidos de metais alcalino-terrosos como $CaCO_3$ • Sorventes sólidos de carbonatos de metais alcalinos, como Na_2CO_3 e K_2CO_3 • Materiais híbridos metal-orgânicos – MOFs (metal organic frameworks)
	Adsorção por membranas	• Membranas poliméricas • Membranas inorgânicas • Zeolitas • Membranas mistas
	Separação criogênica	•Zeolitas, carvão ativo
	Adsorção por variação de pressão (*PSA-pressure swing adsorption*)	• Materiais híbridos metal-orgânicos – MOFs (metal organic frameworks) • Zeolitas, carvão ativo
	Adsorção por variação de vácuo (*VPSA-vaccum pressure swing adsorption*)	• Materiais híbridos metal-orgânicos – MOFs (metal organic frameworks)
Pré-conversão	Absorção por solventes físicos	• Selexol, rectisol
	Absorção por solventes químicos	• Aminas alcooladas, como monoetanolamina (MEA), dietanolaminas (DEA),
	Adsorção por estruturas orgânicas porosas	• Membranas com estruturas orgânicas porosas
Oxi-combustão	Unidades de separação do oxigênio do ar	• Processo Oxi-combustão
	Combustão por looping químico	• Óxidos metálicos
	Reforma por looping químico	• Óxidos metálicos

Na figura 8, é apresentada uma análise de evolução da maturidade tecnológica do uso dos diferentes tipos de materiais para a captura de CO_2. A separação usando aminas alcooladas é a mais madura tecnologicamente já que têm sido empregadas nas refinarias há muito tempo nos processos de separação de misturas gasosas.

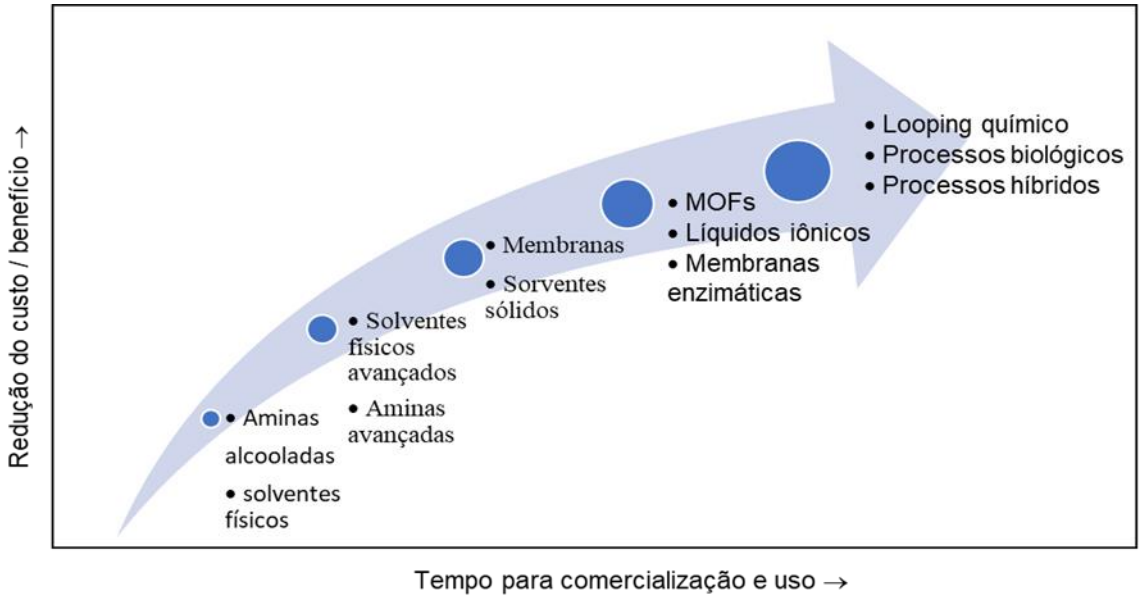


Figura 8. Evolução do uso dos materiais para a captura de CO2. Adaptado de Figueroa *et al*[7]

2.2.1. A captura seletiva de CO_2 via processos gás-líquido.

A absorção de CO_2 por solventes é a técnica mais comumente utilizada no cenário de captura de CO_2 pós-combustão; além de ser usada também no tratamento de gases. A absorção de gases em solventes líquidos pode ser um fenômeno puramente físico ou envolver reações químicas. No caso do CO_2, por se tratar de um óxido ácido, requer o uso de solventes com caráter básico. Ocorre, portanto, uma reação química, onde o CO_2 é transformado em outro composto e assim removido. O solvente utilizado deve possuir grande capacidade de absorção, seletividade e possibilidade de regeneração. Os solventes mais utilizados são as aminas alcooladas, como a monoetanolamina (MEA), 2-amino-2metil-1-propanal (AMP), dietanolamina (DEA), diisopropanolamina (DIPA), metildietanolamina (MDEA) e trietanolamina (TEA) (Figura 9).[8]

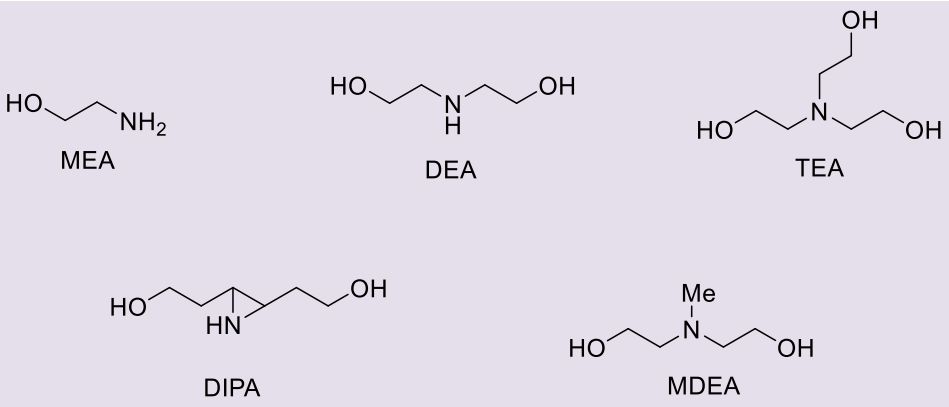


Figura 9. Estrutura molecular das principais aminas de uso industrial

A figura 10 mostra o esquema simplificado de captura de CO_2 com aminas alcooladas. Observa-se que na etapa de absorção, o CO_2 reage rapidamente com as aminas primárias ou secundárias formando carbamatos. Estas reações são reversíveis, e tanto o CO_2 como as

aminas são recuperados por aquecimento na torre de regeneração ou de dessorção.

O tratamento de gases é uma etapa fundamental em diversas indústrias, em especial na indústria do Petróleo. O CO_2 e o H_2S estão presentes em concentrações que variam de 5 a 50 % no gás natural, gás de síntese etc. Com isso, a remoção de gases como H_2S e/ou CO_2 se faz necessária, uma vez que evita a formação de hidratos e a corrosão no caso do gás natural, além de atender as especificações de qualidade de correntes gasosas. Entretanto, no cenário de pós-combustão, este método não é economicamente viável para todas as indústrias, já que a regeneração das etanolaminas envolve consumo de muito calor. Por exemplo, uma fábrica de cimento não possui calor recuperável, logo a regeneração incorre custos adicionais de energia. O calor requisitado para regeneração do solvente é o maior contribuinte para o consumo de energia, representando de 25-45 %. Em função disto, as pesquisas têm se concentrado nesse contexto.[9]

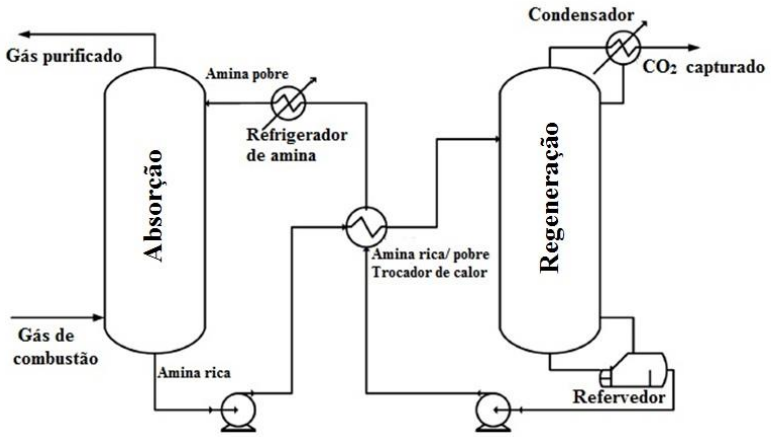


Figura 10. Fluxograma convencional para captura de CO_2 à base de amina. Adaptado de KIM *et al*[10]

Atualmente, dois aspectos principais estão relacionados à redução do calor de regeneração: (i) absorventes apropriados com um baixo calor de regeneração. (ii) modificação da configuração de processamento para regeneração de absorvente. Pesquisadores da Universidade Tsinghua, na China, utilizaram uma abordagem que visa diminuir o calor de dessorção de CO_2 através da complexação metal-amina. As aminas, neste caso, assumem uma dupla capacidade em solução aquosa: reagem com o CO_2 e também são capazes de formar complexos com íons de metais de transição. Os resultados mostraram que com a adição de Cu(II) à solução de MEA (monoetanolamina), o calor de dessorção de CO_2 foi reduzido em até 24 %, dependendo da concentração de íons de cobre, melhorando assim o desempenho de captura de CO_2.[11] Demais pesquisas visando à modificação da configuração de processamento também estão sendo realizadas com o objetivo de aperfeiçoar as condições de operação. Em KIM et al.,[10] quatro tipos de modificações estruturais são construídos em um simulador. Uma superestrutura incluindo a configuração convencional de captura de CO_2 à base de amina é estudada com o intuito de investigar as opções de projeto para melhorar a eficiência energética. Contudo, outros aspectos importantes são a degradação oxidativa das aminas em presença de CO_2 e a corrosão dos tanques. A adição de inibidores em planta de captura de CO_2 levou a redução da oxidação da MEA em mais de 90 % no processo de captura de CO_2, apresentando também propriedades de proteção.[12,13]

