



Hugo Alexandre Curado Gaspar

CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO₂

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Bioenergia

Orientadora: Professora Benilde Simões Mendes



Março de 2014



Hugo Alexandre Curado Gaspar

CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO₂

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Bioenergia

Orientadora: Professora Benilde Simões Mendes



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março de 2014

CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO₂

Copyright

Hugo Alexandre Curado Gaspar

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Resumo

A captura e armazenamento de dióxido de carbono (CO₂) conhecida pela sua sigla em inglês CCS (*Carbon Capture and Storage*) pode assumir um papel importante na diminuição das emissões de CO₂ para a atmosfera, uma vez que permite capturar, transportar e armazenar em o CO₂ emitido por fontes industriais. Cada uma destas fases do CCS é bastante intensiva em termos energéticos causando um aumento no custo da eletricidade produzida e uma diminuição da sua eficiência.

Esta dissertação de mestrado oferece um panorama global do estado de desenvolvimento desta tecnologia tanto no que concerne à produção de energia como no ramo da indústria detalhando os métodos de captura, transporte, armazenamento e custos associados.

Palavras-chave: CO₂, CCS, emissões, energia

Abstract

Carbon Dioxide (CO₂) capture and storage, known as its acronym in English CCS (Carbon Capture and Storage) can play an important role in reducing CO₂ emissions to the atmosphere once it allows to capture, transport and store the CO₂ emitted in industrial sources. Each stage of the CCS is very intensive in terms of energy causing an increase in the cost of electricity produced and a decrease of efficiency.

This dissertation provides an overview of the state of development of this technology both as regards the production of energy as in the branch of industry, detailing the methods of capture, transport, storage and associated costs.

Keywords: CO₂, CCS, emissions, energy

Siglas e abreviaturas

CO ₂ – Dióxido de Carbono	NZEC – <i>Near Zero Emissions Coal Initiative</i>
CCS – <i>Carbon Capture and Storage</i>	GCCSI – <i>Global CCS Institute</i>
CHN - China	GHG IA – <i>Greenhouse Gas Implementing Agreement</i>
CMU – <i>Carnegie Mellon University</i>	OSPAR – <i>Oslo and Paris Comission</i>
BBL – Barril	GEF – <i>Global Environment Facility</i>
EPRI – <i>Electric Power Research Institute</i>	kW – KiloWatt
GEE – Gases com Efeito de Estufa	kWh – KiloWatt hora
OECD – <i>Organization for Economic Co-operation and Development</i>	MW – MegaWatt
IEA – <i>International Energy Agency</i>	MWh – MegaWatt hora
IPCC – <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>	NETL – <i>National Energy Technology Laboratory</i>
ONU – Organização das Nações Unidas	NGCC – <i>Natural Gas Combined Cycle</i>
CDM – <i>Clean Development Mechanism</i>	GW – GigaWatt
NAMA – <i>Nationally Appropriate Mitigation Actions</i>	GWh – GigaWatt hora
LCD – <i>Low Carbon Development</i>	TW – TeraWatt
UNCLOS – <i>United Nations Convention on the Law Of the Sea</i>	TWh – TeraWatt hora
UNFCCC – <i>United Nations Framework Convention on Climate Changes</i>	WEO – <i>World Energy Outlook</i>
ppm – parte por milhão	IGCC – <i>Integrated Gasification Combined Cycle</i>
MIT – <i>Massachusetts Institute of Technology</i>	PIB – Produto Interno Bruto
GHG – <i>Greenhouse Gas</i>	Ton – Tonelada
	BP – <i>British Petroleum</i>
	USD – Dólares (<i>United States Dollars</i>)

I – Índice

1.	Introdução	1
2.	Contexto	3
2.1.	Estratégia para o desenvolvimento do CCS	7
2.2.	Aspetos legais e regulamentares	8
3.	A Energia e as Emissões de CO ₂	19
3.1.	Consumo energético mundial	19
3.1.1	Comparação de produção de energia na OCDE	20
3.1.2	Comparação de produção de energia em Portugal	21
3.1.3	Previsões de consumo energético	23
3.1.4	Emissões de CO ₂	24
3.2.	Fontes de CO ₂	27
3.3.	Propriedades do CO ₂ por fonte	28
4.	Captura de CO ₂	31
4.1.	Potencial CCS	31
4.2.	Métodos de captura de CO ₂	31
4.2.1.	Pré combustão	32
4.2.2.	Pós combustão	34
4.2.2.1.	Absorventes químicos	37
4.2.2.2.	Adsorventes	39
4.2.2.3.	Membranas seletivas	41
4.2.3.	Oxicombustão	42
4.3.	Obtenção do O ₂	45
4.4.	Processos industriais	45
5.	Transporte de CO ₂	47
6.	Armazenamento de CO ₂	51
6.1.	Armazenamento geológico	53
6.2.	Mineralização e aplicações de CO ₂ na indústria	55
6.2.1.	Carbonatação	56
6.2.2.	Aplicações de CO ₂ na indústria	57
6.3.	Armazenamento no oceano	58
6.3.1.	Abordagem básica	62

6.3.2.	Estado de desenvolvimento	62
6.3.3.	Comportamento do CO ₂ em diferentes estados.....	63
6.3.3.1.	Gás.....	63
6.3.3.2.	Líquido	64
6.3.3.3.	Sólido	64
6.3.3.4.	Hidrato.....	64
6.3.4.	Propriedades químicas do CO ₂	64
6.3.5.	Propriedades físicas do CO ₂	66
7.	Exemplos de projetos de armazenamento de CO ₂	69
7.1.	Projetos CCS em centrais de energia elétrica	74
7.2.	Projetos CCS excluindo centrais de energia elétrica	75
7.3.	Projetos comerciais em recuperação de petróleo	76
7.4.	Projetos CCS de menor escala.....	77
7.5.	Projetos anunciados.....	78
8.	Aplicação da tecnologia em Portugal.....	81
8.1.	Central termoelétrica de Sines.....	81
8.2.	Central termoelétrica do Pego - KTejo.....	84
8.3.	Projeto COMET	85
9.	Aplicações em centrais de energia elétrica.....	89
9.1.	Centrais termoelétricas a carvão	89
9.1.1.	Captura por solventes	93
9.1.2.	Captura por oxidação.....	93
9.2.	Centrais de ciclo combinado (IGCC – <i>Integrated Gasification Combined Cycle</i>).....	95
10.	Aplicações na indústria	97
10.1.	Refinarias.....	97
10.1.1.	Unidade de <i>cracking</i> catalítico - Fluid catalytic <i>cracking</i> (FCC) unit.....	97
10.1.2.	Aquecedores do processo	98
10.1.3.	<i>Utilities</i>	100
10.1.4.	Produção de hidrogénio	101
10.2.	Exploração de petróleo	102
11.	Custos associados.....	107
11.1.	Captura e compressão.....	107
11.1.1.	Custos da captura de CO ₂ por aminas em centrais de energia elétrica a carvão através de pós combustão	109

11.1.2.	Custos da captura de CO ₂ em centrais de ciclo combinado a gás natural através de pós combustão	112
11.1.3.	Custos da captura de CO ₂ por pré combustão em centrais de ciclo combinado com gasificação integrada.....	114
11.1.4.	Custos da captura de CO ₂ por oxidação em centrais a carvão	117
11.2.	Transporte	120
11.3.	Armazenamento.....	121
11.3.1.	Armazenamento geológico	121
11.3.2.	Armazenamento no oceano	122
11.3.3.	Armazenamento por carbonatação mineral	122
11.4.	Sistemas integrados	123
12.	Conclusões.....	127
13.	Anexos	129
13.1.	Anexo I – Seleção de disposições relevantes da UNCLOS	129
13.2.	Anexo II – Seleção de disposições relevantes da Convenção de Londres.....	134
13.3.	Anexo III – Seleção de disposições relevantes do Protocolo de Londres.....	136
13.4.	Anexo IV – Seleção de disposições relevantes da OSPAR	139
13.5.	Anexo V – Seleção de disposições relevantes da UNFCCC.....	144
13.6.	Anexo VI – Seleção de disposições relevantes do Protocolo de Quioto	146
14.	Referências bibliográficas	149