Uma das desvantagens deste método de absorção química é a degradação do solvente, que leva a numerosos problemas, tais como, perda de solvente e corrosão, além da

possibilidade de formação das nitrosaminas, que são tóxicas.[14]

As plantas de captura de CO_2 existentes, dentre elas a primeira comercial, localizada no Canadá, em Saskatchewan, utilizam, em sua grande maioria, a tecnologia de absorção com aminas alcooladas. Esta planta comercial começou a sua operação em 2014 e está associada a uma termoelétrica, sendo capaz de capturar 1000 ton de CO_2/dia. O CO_2 capturado é utilizado para ser comercializado para EOR ou armazenado no aquífero salino. Além do CO_2, a planta de Captura de CO_2 Sask Power também remove H_2S com as aminas alcooladas que posteriormente é comercializado para a obtenção de ácido sulfúrico, tornando o processo de captura viável economicamente.[15]

Outros solventes líquidos como os líquidos iônicos (ILS – em inglês *Ionic Liquids*) têm grande potencial como uma alternativa para captura de CO_2 devido às suas propriedades como a baixa pressão de vapor e a baixa energia de regeneração, por exemplo.[3] Estes materiais apresentam grande número de possibilidades de combinações de cátions e ânions disponíveis, que possibilitam o ajuste de algumas de suas propriedades.[16]

2.2.2. A captura seletiva de CO_2 via processos gás-sólido

O processo de separação por adsorção de moléculas de CO_2 de uma mistura gasosa com materiais porosos depende de interações especificas entre o gás e estrutura dos poros desses materiais. Esses materiais adsorventes ou sorventes apresentam diferentes distribuições de tamanhos e diâmetros de poros que são responsáveis pela captura de CO_2. Materiais microporosos e mesoporosos são comumente considerados para os processos separação por adsorção porque apresentam grande área superficial, alta capacidade de adsorção, resistência térmica e tolerância à umidade. Então, algumas características dos sólidos sorbentes devem ser consideradas, tais como, capacidade de adsorção, seletividade, habilidade de regeneração e cinética de adsorção e dessorção.[6,17] Q. Wang e J. Wang, em 2011 e 2014, classificaram esses materiais de acordo com a temperatura de sorção/dessorção em adsorventes de baixa (< 200 °C), média (entre 200 e 400 °C) e alta temperatura (>400 °C).[18,19]

Abordaremos, a seguir, alguns destes materiais que podem ser usados para a adsorção de CO_2.

- Carvão e Algas

O carvão é um dos materiais adsorventes mais testados para a captura de CO_2, muito mais em função do seu baixo custo do que da sua capacidade de adsorção. Há também diversidade de fontes de carvão, que pode ser mineral ou vegetal, e de processos de tratamento para aumentar a adsorção do material. O carbono inorgânico pode estar disponível de diferentes formas, como o carvão ativado, os nanotubos de carbono, grafenos e o biocarvão, derivado de biomassa.

Já foi realizada uma grande quantidade de trabalhos na área de captura de CO_2 com carvão ativado de materiais diversos, assim com peneiras moleculares, tanto experimentalmente como em simulação.[17,20-29]

Dentre estas fontes de carbono, o biocarvão pode ter um papel importante na captura de CO_2, pois além de ter uma diversidade de fontes para o seu uso, incluindo a possibilidade de resíduos vegetais, se realizado de modo integrado, representa uma ótima opção de processo sustentável.[30-34]

As microalgas representam um vasto leque de opções para capturar CO_2, podendo estar integradas em uma concepção de biorefinarias, onde pode ser realizado o processo de captura associado ao desenvolvimento de obtenção de produtos de alto valor agregado, abrangendo também a possibilidade de produção de biodiesel.[35-47]

- Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos formados por uma rede aniônica, esta é balanceada por cátions localizados nas cavidades ou nos canais destes sólidos microporosos conhecidos como peneiras moleculares. Essas peneiras apresentam propriedades de

adsorção e separação de gases que dependem pricipalmente do tamanho, densidade de carga e da distribuição de cátions da sua estrutura porosa.[18]

- Hidróxidos duplos lamelares – HDL

Hidróxidos duplos lamelares (HDL) também conhecidos como argilas aniônicas constituem uma classe de compostos lamelares que apresentam estrutura semelhante à argila natural hidrotalcita. Sua estrutura consiste em lamelas catiônicas semelhantes a da brucita [$Mg(OH)_2$] com ânions de compensação de carga e moléculas de águas nos espaços interlamelares. Os cátions metálicos ocupam os centros dos octaédros, cujos vértices contêm íons hidróxidos, cada octaedro compartilha suas arestas com os octaedros vizinhos [$M(OH)_6$] para formar uma folha infinita (Figura 11). Os HDL são representados pela fórmula geral dos HDL é $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2][(A^{n-})_{x/n}.yH_2O]^{x-}$, onde M^{2+} e M^{3+} são metais divalentes (Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} etc.) e trivalentes (Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+} etc.); A^{n-} (CO_3^{2-}, OH^-, Cl^-, SO_4^{2-} etc.) é um ânion de valência ***n*** que ocupa a região interlamelar e mantém a neutralidade elétrica do HDL e **x** normalmente varia de 0,14 a 0,33.[47]

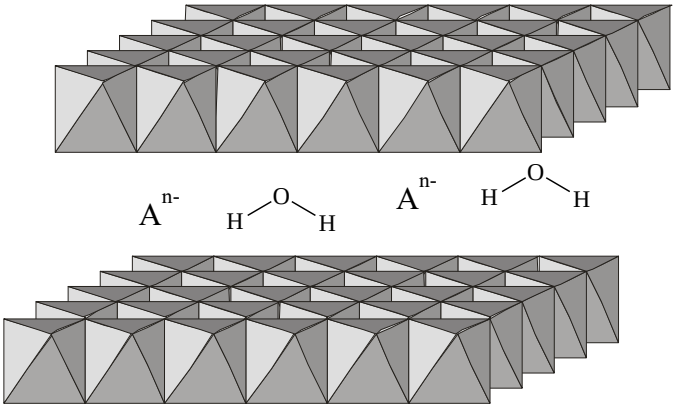


Figura 11. Esquema estrutural dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Em geral, os HDL possuem alta área superficial e abundantes sítios básicos na superfície, que são favoráveis à adsorção de CO_2.[48] A quantidade de cátions trivalentes, tipo de ânion, quantidade de água e da temperatura de tratamento dos HDL também influenciam na capacidade de adsorção de CO_2 desses materiais.[49] Wang et al.[48] reportam que os tratamentos térmicos ocasioanaram a formação de óxidos mistos com estruturas 3D, devido à gradual perda de água, à desidroxilação e à descarbonatação desses materiais. Estes tiveram fases amorfas que apresentaram maior área superficial e sítios básicos expostos na superfície, comparadas as dos HDL de origem, favorecendo a adsorção reversível do CO_2. Os HDL, Mg-Al-CO_3 apresentam uma capacidade de adsorção de CO_2 de 0,49 a 0,98 mmol g^{-1}, dependendo das condições de operação.[22,48] A modicação na composição do HDL Mg-Al-CO_3, substituindo o ânion intercalado, CO_3^{2-}, cátions divalentes, Mg^{2+}, e trivalente, Al^{3+}, produz novos materiais HDL com maior capacidade de adsorção de CO_2.[48,50-56]

- Materiais mesoporosos

As peneiras moleculares mesoporosas chamadas de M41S foram descobertas por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation,* em 1992.[57] A família M41S é composta por materiais com três arranjos diferentes: a MCM-41 apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial hexagonal, a MCM-48 apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial tridimensional com simetria cúbica e a MCM-50 é uma fase lamelar.[58] Esses mesoporosos apresentam elevada área superficial, maior que 700 m^2g^{-1}, grande volume de poros, além de boa estabilidade térmica.[59]

A funcionalização desses materiais mesoporosos, isto é, a modificação das superfícies desses sólidos com alquilaminas, gera materiais híbridos orgânicos-inorgânicos que podem ser empregados para captura de CO_2 em baixas pressões em processos de pós-combustão e em condições ambiente.[17,59]

- Estruturas Metal-Orgânicas (MOFs)

Os compostos com *estruturas metal-orgânicas* (MOFs em inglês *Metal-Organic Frameworks*) constituem uma classe relativamente recente de materiais híbridos porosos cristalinos. Eles são obtidos pela coordenação de íons metálicos ou íons clusters metálicos – zinco, cromo, alumínio, zircônio etc – com ligantes orgânicos polifuncionais em ponte, tais como, carboxilatos, formando estrutura uni, bi ou tridimensionais (Figura 12). Umas das mais interessantes propriedades dos MOFs são as suas estruturas bem ordenadas, que apresentam uma variedade de tamanho de poros e propriedades de texturas excepcionais, tais como, a elevada área superficial e alto volume de poros.[60-63]

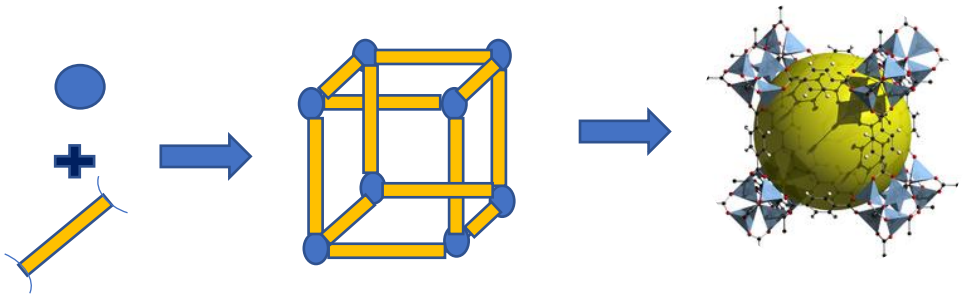


Figura 12. Esquema representativo da ´montagem` de um típico material híbrido metal orgânico- MOF

Devidos à grande variedade de topologias moleculares e suas excelentes propriedades, esses materiais estão sendo utilizados em diferentes áreas, tais como, estocagem de gases, adsorção, separação de misturas líquidas e gasosas, catálise etc. Eles estão sendo cada vez mais estudados nos processos de captura de CO_2 e separação de gases, devidos às suas propriedades de alta porosidade e área de superfície, estrutura porosa ordenada e bem caracterizada e funcionalidade química ajustável.[60] A introdução de grupos funcionais ou aditivos na estrutura dos MOF origina materiais híbridos com funcionabilidade suplementar, com um aumento da capacidade de adsorção desses materiais.[60]

Os MOFs têm elevada capacidade de adsorção de CO_2 em altas pressões, entretanto, à pressão atmosferica é, geralmente, menor comparado com outros absorventes.[17] No entanto, *designs* de novos MOFs já mostram melhores resultados para a captura de CO_2 mesmo a pressão de 1 bar e temperatura de 273 K.[64-66]

- Membranas

As membranas são tradicionalmente feitas de polímeros não porosos, que têm demonstrado uma relação empírica de escolha entre permeabilidade e seletividade de alguma mistura gasosa.[8] Nas membranas, ocorrem interações físicas e/ou químicas entre os diferentes gases e os seus materiais, permitindo que alguns componentes passem preferencialmente dependendo do tamanho e/ou da afinidade com esses materiais.[8] As membranas poliméricas mais comuns para separação de CO_2 são de acetato de celulose (CA – do inglês Cellulose acetate), polissulfona (PSf), polietersulfona (PES) e poliimida (PI). Entre estes polímeros, as poliimidas exibem um desempenho promissor, sendo investigados na separação de CO_2. As poliimidas possuem alta estabilidade térmica e química, apropriada resistência mecânica e

as membranas são facilmente fabricadas. Entretanto, alguns fatores que limitam a aplicação das poliimidas e de outras membranas na separação de CO_2, como a expansão e a plastificação dos polímeros, quando em contato com CO_2. A adição de monômeros e oligômeros contendo um grupo acetileno na poliimida aumenta a resistência à plastificação.[67]

Verifica-se também que o desempenho das membranas apresenta relação inversa entre seletividade e permeabilidade. Muitas membranas poliméricas com alta seletividade apresentaram pobre permeabilidade. Uma estratégia para melhorar isto é a introdução de compostos inorgânicos em membranas poliméricas, formando membranas de matrizes mistas (MMM em inglês – *mixed-matrix membrane*). Algumas membranas de matrizes mistas foram obtidas com nanopartículas de carbono, óxido de grafeno, óxidos metálicos, zeólitas e MOF.[67]

Na tabela 3, são apresentados alguns exemplos de materiais adsorventes de CO_2 e suas respectivas capacidades de adsorção.

Tabela 3. Sólidos sorventes utilizados na captura de CO_2

Pós-Combustão			
Sorventes	**Temperatura (K)**	**Pressão P_{CO2}(atm)**	**Capacidade de adsorção (mmol g^{-1})**
Carvão ativo[68]	288	1	2,45
Carvão ativo[17]	298	0,1-1	0,57-3,23
Zeólitas[17]	290-305	0,1-1	1,7 - 4,7
Zeólitas*[17]	303-333	0,1-15	1,0 – 4,2
MCM* / SBA*[17]	298-348	0,05-1	2,0 - 5,6
SBA*[17]	298-348	0,05-0,15	2,0 - 4,5
HDL[48]	473-673	1	0,0-0,9
HDL [52,69]	303-623	0,05-1	0,0-0,9
HDL*[54]	353	1	1,76
Mg-MOF-74[66]	298	1	8,6
$Cu_3(BTC)_2(H_2O)_{1.5}$[66]	298	1	8,4
Co-MOF-74[66]	298	1	7,5
Ni-MOF[66]	298	1	7,1
PMMA* (polimetilmetacrilato)[17]	318-338	0,1	2,3- 2,4

*Funcionalizado com amina

3. Uso e Conversão de CO_2

3.1. Uso industrial de CO_2

O CO_2 pode ser usado industrialmente na sua forma original, diretamente, ou através da conversão química em outros produtos. Na figura 13, são mostradas as opções industriais existentes para o uso do CO_2: diretamente como em EOR (recuperação avançada de reservas de óleo e gás), na indústria alimentícia, como na carbonatação de refrigerantes ou na conservação de alimentos, na indústria do papel, tratamento de água, conservação de alimentos, extintores e como matéria-prima para obtenção de diversos produtos, como a ureia, metanol, a aspirina, polímeros, ácido fórmico e carbonatos minerais.[4,70]

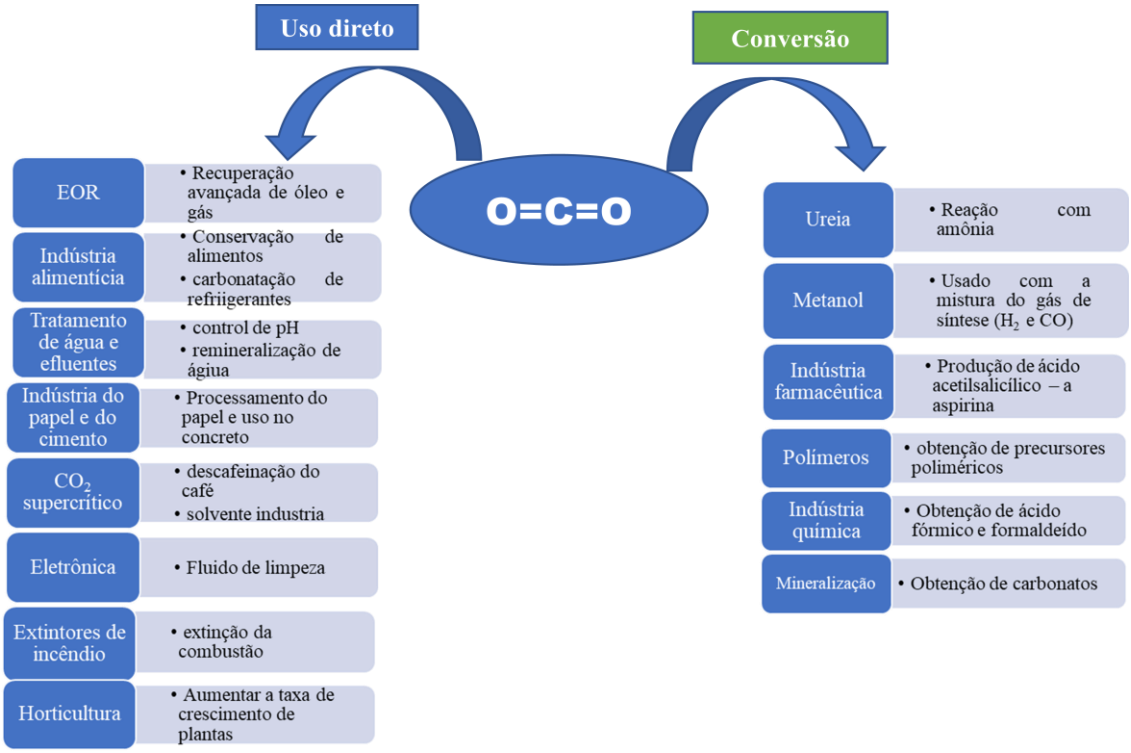


Figura 13. Usos industriais existentes de CO_2: direto e através de conversão química

Abordaremos, em seguida, alguns dos processos químicos de conversão de CO_2. O principal desafio da conversão é o fato do CO_2 ser uma molécula termodinamicamente estável com energia livre de formação igual a -394,4 kJ mol^{-1} a 298 K. Na figura 14, são apresentados os valores das variações de energia livre para o CO_2 e alguns dos potenciais produtos de conversão. Diversos processos e maneiras vêm sendo utilizados na busca por diferentes produtos, na melhoria da conversão e da seletividade. Dentre os processos de conversão, temos o processo bioquímico que visa a produção de etanol, açúcares e ácido acético; já no processo eletroquímico os produtos normalmente estudados são monóxido de carbono, ácido acético e metanol. Na conversão química, no entanto, temos uma vasta diversidade de produtos, desde hidrocarbonetos, álcoois até carbonatos orgânicos.[71]

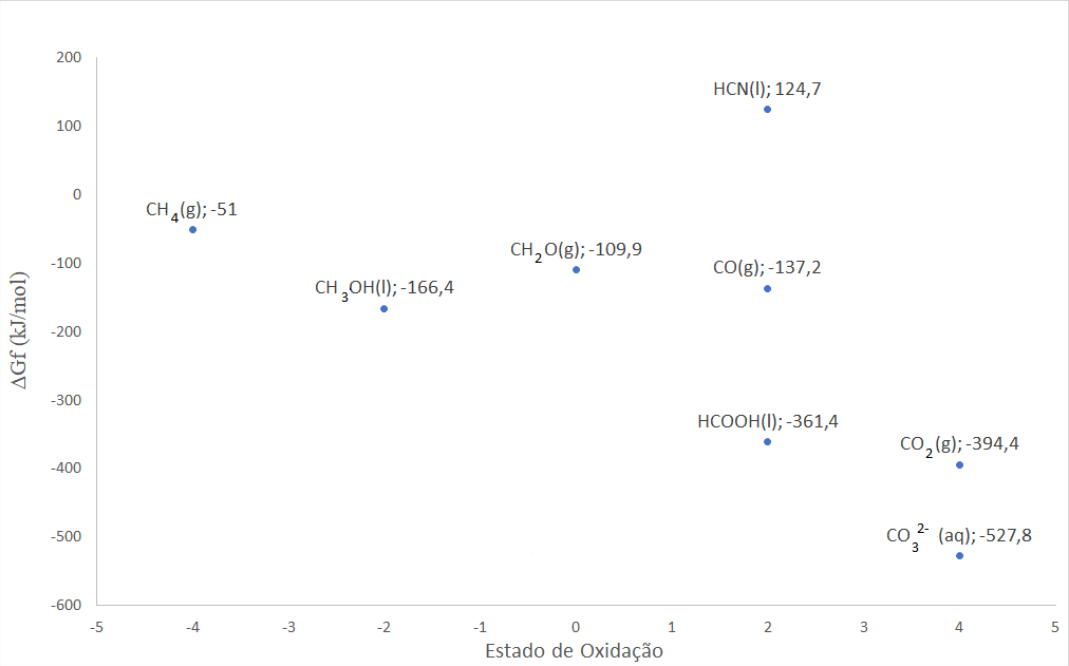


Figura 14. Variações de energia livre de formação de CO_2 e de seus potenciais alvos para conversão

Podemos citar a utilização de CO_2 na produção de produtos químicos (solventes), na área farmacêutica (ácido salicílico), nos alimentos e bebidas (gaseificação), em laboratórios de análises (CO_2 supercrítico), na indústria do papel e celulose (ajuste do pH durante a fabricação), nos eletrônicos (meio de resfriamento para testes) e no meio ambiente (alternativa ao H_2SO_4 para o controle do pH de efluentes líquidos).[71]

Algumas dessas rotas são descritas na figura 15.