II - Índice de figuras

Figura 2.1 – Evolução da temperatura mundial (Alves, 2008)	3
Figura 2.2 – Consumo de energia Mundial (adaptado de IEA, 2012)	5
Figura 2.3 – Cenário para 2050 da contribuição de diferentes tecnologias para redução de emissões de CO ₂ para os níveis de 2003 (adaptado de IEA, 2007a)	6
Figura 2.4 – Desenvolvimento do CCS por região entre 2010 e 2050 (adaptado de IEA, 2009)...	8
Figura 2.5 – Membros da Convenção de Londres (IEA, 2007b)	10
Figura 2.6 – Membros da convenção OSPAR (IEA, 2007b)	11
Figura 3.1 – População mundial em 2007 e estimativa para 2030 (adaptado de Sardinha, 2010)	19
Figura 3.2 – Variação do consumo de energia primária entre 2008 e 2009 (BP, 2010)	20
Figura 3.3 – Produção de energia por fonte 2011 vs 2012 (adaptado de IEA, 2013)	20
Figura 3.4 – Comparação da produção de energia elétrica 2011 vs 2012 vs 2013 (IEA, 2013) ..	22
Figura 3.5 - Comparação da produção de energia elétrica por combustível Jan 2011 vs Jan 2012 vs Jan 2013 (adaptado de IEA, 2013)	22
Figura 3.6 – Previsões para a produção de energia (adaptado de BP, 2012)	23
Figura 3.7 – Fontes de emissões de CO ₂ e projetos CCS a decorrer (Bellona <i>website</i>).....	26
Figura 3.8 Emissões de CO ₂ por região (adaptado de IEA, 2012).....	26
Figura 3.9 - Emissões de CO ₂ por combustível (adaptado de IEA, 2012)	27
Figura 4.1 – Diagrama esquemático dos principais processos e sistemas de captura de CO ₂ (Alves, 2008).....	32
Figura 4.2- Diagrama sistema pré combustão (adaptado de Ferron e Hendriks, 2005).....	32
Figura 4.3 – Diagrama sistema pós combustão (adaptado de Feron e Hendriks, 2005)	35
Figura 4.4 – Processo de recuperação de CO ₂ utilizando absorção química (adaptado de CO ₂ CRC <i>website</i>)	38
Figura 4.5 – Processo de adsorção (adaptado de CO ₂ CRC <i>website</i>).....	39
Figura 4.6 – Exemplo de um zeólito (wikipedia <i>website</i>).....	40
Figura 4.7 – Princípio de funcionamento de um reator com membrana seletiva (adaptado de Metz <i>et al.</i> , 2005)	41
Figura 4.8 – Esquema do processo de oxidação (adaptado de Feron e Hendricks, 2005) .	43
Figura 4.9 – Esquema pormenorizado do processo de oxi- combustão com O ₂ /CO ₂ “reciclado” (adaptado de Vattenfall <i>website</i>).....	43
Figura 5.1 - Diagrama de estado do CO ₂ em função da pressão e da temperatura (Metz <i>et al.</i> , 2005)	47
Figura 5.2 – Transporte de CO ₂ por navio (swetcrudereports <i>website</i>)	48
Figura 5.3 – Sistema de transporte de CO ₂ por gasoduto (Princeton <i>website</i>)	49
Figura 6.1 - Características das rochas onde é possível de um ponto de vista técnico armazenar geologicamente o CO ₂ (adaptado de CO ₂ CRC <i>website</i>)	51
Figura 6.2 - Opções para o armazenamento geológico do CO ₂ (adaptado de CO ₂ CRC <i>website</i>)	52
Figura 6.3 – Variação da densidade do CO ₂ em função da profundidade a que é armazenado (adaptado de Metz <i>et al.</i> , 2005).....	54
Figura 6.4 – Locais propícios ao armazenamento geológico de CO ₂ (Alves, 2008).....	55