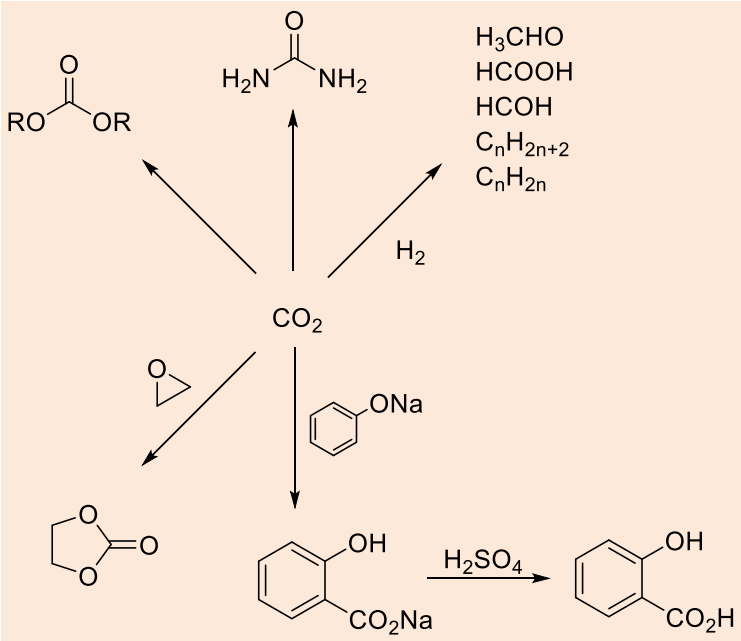
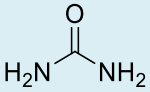
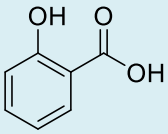
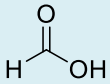
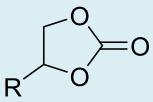
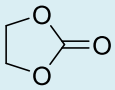
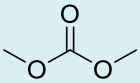


Figura 15. Exemplos de rotas de conversão de CO_2

3.2. Processos de conversão de CO_2

A utilização do CO_2 em processos industriais é escassa ainda, no entanto, cada vez mais frequente são os estudos visando o emprego deste gás como reagente, contribuindo para o uso desse gás importante do efeito estufa.[72] Diversas vertentes de uso do CO_2 o empregam em reações de carboxilação e em diferentes rotas, formando principalmente produtos químicos e combustíveis.[73] A maior parte de CO_2 utilizado está associada à carbonatação de bebidas, produção de ureia, metanol, formaldeído e de dimetilcarbonato.[73] Na tabela 4, são apresentados alguns produtos obtidos a partir do CO_2 e suas respectivas produções anuais.[74]

Tabela 4. Produção anual dos produtos químicos principais obtidos a partir do CO_2

Produto Químico	Fórmula molecular	Produção anual	Produção anual a partir de CO_2
Urea		190 milhões de toneladas	130 milhões de toneladas
Metanol	CH_3OH	100 milhões de toneladas	2 milhões de toneladas
Ácido Salicílico		70 mil toneladas	30 mil toneladas
Formaldeído		9,7 milhões de toneladas	
Ácido Fórmico		700 mil toneladas	
Carbonato Cíclicos		80 mil toneladas	40 mil toneladas
Carbonato de etileno			
Dimetilcarbonato		10 milhões de toneladas	

A produção anual de ureia é cerca de 190 milhões de toneladas, sendo o processo que mais usa o CO_2 como matéria-prima, em torno de 75 %.[73,75,76] Os derivados da ureia têm aplicação em diversos campos, dentre eles farmacêuticos, petroquímicos e agroquímicos. A rota comercial da ureia consiste em uma reação de CO_2 com amônia em elevadas temperatura e pressão (185 °C e 150 bar, Figura 16).

$$2\ NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_2COOONH_4 \qquad \Delta H°_f = -117\ KJ/mol$$

Figura 16. Rota comercial de obtenção da ureia

Uma outa rota industrial usando o CO_2 é da síntese de carbonatos orgânicos, onde são produzidas 50 mil toneladas de policarbonato utilizando CO_2 como reagente pela *Asahi Kasei Chemical*, e assim, evitando o uso de fosgênio nesse processo. O uso do fosgênio, que é altamente tóxico, em um processo ainda vigente em determinados lugares, tem como subproduto o ácido clorídrico, o que dificulta muito o processo.[77] A rota desenvolvida pela Asahi compreende a carbonatação direta do metanol, como descrito na reação a seguir, obtendo-se o dimetilcarbonato (DMC, Figura 17).

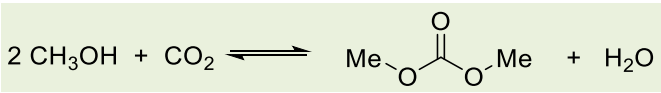


Figura 17. Síntese de carbonatos orgânicos

O DMC está diretamente ligado à síntese de policarbonato de maneira mais limpa que o processo convencional, podendo ser utilizado como solvente e também como aditivo para o aumento de octanagem da gasolina.

Ballivet-Tkatchenko *et al.*[78] estudaram a conversão de CO_2 para dimetilcarbonato (DMC) utilizando como catalisadores SnO e ZrO. Neste estudo, foram utilizados catalisadores suportados e não-suportados em sílica. Os resultados dos catalisadores não-suportados foram melhores que os suportados, sendo o catalisador de zircônia mais seletivo a DMC. Catalisadores à base de estanho promovem a desidratação do metanol que o torna menos seletivo que seus análogos. Já Lee utilizou de catalisadores de cobre suportados[79], tendo observado que as variáveis de maior importância no rendimento nessa reação foram a temperatura e a pressão. Os alcóxidos foram utilizados por Kizlink et al.,[80-82] que constataram que os de Sn(IV) e Ti(IV) foram os mais eficazes que os seus respectivos acetatos.

As demais rotas que empregam CO_2 estão relacionadas à síntese de metanol, de carbonatos cíclicos, carbonato de etileno, copolímeros, ácido acetilsalicílico, formaldeído, ácido fórmico e produtos de química fina como biotina, sendo, no entanto em quantidades bem menores que a rota utilizada da ureia, por exemplo.[73,83]

A síntese de ácido acetilsalicílico, a partir do ácido salicílico, pela reação de Kolbe-Schmitt, utiliza CO_2 como matéria-prima para a produção, onde o CO_2 reage com o ânion fenolato através de substituição eletrofílica, formando o ácido salicílico. Após a reação, o ácido salicílico pode ser usado para fabricar valiosos produtos químicos, como o ácido acetilsalicílico (isto é, aspirina sintética, Figura 18).[74]

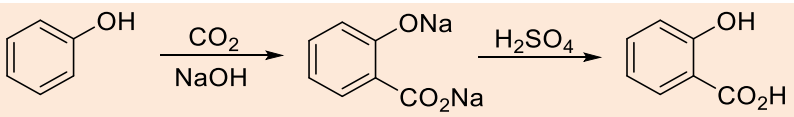


Figura 18. Método de obtenção do ácido acetilsalicílico

A conversão de CO_2 para produtos com somente um carbono está sendo bastante explorado atualmente, obtendo-se o metanol, por exemplo, através da redução por hidrogenação do CO_2. No entanto, como a principal fonte do hidrogênio é a partir de fontes fósseis pela reforma a vapor, não há uma contribuição muito evidente para a mitigação do referido gás estufa. Desse modo, se faz cada vez mais necessário o estudo envolvendo a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis, como a eletrólise da água usando a energia solar.[84]

A conversão de CO_2 para metano, também conhecida como síntese de Sabatier (Figura 19), ocorre devido à reação de hidrogênio com CO_2 na formação de metano e água, como descrito na reação:

$$CO_2 + 4\,H_2 \longrightarrow CH_4 + 2\,H_2O \qquad \Delta H^\circ_f = -165{,}0\ KJ/mol$$

Figura 19. Síntese de Sabatier

A busca pela hidrogenação do CO_2 iniciou-se em 1902, tendo sido intensificado com os estudos em meados de 1970, com a crise de petróleo. Diversos trabalhos descrevem essa reação em temperaturas em torno de 250 a 400 °C, com pressões de ambiente até 100 bar. No entanto, Götz descreve em seu artigo que o processo que é economicamente viável ocorre em reatores de leito fixo em 6 etapas com temperaturas entre 300 a 500°C e pressão por volta de 5 bar.[85] O grande gargalo deste processo segue sendo a fonte de hidrogênio, onde o autor propõe que como a reação de metanação é altamente exotérmica, esse calor gerado poderia ser utilizado para geração de energia propiciando, assim, a eletrolise da água na produção de hidrogênio e fechando o ciclo.

O processo se propõe como uma maneira de mitigação de CO_2, sabendo-se que para cada tonelada de metano produzida é necessária uma tonelada de CO_2. Entretanto, o processo de queima do metano em um processo futuro resulta na produção de CO_2, que não sendo recapturado, reduz a capacidade de mitigação pela rota Sabatier.[4] A metanação do CO_2 tem sido estudada utilizando principalmente catalisadores de Ni e metais nobres como Ru e Rh, assim como óxidos de vários metais.[86-89] Devido ao baixo custo e à alta atividade, os catalisadores de Ni são comumente utilizados na metanação de CO_2. A reação é fortemente afetada pela natureza do suporte utilizado, bem como as espécies ativas presentes.[90] Kikuchi descreve a utilização de Ni/CeO_2 como catalisador na conversão de CO_2 para metano,[87] que apresentou uma boa conversão em temperaturas em torno de 350 °C quando comparado aos catalisadores $Ni/\alpha\text{-}Al_2O_3$, Ni/MgO e Ni/TiO_2. Os melhores resultados foram verificados com CeO_2 devido à melhor dispersão ativa do metal e à melhor adsorção de CO_2 pelo óxido de cério. Atualmente, pesquisadores descobriram a alta atividade de catalisadores de Ni-Al hidrotalcita como catalisador para metanação. As hidrotalcitas calcinadas apresentaram tanto sítios ácidos como básicos, e as de Ni aumentaram a área superficial em relação aos demais catalisadores de Ni.[91]

Uma outra linha bastante estudada é a hidrogenação do CO_2 para produção de hidrocarbonetos como a gasolina, produtos oxigenados como metanol, via reação reversa gás-água (do inglês *Reverse Water Gas Shift* - RWGS), seguida do processo de Fischer-Tropsch, como descrito nas equações abaixo. No processo convencional de síntese de metanol, por exemplo, o gás natural é utilizado para a produção do gás de síntese. Na primeira etapa, ocorre a dessulfurização do gás natural antes da introdução para a produção do gás de síntese para prevenir o envenenamento do catalisador mais utilizado que é o de $CuO/ZnO/Al_2O_3$. Após esse processo, o gás de síntese é introduzido no reator em condições de pressão e temperatura específicas, originando o metanol, água e gás de síntese não

convertidos. Por último, os produtos são direcionados para uma torre de destilação para a separação do metanol como produto principal e a parte não convertida é reciclada para o reator.[92,93]

A reação de hidrogenação de CO_2 vem sendo bastante estudada desde o final do século passado, havendo diversos trabalhos na área, demostrando a relevância cientifica e econômica desta linha de pesquisa. O metanol é um importante produto desta hidrogenação (Figura 20), sendo um dos mais promissores na indústria, quer em termos de produção de energia, quer como reagente em diferentes processos.

$$CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \quad \Delta H^\circ_f = -90{,}4\ KJ/mol$$

$$CO_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O \quad \Delta H^\circ_f = -49{,}5\ KJ/mol$$

Figura 20. Obtenção do metanol à partir da hidrogenação do CO_2

Atualmente, diversos estudos têm considerado a síntese do metanol utilizando com fonte o CO_2, existindo uma grande variedade de rotas que possuem uma viabilidade comercial, sendo essa focada na hidrogenação do CO_2 capturado em fontes antropogênicas. Em ótimas condições, a síntese do metanol pela via CO_2 é considerada a opção economicamente mais viável, depois da via de combustíveis fósseis. No entanto, ainda persiste o problema de uma via economicamente viável de produção de hidrogênio. Existe hoje em dia, como exemplo, a planta de metanol renovável a partir de CO_2 George Olah, onde são produzidos 5 milhões de litros de metanol a partir de CO_2. A companhia Mitsui Chemicals Inc. construiu uma planta piloto para produção de metanol a partir de CO_2 em 2008 que produz 100 toneladas de metanol por ano. A produção de metanol via CO_2 ainda precisa de ajustes para competir com a produção convencional, visto para produzir 1 tonelada de CO_2 há um custo de 666 euros comparados a 401 euros pelo método convencional, sendo necessário a redução do custo de H_2 em 2,5 vezes o valor do atual.[94.95] Em termos ambientais, na produção de metanol a partir de CO_2 capturado, há a emissão de 0,226 toneladas de CO_2/tonelada de metanol produzido, bem menor que no método convencional que emite 0,768 ton de CO_2/ton de metanol. Além disso, verifica-se um gasto menor de água na produção quando comparado com o método convencional, de 26,39 para 90 ton/ton.[11]

Outro uso do CO_2 advindo de captura é a reforma seca, onde há a produção do gás de síntese pela reforma do metano. A reação a seguir mostra o procedimento utilizado (Figura 21):

$$CO_2 + CH_4 \longrightarrow 2\,CO + 2\,H_2 \quad \Delta H^\circ_f = +\,247{,}3\ KJ/mol$$

Figura 21. Reação de reforma seca do metano

O gás de síntese é a chave de diversos processos industriais, como já descrito nesse artigo. No processo convencional via reforma a vapor é gasta uma grande quantidade de energia, com temperaturas em torno de 1000 °C e pressões de 15 a 30 bar. Já no processo de reforma seca, observa-se que é um processo ambientalmente mais favorável, não somente devido ao consumo de CO_2, mas também por operar em temperaturas e pressões menores que o convencional. A reforma seca é estudada desde 1928 por Fisher e Tropsch,

que utilizaram catalisadores a base de Co e Ni. O principal desafio desses pesquisadores foi a perda de atividade pela desativação dos catalisadores devido à formação de coque na superfície dos catalisadores e à sinterização dos catalisadores em altas temperaturas. Outros catalisadores, como os suportados em Al_2O_3, SiO_2, MgO e ZrO_2, têm sido bastante utilizados associados à presença de metais como Ni, Co, Fe, Pt, Rh, Ru e Pd.[96] Como o CO_2 e metano são gases considerados baratos, se os dois são utilizados em um processo reacional que produz o gás de síntese, observa-se um acréscimo de valor agregado a reagentes inicialmente com menor valor comercial. Em termos ambientais, consegue-se mitigar os dois principais gases do efeito estufa, transformando, assim, este processo em um dos mais estudados.[97]

O ácido fórmico também é um dos produtos da hidrogenação do CO_2, além do metanol, oferecendo uma boa oportunidade de agregar valor ao CO_2 inicial capturado. A produção prevista de ácido fórmico para o ano de 2019 é de 760 kton.[98] Quase 45 % da demanda total de ácido fórmico foram utilizadas para a preservação de silagem, ração animal e outras aplicações agrícolas no ano 2012. As indústrias de couro, têxteis e borracha também são segmentos de uso final que mais crescem, principalmente devido à alta penetração de couro e têxteis em todas as regiões.[76,98] No entanto, comparando-se à rota convencional de obtenção do ácido fórmico, que consiste na reação de monóxido de carbono com soda cáustica, seguido da adição de ácido clorídrico, com a de hidrogenação de CO_2, estima-se que o seu preço final desta última deva ser 2,5 vezes maior.

A reação, a seguir, representa a hidrogenação de CO_2 a ácido fórmico (Figura 22):

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons HCOOH \qquad \Delta H^\circ_f = -31{,}4 \text{ KJ/mol}$$

Figura 22. Reação de hidrogenação do CO_2

Diversos novos catalisadores têm sido testados para esta rota de hidrogenação, abrangendo os de Raney-Niquel (primeiro catalisador utilizado no processo de hidrogenação de CO_2 para ácido fórmico) em 1935,[95] e inúmeros outros, tanto utilizando a catálise homogênea como a heterogênea, com metais em suas estruturas, como Ti, Fe, Ni, Ru, Rh, Ir, Pd, Mo e Au.[99-101]

Há ainda a conversão enzimática e eletroquímica de CO_2, ambas extremamente interessantes, mas que não serão abordadas neste trabalho, podendo-se recomendar diversos trabalhos nestas áreas[98-105]. No entanto, apesar das rotas enzimáticas de conversão serem ambientalmente favoráveis e eficientes na obtenção de produtos químicos e até combustíveis, ainda apresentam desafios técnicos e econômicos para serem empregados em escala industrial.[102-109]

4. Considerações Finais

O CO_2 pode representar um desafio, quer do ponto de vista ambiental, quer do científico-tecnológico, assim como, uma oportunidade para o desenvolvimento de processos de captura, uso e conversão viáveis economicamente e, portanto, atrativas para serem adotados pela indústria e governos.

Estabelecer análises comparativas entre as duas opções do que fazer após a captura de CO_2, a estocagem ou uso/conversão, não pode ser feita de modo simplista apenas se referenciando no pressuposto de que seja melhor a alternativa de transformá-lo em algum outro produto.

Análises em relação ao consumo energético e ciclo de vida entre um processo e outro devem ser consideradas e o produto

alvo de conversão de CO_2 pode fazer muita diferença no resultado final. Os impactos ambientais também devem ser criteriosamente avaliados e dependerão das emissões reduzidas, direta e indiretamente envolvidas em todas as etapas de ambos os processos, o que requer um levantamento de muitos dados associados e apresentam uma variação temporal e geográfica, muitas vezes ignoradas por serem difíceis para serem computadas apropriadamente.

Por exemplo, se o produto final de conversão de CO_2 é o metanol, a análise do processo de captura e conversão dependerá, entre outros aspectos, da conversão realizada, da origem do gás hidrogênio (se é oriundo da reação fotocatalítica da água ou da reforma a vapor de hidrocarbonetos), do valor de mercado do metanol, da corrente originária de CO_2 e da proximidade desta fonte de CO_2 em relação ao sítio de conversão catalítica. O processo de captura e estocagem de CO_2 comparativa dependerá da intensidade energética nas etapas de captura, compressão, desidratação e especialmente, neste caso, do local selecionado para o armazenamento que deverá ser monitorado posteriormente.