Figura 6.5 – Fluxo de materiais e passos do processo associado à carbonatação mineral ex-situ de rochas de silicato ou de resíduos industriais (adaptado de <i>Energy Research Centre of the Netherlands (ECN)</i>).....	56
Figura 6.6 - Balanço energético e de materiais de uma central com captura de CO ₂ (adaptado de Metz, <i>et al.</i> , 2005)	57
Figura 6.7 – Balaço energético e de material para um sistema industrial com captura de CO ₂ (adaptado de Metz <i>et al.</i> , 2005).....	58
Figura 6.8 – Simulação das alterações do ph dos oceanos devido às emissões de CO ₂ (adaptado de Brewer <i>et al.</i> , 1995).....	59
Figura 6.9 – Equilíbrio entre a divisão de CO ₂ entre os oceanos e a atmosfera (adaptado de Archer <i>et al.</i> , 1997).....	60
Figura 6.10 – Variação de pH nos anos 90 (adaptado de Key <i>et al.</i> , 2004).....	61
Figura 6.11 – Variação do carbono inorgânico dissolvido a 3000m de profundidade (Key <i>et al.</i> , 2004)	61
Figura 6.12 – Ilustração de algumas estratégias de armazenamento em oceano (adaptado de Metz <i>et al.</i> , 2005)	62
Figura 6.13 – Diagrama da composição do oceano a 15°C (adaptado de Baes, 1982).....	66
Figura 6.14 – Diagrama das diferentes fases do oceano (adaptado de Brewer <i>et al.</i> , 2004)	66
Figura 6.15 – Densidade do CO ₂ com a profundidade (adaptado de Brewer <i>et al.</i> , 2004).....	67
Figura 6.16 – CO ₂ líquido colocado a 3200m de profundidade (Metz <i>et al.</i> , 2005).....	67
Figura 7.1 – Localização Sleipner (Statoil <i>website</i>)	69
Figura 7.2 – Extração de gás em Sleiper (Statoil <i>website</i>).....	70
Figura 7.3 - Esquema de extração de petróleo nos campos de Weyburn e Midale (adaptado de PTRC <i>website</i>).....	71
Figura 7.4 – Central de produção e gás natural In Salah (In Salah project <i>website</i>).....	71
Figura 7.5 – Localização da central In Salah (In Salah project <i>website</i>)	72
Figura 7.6 – Esquema da injeção de CO ₂ em In Salah (adaptado de In Salah project <i>website</i>) ..	72
Figura 7.7 – Métodos de monitorização sísmica (adaptado de IEA-GHG R&DProgramme).....	73
Figura 7.8 – Mapa com todos os projetos CCS (MIT <i>website</i>).....	73
Figura 8.1 – Principais fontes de CO ₂ (adaptado de Boavida, 2013).....	81
Figura 8.2 – Visualização do cenário de transporte (LNEG <i>website</i>).....	85
Figura 8.3 – Identificação das zonas <i>onshore</i> adequadas para armazenamento de CO ₂ em Portugal (Boavida e Carneiro, 2013)	86
Figura 8.4 - Identificação das zonas <i>offshore</i> adequadas para armazenamento de CO ₂ em Portugal (Boavida e Carneiro, 2013)	86
Figura 9.1 - Diagrama do Processo de Produção de Energia Elétrica a Partir de uma Central a Carvão (adaptado de IEAv <i>website</i>).	90
Figura 9.2 - Fluxograma Simplificado do Processo de Produção de Energia Elétrica a Partir de Carvão (adaptado de Tejo Energia <i>website</i>)	91
Figura 9.3 - Potências Máximas e Mínimas das Centrais Termoeléctricas Existentes (adaptado de DTI <i>website</i>).....	92
Figura 9.4 – Fluxograma para uma central a carvão pulverizado com captura de CO ₂ com solventes (adaptado de Bohm, 2006)	93

Figura 9.5 – Fluxograma para uma central a carvão pulverizado com captura de CO ₂ com oxidação (adaptado de Bohm, 2006).....	94
Figura 9.6 – Fluxograma para uma central IGCC (adaptado de Bohm, 2006).....	95
Figura 10.1 – Vista isométrica da refinaria de Grangemouth (adaptado de Allam <i>et al.</i> , 2005)	100
Figura 10.2 – Influência da temperatura e pressão na densidade do CO ₂ (adaptado de Bachu, 2008)	103
Figura 10.3 – Extração de petróleo com injeção de CO ₂ (adaptado de Carter, 2011)	104
Figura 10.4 – Zonas miscíveis e não miscíveis em função da pressão do CO ₂ (adaptado de Shelton e Yarborough, 1977)	104
Figura 10.5 – Diagrama do processo de estimulação cíclica para a recuperação de petróleo com injeção de CO ₂ (adaptado de Whittaker <i>et al.</i> , 2013).....	105
Figura 11.1 – Impacte da inserção de captura de CO ₂ em centrais a carvão (adaptado de IEA, 2011)	111
Figura 11.2 - Impacte da inserção de captura de CO ₂ em centrais de ciclo combinado a gás natural (adaptado de IEA, 2011)	114
Figura 11.3 – Impacte da inserção de captura de CO ₂ em centrais de ciclo combinado com gasificação integrada (IEA,2011)	116
Figura 11.4 - Impacte da inserção de captura de CO ₂ em centrais a carvão (IEA,2011)	119
Figura 11.5 – Custos de transporte de CO ₂ por gasoduto (adaptado de Metz <i>et al.</i> , 2005).....	121
Figura 11.6 – CO ₂ capturado e emitido em centrais de energia elétrica com e sem CCS (adaptado de Metz <i>et al.</i> , 2005).....	123

III - Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Resumo de questões e falhas nos quadros legais internacionais relacionados com o armazenamento de CO ₂ (adaptado de Hendriks <i>et al.</i> , 2005)	11
Tabela 3.1 – Produção de energia elétrica em Portugal (adaptado de IEA, 2013)	21
Tabela 3.1 - Perfil das emissões a nível mundial de CO ₂ no ano de 2000 das fontes que emitem mais de 0,1 Mton CO ₂ por ano (adaptado de IEA GHG, 2002a).....	25
Tabela 3.3 – Propriedades dos gases de indústrias onde se poderá efetuar a captura de CO ₂ (adaptado de Campbell <i>et al.</i> , 2000; Gielen and Moriguchi, 2003; Wheeler, 1998; IEA GHG, 1999; IEA GHG, 2002b).....	28
Tabela 3.4 – Propriedades dos gases em indústrias onde já é efetuada a captura de CO ₂ (adaptado de Chauvel e Lefebvre, 1989; Maddox e Morgan, 1998; IEA GHG, 2002b).....	30
Tabela 4.1 – Evolução expectável dos sistemas de captura de CO ₂ por pós combustão (adaptado de Ferron, 2005)	36
Tabela 4.2 - Métodos de captura do CO ₂ por pós-combustão (adaptado de Lecomte, Broutin e Lebas, 2010 e Metz <i>et al.</i> , 2005)	37
Tabela 4.3 – Métodos de obtenção do O ₂ (adaptado de Sardinha, 2010).....	45
Tabela 6.1 – Quantidade adicional de CO ₂ colocado no oceano após o equilíbrio atmosfera-oceano para diferentes concentrações de estabilização (adaptado de Kheshgi <i>et al.</i> , 2005; Kheshgi, 2004c)	60
Tabela 7.1 – Projetos de grande escala em centrais de energia elétrica (adaptado de MIT <i>website</i>)	74
Tabela 7.1 – Projetos de grande escala em centrais de energia elétrica (adaptado de MIT <i>website</i>), Continuação.....	75
Tabela 7.2 - Projetos de grande escala em indústrias com excluindo centrais de energia elétrica (adaptado de MIT <i>website</i>)	75
Tabela 7.2 - Projetos de grande escala em indústrias com excluindo centrais de energia elétrica (adaptado de MIT <i>website</i>), Continuação.....	76
Tabela 7.3 – Projetos de grande escala em indústria de recuperação de petróleo (adaptado de MIT <i>website</i>).....	77
Tabela 7.4 – Projetos de menor escala (adaptado de MIT <i>website</i>).....	77
Tabela 7.4 – Projetos de menor escala (adaptado de MIT <i>website</i>), Continuação.....	78
Tabela 7.5 – Lista de projetos anunciados (adaptado de MIT <i>website</i>).....	79
Tabela 8.1 – Caracterização das centrais Termoelétricas (adaptado de wikienergia, REN <i>website</i> e EDP <i>website</i>).....	82
Tabela 8.2 – Licenças de emissão atribuídas no CELE, Por central Termoelétrica (ERSE <i>website</i>)	83
Tabela 8.3 – Potencial de armazenamento na costa Portuguesa (adaptado de Boavida e Carneiro, 2013).....	87
Tabela 10.1 – Panorama das principais fontes de CO ₂ num complexo de uma refinaria (adaptado de Straelen <i>et al.</i> , 2009).....	97
Tabela 10.2 - Consumo e geração de resíduos da pós combustão de unidades de <i>cracking</i> catalítico com oxcombustão da mesma unidade (adaptado de de Mello <i>et al.</i> , 2008).....	98

Tabela 10.3 – Aumento dos requisitos em <i>utilities</i> e produção de resíduos com a reconversão para captura de CO ₂ em caldeiras e aquecedores na refinaria de Grangemouth (adaptado de Hurst e Walker, 2005)	99
Tabela 10.4 – Requisitos de <i>utilities</i> e produção de resíduos para a adição de CCS por oxcombustão na refinaria de Grangemouth (adaptado de Hurst e Walker, 2005)	99
Tabela 11.1 – Sumário de custos de captura de CO ₂ em novas centrais de energia elétrica (adaptado de Metz <i>et al.</i> , 2005).....	108
Tabela 11.2 – Captura através de aminas em centrais de energia elétrica a carvão (adaptado de IEA, 2011)	110
Tabela 11.3 – Captura por pós combustão - Influência do combustível e do tipo de central nos países da OECD (adaptado de IEA, 2011).....	112
Tabela 11.4 – Captura por pós combustão em centrais de ciclo combinado a gás natural (adaptado de IEA, 2011).....	113
Tabela 11.5 – Captura por pré combustão em centrais de ciclo combinado com gasificação integrada (adaptado de IEA, 2011)	115
Tabela 11.6 – Influência do combustível em pré combustão (adaptado de IEA, 2011)	117
Tabela 11.7 – Captura de CO ₂ em centrais a carvão por oxcombustão (adaptado de IEA,2011)	118
Tabela 11.8 – Influência do combustível em oxcombustão (adaptado de IEA, 2011)	120
Tabela 11.9 – Custos estimados para o armazenamento de CO ₂ (adaptado de Metz <i>et al.</i> , 2005)	123
Tabela 11.10 – Gama de custos para captura, transporte e armazenamento geológico de CO ₂ baseado nas tecnologias correntes para as centrais de energia elétrica (adaptado de Metz <i>et al.</i> , 2005).....	124
Tabela 11.11 - Gama de custos para captura, transporte e armazenamento geológico de CO ₂ baseado nas tecnologias correntes para as centrais de produção de hidrogénio (adaptado de Metz <i>et al.</i> , 2005)	125
Tabela 12.1 – Custo e desempenho médio de instalações com CCS (adaptado de IEA, 2011)	128

1. Introdução

A captura e armazenamento de CO₂ é uma família de tecnologias e técnicas que permitem a captura do gás proveniente da combustão ou de processos industriais, o transporte através de navios ou condutas e o seu armazenamento no solo, em campos de gás e petróleo esgotados ou formações salinas.

Esta dissertação de mestrado tem como objetivo efetuar uma análise do estado atual da tecnologia de captura e armazenamento de CO₂, dissertando sobre os variados temas envolventes em relação a esta tecnologia, tendo em vista o estudo das tecnologias de captura que poderão eventualmente ser implementadas bem como os custos associados à tecnologia.

No capítulo 2 é dado um panorama geral da tecnologia bem como um enquadramento legal associado à tecnologia de CCS.

O capítulo 3 incide sobre o consumo energético mundial e é feita a descrição do panorama energético mundial e português, onde são descritas a evolução da procura da energia e as emissões de CO₂ daí decorrentes.

O Capítulo 4, 5 e 6 aborda todos os aspetos relacionados com a tecnologia de captura, transporte e armazenamento de CO₂ incidindo mais detalhadamente sobre o potencial da tecnologia, os métodos de captura, transporte e armazenamento respetivamente.

Os capítulos 7, 8, 9 e 10 apresentam o panorama no que à aplicação desta tecnologia diz respeito apresentando vários exemplos de projetos nacionais e internacionais.

O Capítulo 11 aborda os custos associados à aplicação desta tecnologia.

No Capítulo 12 é feita a análise dos dados apresentados e algumas das conclusões.

2. Contexto

A captura e armazenamento de dióxido de carbono - CO₂ (conhecida pela sua sigla em inglês CCS - *carbon capture and storage*) pode assumir um papel importante na diminuição das emissões de CO₂ para a atmosfera, uma vez que permite capturar, transportar e armazenar em formações geológicas adequadas o CO₂ emitido por fontes industriais (Alves, 2008).

Um dos grupos de trabalho (*Working Group I - WG1*) do Painel Intergovernamental para as Mudanças Climáticas (IPCC) indica que a atual tendência para o Aquecimento Global é resultado das atividades antropogênicas (Metz *et al.*, 2007), e resulta, maioritariamente da queima de combustíveis fósseis que conduzem à emissão de gases como o dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), óxidos de azoto (NO_x), metano (CH₄) e compostos orgânicos voláteis, representando o CO₂ a maior fatia, e sendo por isso o principal gás responsável pela atual situação (Le Treut *et al.*, 2007). A Figura 2.1 (Alves, 2008) ilustra a evolução da temperatura segundo dados do IPCC (Metz *et al.*, 2005).