As análises concernentes à recuperação avançada de reservas exauridas de petróleo e gás – EOR são passíveis de discussão em relação ao cômputo de créditos de carbono.[106] O aumento da produção de petróleo repercute em redução de emissões de CO_2 somente quando se emprega CO_2 de fontes antropogênicas, segundo recente estudo de análise de ciclo de vida realizado para EOR.[111-113]

Os caminhos que estão sendo apontados são os processos híbridos integrando a captura e conversão em plantas industriais, com a utilização de biomassa ou acoplando energias renováveis, como a solar, ou biotecnológicos em grande escala. São caminhos que demandarão a participação de pesquisadores das mais diversas áreas com a integração da indústria e também de políticas governamentais, quando necessário, que é o escopo do desafio da mitigação climática, a integração em favor da sustentabilidade, a cooperação como processo reflexivo exigido pela discussão do Antropoceno.[2,114-122]

Referências Bibliográficas

[1] IPCC. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/report/sr15/>. Acesso em: 10 novembro 2018.

[2] Cuéllar-Franca, R. M.; Azapagic, A., Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO_2 Utilization* **2015**, *9*, 82. [CrossRef]

[3] Kenarsari, S. D.; Yang, D.; Jiang, G.; Zhang, S.; Wang, J.; Russel, A. G.; Wei, Q.; Fan, M. Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture. *RSC Advances* **2013**, *3*, 22739. [CrossRef]

[4] Aresta, M., *Carbon Dioxide Recovery and Utilization*, 1a. Ed., Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 2003.

[5] Abanndes, J. C.; Arias, B.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T.;Wiley, D.E.; Li, H.; Ho, M.T.; Mangano, E.; Brandaani, S. Emerging CO_2 capture systems. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015**, *40*,126. [CrossRef]

[6] Leung, D. Y. C.; Caramanna, G.; Maroto-Valer, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *39*, 426. [CrossRef]

[7] Figueroa, J.; Fout, T.; Plasynski, S.; Hmcilvried, H.; Srivastava, R. D. Advances in CO_2 capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2008**, *2*, 9. [CrossRef]

[8] Kupgan, G.; Abbott, L. J.; Hart, K. E.; Colina, C. M. Modeling Amorphous Polymers for CO_2 Capture and Separations. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 5488. [CrossRef]

[9] Dutcher, B.; Fan, M.; Russell, A. G. Amine-Based CO_2 Capture Technology Development from the Beginning of 2013 - A Review. *ACS*

Applied. Materials. Interfaces **2015**, *7*, 2137. [CrossRef]

[10] Kim J., Oh, S.; Binns, M.; Cho, H. *Energy minimization of MEA-based CO_2 capture process*. *Applied Energy* **2016**, *169*, 353. [CrossRef]

[11] Chen C. H.; Li K.; Yu, H.; Jiang, K.; Chen, J.; Feron, P. Amine-based post-combustion CO_2 capture mediatedby metal ions: Advancement of CO_2 desorptionusingcopperions. *Applied Energy* **2018**, *211*, 1030. [CrossRef]

[12] Fytianos, G.; Vevelstad, S. J.; Knuutila, H. K. Degradation and corrosion inhibitors for MEA-based CO_2 capture plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2016**, *50*, 240. [CrossRef]

[13] Voice, A. K.; Rochelle, G. T. Inhibitors of Monoethanolamine Oxidation in CO2 Capture Processes. *Industrial & Engineering. Chemistry Research* **2014**, *53*, 16222. [CrossRef]

[14] Gouedarda, C.; Picq, D.; Launay, F.; Carrette, P. Amine degradation in CO_2 capture. I. A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2012**, *10*, 244. [CrossRef]

[15] Sask Power, Disponível em: <https://www.saskpower.com/our-power-future/infrastructure-projects/carbon-capture-and-storage/boundary-dam-carbon-capture-project>. Acesso em: 10 novembro 2018.

[16] Espinal, L.; Poster, D. L.; Wong-Ng, W.; Allen, A. J.; Green, M. L. Measurement, Standards, and Data Needs for CO2 Capture Materials: A Critical Review. *Environmental, Science Technology.* **2013**, *47*, 11960. [CrossRef]

[17] Samanta, A.; Zhao, A.; Shimizu, G. K. H.; Sarkar, P.; Gupta, R. Pos-Combustion CO_2 Capture Using Solid Sorbents: A Review. *Industrial & Engineering. Chemistry Research* **2012**, *51*, 1438. [CrossRef]

[18] Wang, Q.; Luo, J.; Zhong, Z. Borgna, A. CO_2 capture by solid adsorbentes and their applications: current status and new trends. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 42. [CrossRef]

[19] Wang, J.; Huang, L., Yang, R.; Zhang, Z.; Wu, J.; Gao, Y.; Wang, Q.; O'hare, D.; Zhong, Z. Recent advances in solid sorbents for CO_2 capture and new development trends. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 3478. [CrossRef]

[20] Lu, C.; Bai, H.; Wu, B.; Su, F.; Hwang, J. F. Comparative study of CO_2 capture by carbon nanotubes, activated carbons, and zeolites. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 3050. [CrossRef]

[21] Maroto-Valer, M. M.; Tang, Z.; Zhang, Y. CO_2 capture by activated and impregnated anthracites. *Fuel Processing Technology* **2005**, *86*, 1487. [CrossRef]

[22] Reddy, M. K. R.; Xu, Z. P.; Max Lu, G. Q.; Costa, J. C. D. Layered Double Hydroxides for CO2 Capture: Structure Evolution and Regeneration *Industrial & Engineering. Chemistry Research* **2006**, *45*, 7504. [CrossRef]

[23] Sircar, S.; Golden, T. C. Isothermal and isobaric desorption of carbon dioxide by purge *Industrial & Engineering. Chemistry Research* **1995**, *34*, 2881. [CrossRef]

[24] Siriwardane, R. V.; Shen, M.-S.; Fisher, E. P.; Poston, J, A. Adsorption of CO_2 on molecular sieves and activated carbon. *Energy Fuels* **2001**, *15*, 279. [CrossRef]

[25] Su, F.; Lu, C.; Chen, W.; Bai, H.; Hwang, J. F. Capture of CO2 from flue gas via multiwalled carbon nanotubes. *Science of The Total Environment* **2009**, *407*, 3017. [CrossRef]

[26] Tang, Z.; Maroto-Valer, M. M.; Zhang, Y. CO_2 capture using anthracite based sorbents. *ACS Division Proceedings on Line: Division of Fuel Chemistry* **2004**, *49*, 298. [Link]

[27] Tang, Z.; Zhang, Y.; Maroto-Valer, M. M. Study of the CO_2 adsorption capacities of modified activated anthracites. *ACS Division Proceedings on Line: Division of Fuel Chemistry* **2004**, *49*, 308. [Link]

[28] Zhang, Y.; Maroto-Valer, M. M.; Tang, Z. Microporous activated carbons produced from unburned carbon fly ash and their application for CO_2 capture. *ACS Division Proceedings on Line: Division of Fuel Chemistry* **2004**, *49*, 304. [Link]

[29] Zhang, Z.; Zhang, W.; Chen, X.; Xia, Q.; Li, Z. Adsorption of CO_2 on zeolite 13X and activated carbon with high surface area. *Separation Science and Technology* **2010**, *45*, 710. [CrossRef]

[30] Waqas, A.; Sarkar, B. Impact of carbon emissions in a sustainable supply chain management for a second generation biofuel. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *186*, 807. [CrossRef]

[31] Sá, I. P.; Filho, E. O. S.; Nascimento, W. G.; Ferreira, M. L. O.; Braga, V. S.; Tiago dos S. Estrela, T. S. ; Gustavo R. Castro, G. R.; Amorim, F. A. C. Estudo de Remoção de Cu(II) em Meio Aquoso Utilizando Carvão Preparado a partir da Casca do Licurí (Syagrus coronata). *Revista Virtual Química* **2017**, *9*, 2121. [CrossRef]

[32] Padilha, F. J.; Silva, M. S.; Guimarães, R. S.; Cedano, J. C. C.; Oliveira, D. M.; Damaceno, J. B. D.; Achete, C. A.; Falcão, N. P. S. Uso da Espectroscopia Raman e FT-IR na Caracterização do Biocarvão em Latossolo Amarelo da Amazônia Central. *Revista Virtual Química* **2017**, 9, 1996. [CrossRef]

[33] Guimarães, R. S.; Padilha, F. J.; Cedano, J. C. C.; Damaceno, J. B. D.; Gama, R. T.; de Oliveira, D. M.; Teixeira, W. G.; Falcão, N. P. S. Efeito Residual de Biocarvão e Pó de Serra nos Teores de Carbono e Nitrogênio Total em Latossolo Amarelo na Amazônia. *Revista Virtual Química* **2017**, 9, 1944. [CrossRef]

[34] de Lima, L. S.; Quináia, S. P.; Yanarico, V. N. O. Recuperação e Reaproveitamento da Mistura de Carvão Ativado e Terras Diatomáceas Usada em Processos de Purificação de Xaropes. *Revista Virtual Química* **2017**, 9, 1853. [CrossRef]

[35] Miranda, J. L.; Moura, L. C de. *Biodiesel Obtenção e Análise de Qualidade*. 1a. ed., PUBLIT Soluções Editoriais: Rio de Janeiro, 2016.

[36] Impressão Digital. Disponível em: <http://impressaodigital126.com.br/?p=13528>. Acesso em: 26 maio 2015.

[37] Mataa, T. M.; Martinsa, A. A.; Caetano, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14*, 217. [CrossRef]

[38] Pereira, C. M. P.; Hobuss, C. B; Maciel, J.V; L.; Ferreira, R.; Del Pino, F. B.; Mesko, M. F.; Jacob-Lopes, E.; Neto, P. C. Biodiesel renovável derivado de microalgas: avanços e perspectivas tecnológicas. *Quimica Nova* **2012**, *10*, 2013. [CrossRef]

[39] Portal Solazyme. Disponível em: http://solazyme.com/blog/2014/08/12/the-magic-of-microalgae/>. Acesso em: 26 maio 2015.

[40] Renuka, N; Sood, A; Prasanna, R.; Ahluwalia, A. S. Influence of seasonal variation in water quality on the microalgal diversity of sewage wastewater. *South African Journal Botany* **2014**, *90*, 137. [CrossRef]

[41] Sadeghizadeh, A.; Farhad Dad, F.; Moghaddasi, L.; Rahimi, R. CO_2 capture from air by Chlorella vulgaris microalgae in an airlift photobioreactor. *Bioresource Technology* **2017**, *243*, 441. [CrossRef]

[42] Spolaore, P.; Joannis-Cassan, C.; Duran, E.; Isambert, A. Commercial applications of microalgae. *Jounal of Bioscience and Bioenineering*. **2006**, *101*, 87. [CrossRef]

[43] Zhao, L.; Zeng, G.; Gu, Y.; Tang, Z.; Wang, G.; Tang, T.; Shan, Y.; Sun, Y. Nature inspired fractal tree-like photobioreactor via 3D printing for CO_2 capture by microaglae. *Chemical Engineering Science* **2019**, *193*, 6. [CrossRef]

[44] Zhao, B.; Su, Y.; Zhang, Y.; Cui, G. Carbon dioxide fixation and biomass production from combustion flue gas using energy microalgae. *Energy* **2015**, *89*, 347. [CrossRef]

[45] Kumar, M; Mukherji, S; Chauhan, V.; Sarada, R.; Mudliar, S. Comparative life cycle assessment of microalgae-mediated CO_2 capture in open raceway pond and airlift photobioreactor system. *Clean Technologies and Environmental Policy* **2018**, *20*, 2357. [CrossRef]

[46] Vita, G. D.; Pilato, M.; Pecorino, B.; Brun, F.; D'Amico. M. A. Review of the Role of Vegetal Ecosystems in CO_2 Capture. *Sustainability* **2017**, *9*, 1840. [CrossRef]

[47] Moura, L. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

[48] Wang, Q.; Wu, Z.; Tay, H. H.; Chen, L.; Liu, Y.; Chang, J.; Zhong, Z.; Luo, J.; Borgna, A. High temperature adsorption of CO_2 on Mg–Al hydrotalcite: Effect of the charge compensating anions and the synthesis pH. *Catalysis Today* **2011**, *164*, 198. [CrossRef]

[49] Yong, Z.; Rodrigues, A. E. Adsorption of Carbon Dioxide onto Hydrotalcite-Like Compounds (HTICs) at High Temperature. *Industrial & Engineering. Chemistry Research* **2001**, *40*, 204. [CrossRef]

[50] Bhatt, G.; Subramanyam, S.; Chengala, M. D; Olivera, S.; Venkatesh, K. A. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO_2 capture: a review. *Journal of Cleaner Production* **2015**, *103*, 171. [CrossRef]

[51] Garcés-Polo, S. I.; Villarroel-Rocha, J.; Sapag, K.; Korili, S. A.; Gil, A. Adsorption of CO_2 on mixed oxides derived from hydrotalcites at several temperatures and high pressures. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *332*, 24. [CrossRef]

[52] Ramirez-Moreno, M. J.; Romero-Ibarra, I. C.; Hernandez-Perez, M. A.; Pfeiffer, H. CO_2 Adsorption at Elevated Pressure and Temperature on Mg-Al Layered Double Hydroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 8087. [CrossRef]

[53] Rossi, T. M.; Campos, J. C.; Souza, M. M. V. M. CO_2 capture by Mg–Al and Zn–Al hydrotalcite-like compounds. *Adsorption* **2016**, *22*, 151. [CrossRef]

[54] Wang, J.; Stevens, L. A.; Drage, T. C.; Wood, J. Preparation and CO_2 adsorption of amine modified Mg-Al LDH via exfoliation route. *Chemical Engineering Science* 2012, *68*, 424. [CrossRef]

[55] Yang, Y.; Yan, X.; Hu, X.; Feng, R.; Zhou, M.; Cui, W. Development of zeolitic imidazolate framework-67 functionalized Co-Al LDH for CO_2 adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2018**, *552,* 16. [CrossRef]

[56] Hutson,·N. D.; Attwood, B. C. High temperature adsorption of CO_2 on various hydrotalcite-like compounds. *Adsorption* **2008**, *14*, 781. [CrossRef]

[57] Beck, J. S.; Varluti, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T; Schimitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; Mccullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemistry Society* **1992**, *114*, 10834. [CrossRef]

[58] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Michael, E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C. Synthetic mesoporous crystalline material. **US Pat**. 5098684, (1992).

[59] Santos, T. C.; Roncon, C. M. Captura de CO_2 em Materiais Híbridos. *Revista Virtual Química* **2014**, *6,* 112. [CrossRef]

[60] Bhattacharjee, S.; Chen, C.; Ahn, W. S. Chromium terephthalate metal-organic framework MIL-101: synthesis, functionalization and applications for adsorption and catalysis. *RSC Advances*. **2014**, *4*, 52500. [CrossRef]

[61] Falabella, E.; Arroyo, P. A.; Barros, M. A.; De Miranda, Jussara L. The future of zeolites and MOF materials. In: Vincent Blay; Luis Francisco Bobadilla; Alejandro Cabrera. (Eds.). Zeolites and Metal-Organic Frameworks from Lab to Industry. 1ed., Amsterdan University Press: Amsterdan, 2018.

[62] Qui, S.; Zhu, G. Molecular for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 2891. [CrossRef]

[63] Wang, Q.; Bai, J.; Lu, Z.; Pan, Yi; You, X. Finely tuning MOFs towards high-performance post-combustion CO_2 capture materials. *Chemical Communications* **2016**, *52*, 443. [CrossRef]

[64] Andirova, D.; Cogswell, C. F.; Lei, Y.; Choi, S. Effect of the structural constituents of metal organic frameworks on carbon dioxide capture. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *219*, .276. [CrossRef]

[65] Zhang, Z.; Zhao,Y.; Gong, Q.; Lib, Z.; Li, J. MOFs for CO_2 capture and separation from flue gas mixtures: the effect of multifunctional sites on their adsorption capacity and selectivity. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 653. [CrossRef]

[66] YU, J.; Xie, L. H; Li, J. R.; Ma, Y.; Seminario J.M.; Balbuena, B. CO_2 Capture and Separations Using MOFS: Computational and Experimental Studies. *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 9674. [CrossRef]

[67] Norahim, N.; Yaisanga, P.; Faungnawaij, K.; Charinpanitkul, T.; Klaysom, C. Recent Membrane Developments for CO_2 Separation and capture. *Chemical Engineering & Technology* **2018**, *41*, 211. [CrossRef]

[68] Chue, K. T.; Kim, J. N.; Yoo, Y. J.; Cho, S. H.; Yang, R. T. Comparison of activated carbon and zeolite 13X for CO_2 recovery from flue gas by pressure swing adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995**, *34*, 591. [CrossRef]

[69] Albuquerque, D. W. S.; Costa, E. S; Miranda, J. L. ; Gonçalves, R. D.; Moura, L. C. Evaluation of the Behavior of Hydrotalcite Like-Materials for CO_2 Capture *Applied Mechanics and Materials* **2015**, *830*, 3. [Link]

[70] Global CCS Institute, 2018. Disponível em: <https://hub.globalccsinstitute.com/publications/accelerating-uptake-ccs-industrial-use-captured-carbon-dioxide/1-co2-reuse-technologies>.Acesso em: 15 novembro 2018.

[71] Castro; L. F.; *Dissertação de Mestrado,* Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

[72] Olaa, O.; Maroto-Valera, M. M., Mackintosh, S. Turning CO_2 into valuable chemicals. *Energy Procedia* **2013**, *37*, 6704 [CrossRef]

[73] Aresta, M. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock. 1a ed., Wiley-VCH: Amsterdan, 2010.

[74] Alper, E.; Orhan, Y. O. CO_2 utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum* **2017**, *3*, 109. [CrossRef]

[75] Food and Agriculture Organization of The United Nations - Rome, 2017. World fertilizer trends and outlook to 2020 - SUMMARY REPORT.

[76] Jarvis, S. M.; Samsatli, S. Technologies and infrastructures underpinning future CO_2 value chains: A comprehensive review and comparative analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *85*, 46. [CrossRef]

[77] Ferreira, H. B. P.; Vale, D. L.; Andrade, L. S.; Mota, C. J. A.; Miranda, J. L. Dimetilcarbonato: Uma Rota para a Conversão de CO_2. *Revista Virtual Química* **2013**, *5*, 188. [CrossRef]

[78] Ballivet-Tkatchenko, D. J.; dos Santos, H. Z.; Philippot, K.; Vasireddya, S. Carbon dioxide conversion to dimethylcarbonate: the effect of silica as support for SnO_2 and ZrO_2 catalysts, *Comptes Rendus Chimie* **2011**, *14,* 780. [CrossRef]

[79] Simandi, L. I.; *Studies in Surface Science and Catalysis,* Elsevier: Amsterdam, 1991.