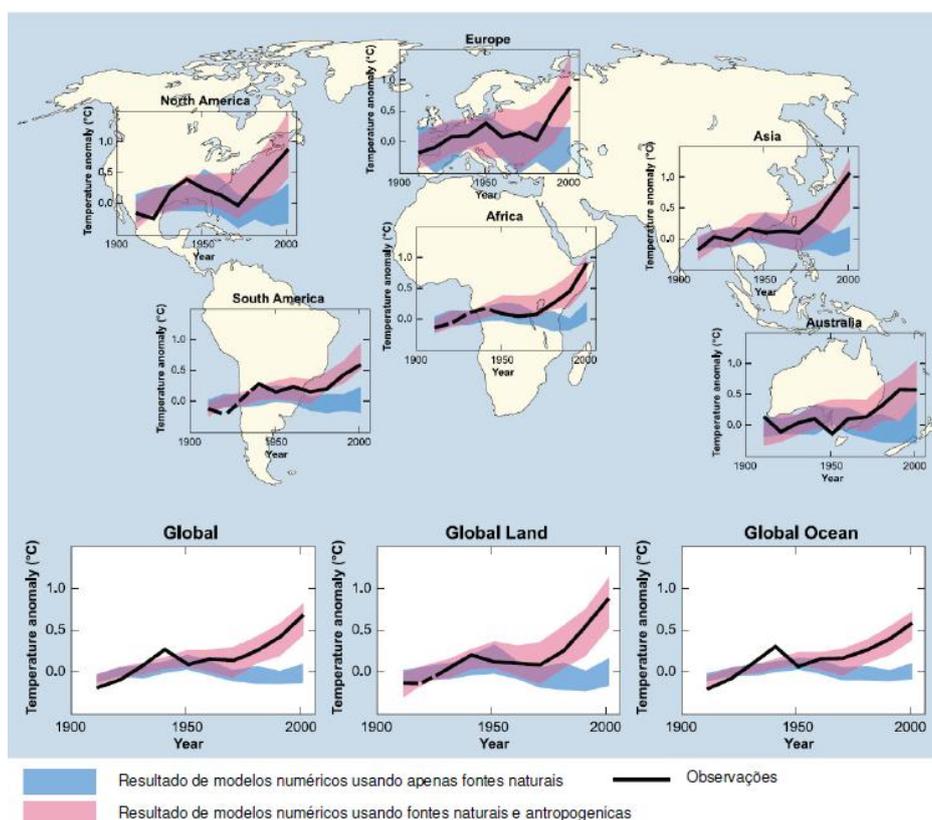


Figura 2.1 – Evolução da temperatura mundial (Alves, 2008)

Apesar do cenário alertado pelo IPCC apontar para um panorama muito problemático, a situação real pode ser ainda mais gravosa (Hansen *et al.*, 2007). Por exemplo, o relatório do WG1 do IPCC aponta uma subida do nível do mar de cerca de 40 cm neste século, contudo, essa subida poderá para o mesmo período atingir alguns metros (Hansen *et al.*, 2007).

A magnitude e o custo dos problemas resultantes da amplificação do efeito estufa natural da atmosfera, que origina as alterações climáticas e todas as consequências associadas, foram estimados no relatório conhecido como “Relatório Stern” (Stern, 2006).

Com base em modelos económicos foi analisado o custo do aquecimento global, e apontadas as Alterações Climáticas como “a maior e mais abrangente falha de mercado jamais vista”. Se os países nada fizerem e continuarem o mesmo caminho, o Produto Interno Bruto mundial (PIB) poderá ser afetado de 5 a 20 % (Stern, 2006), o que à escala global representa uma quantia de 7 triliões de dólares. A ordem de grandeza dos prejuízos a enfrentar mantendo o “*Business-as-usual*” só será comparável aos custos enfrentados com as Guerras Mundiais (Stern, 2006). Para alterar a situação atual, e em 2050 serem atingidos níveis aceitáveis de emissões de gases de efeito estufa, o investimento de 1% do PIB mundial durante os próximos anos, seria suficiente (Stern, 2006).