[80] Kizlink, J.; Pastucha, I. Preparation of dimethyl carbonate from methanol and carbon-dioxide in the presence of Sn(IV) and Ti(IV) alkoxides and metal acetates, *Collection of Czechoslovak Chemical Communication* **1995**, *60*, 687. [CrossRef]

[81] Kizlink, J.; Pastucha, I. Preparation of dimethyl carbonate from methanol and carbon-dioxide in the presence of organotin compounds, *Collection of Czechoslovak Chemical Communication* **1994**, *59*, 2116. [CrossRef]

[82] Kizlink, J. Synthesis of dimethyl carbonate from carbon-dioxide and methanol in the presence of organotin compounds. *Collection of Czechoslovak Chemical Communication* **1993**, *58*, 1399. [CrossRef]

[83] Alper, E.; Orhan, O. Y. CO_2 utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum* **2017**, *3*, 109. [CrossRef]

[84] Stechel, E. B.; Miller, J. E. Re-energizing CO_2 to fuels with the sun: issues of efficiency, scale and economics. *Journal of CO_2 Utilization* **2013**, *1*, 28. [CrossRef]

[85] Götz, M.; Lefebvre, J.; Mörs, F.; McDaniel, A. K.; Graf F.; Bajohr, S.; Reimert, R.; Kolb, T. Renewable power-to-gas: a technological and

economic review. *Renewable Energy* **2016**, *85*, 1371. [CrossRef]

[86] Karelovic, A.; Ruiz, P. Improving the hydrogenation function of Pd/gamma-Al_2O_3 catalyst by Rh/gamma-Al_2O_3 addition in CO_2 methanation at low temperature. *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 2799. [CrossRef]

[87] Tada, S.; Shimizu, T.; Kameyama, H.; Haneda, T.; Kikuchi, R. Ni/CeO_2 catalysts with high CO2 methanation activity and highCH4 selectivity at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 5527. [CrossRef]

[88] Tada, S.; Ochieng, O. J.; Kikuchi, R.; Haneda, T.; Kameyama, H. Promotion of CO2 methanation activity and CH_4 selectivity at low temperatures over Ru/CeO_2/Al_2O_3 catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 10090. [CrossRef]

[89] Gaudillere, C.; Navarrete, L.; Serra, J. M. CO_2 hydrogenation on Ru/Ce based catalysts dispersed on highly ordered micro-channelled 3YSZ monoliths fabricated by freeze-casting. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 895. [CrossRef]

[90] Fukuhara, C.; Hayakawa, K.; Suzuki, Y.; Kawasaki, W.; Watanabe, R. A novel nickel-based structured catalyst for CO_2 methanation: a honeycomb-type Ni/CeO_2 catalyst to transform greenhouse gas into useful resource. *Applied Catalysis A, General* **2017**, *532*, 12. [CrossRef]

[91] Abate, S.; Barbera, K.; Giglio, E.; Deorsola, F.; Bensaid, S.; Perathoner, S. Synthesis, characterization, and activity pattern of Ni-Al hydrotalcite catalysts in CO_2 methanation. *Industrial & Engineering. Chemistry Research* **2016**, *55*, 8299. [CrossRef]

[92] Abdelaziz, O. Y.; Hosny, W. M.; Gadalla, M. A.; Ashour, F. H.; Ashour, I. A.; Hulteberg, C. P. Novel process technologies for conversion of carbon dioxide from industrial flue gas streams into methanol. *Journal of CO_2 Utilization* **2017**, *21,* 52 [CrossRef] [PubMed]

[93] Halder, A.; Kilianová, M.; Yang, B.; Tyo, E. C.; Seifert, S.; Prucek, R.; Panáček, A.; Suchomel, P.; Tomanec, O.; Gosztola, D. J.; Milde, D.; Wang, H. H.; Kvítek, L.; Zbořil, R.; Vajda, S. Highly efficient Cu-decorated iron oxide nanocatalyst for low pressure CO2 conversion. *Applied Catalysis. B, Environmental* **2018**, *225*, 128. [Link]

[94] Pérez-Fortes, M.; Schöneberger, J.C.; Boulamanti, A.; Tzimas, E. Methanol synthesis using captured CO2 as raw material: techno-economic and environmental assessment. *Applied Energy* **2016**, *161*, 718. [CrossRef]

[95] Kiss, A. A.; Pragt, J.J.; Vos, H.J.; Bargeman, G.; de Groot, M. T. Novel efficient process for methanol synthesis by CO2 hydrogenation. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *284*, 260. [CrossRef]

[96] Al-Fatesh, A.; Singh, S. K.; Kanade, G. S.; Atia, H.; Fakeeha, A. H.; Ibrahim, A. A.; El-Toni; A. M.; Nitin, K. Labhasetwar.Rh promoted and ZrO_2/A_2O_3 supported Ni/Co based catalysts: High activity for CO_2 reforming, steam-CO_2 reforming and oxy-CO_2 reforming of CH_4. *International Journal. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 12069. [CrossRef]

[97] Bradford, M. C. J.; Vannice M. A. CO_2 reforming of CH_4. *Catalysis. Reviews – Science and Engineering.* **1999**, *41*, 1. [CrossRef]

[98] Markets, M. Formic acid market by types (grades of 85 %, 94 %, 99 %, and others) by application (agriculture, leather & textile, rubber, chemical &pharmaceuticals, & others) & by geography - global trends, forecasts to 2019. Disponível em: <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/formic-acid-Market-69868960.html>. Acessado em: Junho de 2018.

[99] Farlow, M. W.; Adkins, H. *Journal of the American Chemical Society* **1935**, *57*, 2222. [CrossRef]

[100] Singh, A. K.; Singh, S.; Kumar, A. Hydrogen energy future with formic acid: a renewable chemical hydrogen storage system. *Catalysis Science Technology*. 2016, *6*, 12. [CrossRef]

[101] Maru, M. S.; Ram, S.; Ram S.Shukla, Khan, N. H. Ruthenium-hydrotalcite (Ru-HT) as an effective heterogeneous catalyst for the selective hydrogenation of CO2 to formic acid. *Molecular Catalysis* **2018**, *446,* 23. [CrossRef]

[102] Spinner, N. S.; Vega, J. A.; Mustain, W. E. Recent progress in the electrochemical conversion and utilization of CO_2. *Catalysis Science & Technology* **2012**, *2*, 19. [CrossRef]

[103] Jhong, H. R.; Ma, S.; Kenis, P. J. Electrochemical conversion of CO_2 to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2013**, *2*, 191. [CrossRef]

[104] Kumar, B.; Brian, J. P.; Atla, V.; Kumari, S.; Bertram, K. A.; White, R. T.; Spurgeon, J. M. New trends in the development of heterogeneous catalysts for electrochemical CO_2 reduction. *Catalysis Today* **2016**, *270*, 19. [CrossRef]

[105] Endrődi, B.; Bencsik, G.; Darvas, F.; Jones, R.; Rajeshwar, K.; Janáky, C. Continuous-flow electroreduction of carbon dioxide. *Progress in Energy and Combustion Science* **2017**, *62*, 133. [CrossRef]

[106] Shi, J.; Jiang, Y.; Jiang, Z.; Wang, X.; Wang, X.; Zhang, S.; Han, P.; Yang, C. Enzymatic conversion of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44,* 5981. [CrossRef]

[107] Marpani, F.; Pinelo, M.; Meyer, A. S. Enzymatic conversion of CO_2 to CH_3OH via reverse dehydrogenase cascade biocatalysis: Quantitative comparison of efficiencies of immobilized enzyme systems. *Biochemical Engineering Journal* **2017**, *127*, 217. [CrossRef]

[108] Lee, J.; Koo, K. K.; Luis, P.; Lee, M. Recent Progress and Novel Applications in Enzymatic Conversion of Carbon Dioxide. *Energies* **2017**, *10*, 473. [CrossRef]

[109] Zheng, Y.; Zhang, W.; Li, Y.; Chen, J.; Yu, B.; Wang, J.; Zhang, L.; Zhang, J. Energy related CO_2 conversion and utilization: Advanced materials/nanomaterials, reaction mechanisms and technologies. *Nano Energy* 2017, *40*, 512. [CrossRef]

[110] Godec, M.; Kuuskraa, V. A.; Dipietro, P. Opportunities for Using Anthropogenic CO2 for Enhanced Oil Recovery and and CO_2 Storage. *Energy & Fuels* 2013, *27,* 4183. [CrossRef]

[111] Cooney, G.; Littlefield, J.; Marriott, J.; Skone, T. J. Evaluating the climate benefits of CO2 enhanced oil recorvery using life cycle analysis. *Environmental science & technology* **2015**, *49*, 7491. [CrossRef]

[112] Azzolina, N. A.; Hamling, J. A.; Peck, W. D.; Gorecki, C. D.; Nakles, D. V. L.; Melzer, S. A Life Cycle Analysis of Incremental Oil Produced via CO_2 EOR. *Energy Procedia* **2017,** *114, 6588*. [CrossRef]

[113] Azzolina, N. A.; Peck, W. D.; Hamling, J. A.; Gorecki, C. D.; Ayash, S. C.; Doll, T. E.; Nakles, D. V.; Melzer, S. L. How green is my oil? A detailed look at greenhouse gas accounting for CO_2 -enhanced oil recovery (CO_2 -EOR) sites. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2016**, *51*, 369. [CrossRef]

[114] Maroño, M.; Torreiro, Y.; Cillero, D. O.; Sánchez, J. M. Experimental studies of CO2 capture by a hybrid catalyst/*adsorbent system applicable to IGCC processes. Applied Thermal Engineering* **2015***, 74*, 28. [CrossRef]

[115] Campanari, S; Gazzani, M. High Efficiency SOFC Power Cycles with Indirect Natural Gas Reforming and CO_2 Capture. *Journal of Fuel Cell Science And Technology* 2015, *12*, 21008. [CrossRef]

[116] He, F.; Li, F. Hydrogen production from methane and solar energy - Process evaluations and comparison studies. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014, *39*, 18092. [CrossRef]

[117] Alkhatib, I. I.; Garlisi, C.; Pagliaro, M.; Al-Ali, K.; Palmisano, G. Metal-organic frameworks for photocatalytic CO_2 reduction under visible radiation: A review of strategies and applications. *Catalysis Today* 2018. [CrossRef]

[118] Zhang, G.; Li, Y.; Zhang, N. Performance analysis of a novel low CO_2-emission solar hybrid combined cycle power system. *Energy* **2017**, *128*, 152. [CrossRef]

[119] Olajire, A. A. Synthesis chemistry of metal-organic frameworks for CO2 capture and conversion for sustainable energy future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *92*, 570. [CrossRef]

[120] Jarvis, S. M.; Samsatli, S. Technologies and infrastructures underpinning future CO_2 value chains: A comprehensive review and comparative analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *85*, 46. [CrossRef]

[121] Xu, X.; Kan, Y.; Zhao, L.; Cao, X. Chemical transformation of CO_2 during its capture by waste biomass derived biochars. *Environmental Pollution* **2016**, *213*, 533. [CrossRef]

[122] Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Quaranta, E. State of the art and perspectives in catalytic processes for CO_2 conversion into chemicals and fuels: The distinctive contribution of chemical catalysis and biotechnology. *Journal of Catalysis* **2016**, *343*, 2. [CrossRef]