As causas das alterações climáticas estão identificadas, as consequências são também cada vez mais visíveis as soluções são desenvolvidas todos os dias. Assumir e enfrentar desde já o problema e reduzir a intensidade de carbono da economia é crucial. Reduzir as emissões de CO₂ associadas às atividades humanas representará em termos meramente económicos, um ganho líquido superior a 2,5 mil milhões de dólares (Stern, 2006). O caminho para resolver este problema implica a coordenação de um vasto portfólio de tecnologias assim como o desenvolvimento de novas formas de produção e armazenamento de energia que não impliquem a emissão de gases de efeito estufa (Alves, 2008).

É altamente improvável que qualquer uma das tecnologias hoje conhecidas se desenvolva o suficiente, de forma a por si só, fazer frente às necessidades de redução das emissões, dado o vasto leque de atividades consumidoras de energia e o facto de que todas as tecnologias apresentam constrangimentos específicos. A redução efetiva das emissões atmosféricas apenas aparenta ser possível com o incremento de todas as tecnologias disponíveis, aumento da eficiência no consumo da energia produzida, aumento do uso de tecnologias renováveis, produção de energia nuclear, evolução das atuais centrais de carvão para centrais com tecnologia avançada, Sequestro e Armazenamento de CO₂ de forma considerada definitiva (Specker, 2007).

A importância da energia na economia moderna é indiscutível bem como indispensável, assim como a crescente preocupação das nações em rever o paradigma energético em que vivem, assente maioritariamente, e desde há décadas, nos combustíveis fósseis, carvão, petróleo e gás natural (Figura 2.2, IEA, 2012).

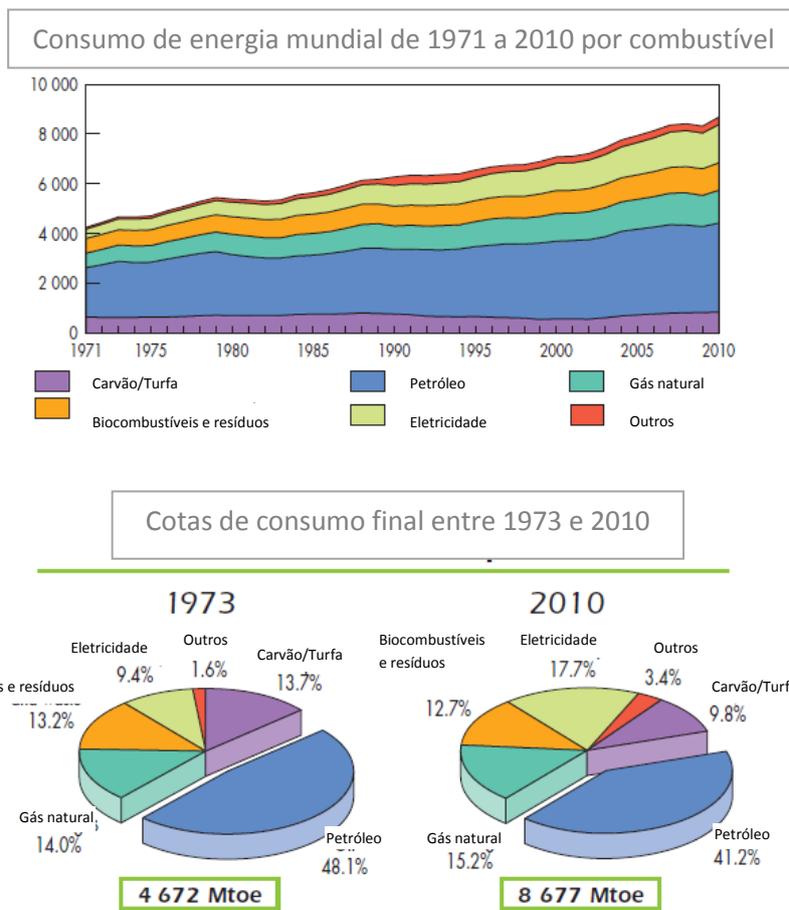


Figura 2.2 – Consumo de energia Mundial (adaptado de IEA, 2012)

Apesar das vantagens inerentes à utilização destes combustíveis, que lhes têm permitido o domínio como fontes de energia primária na maioria das economias desenvolvidas, é cada vez mais reconhecido, e aceite, que algumas das suas desvantagens põem em causa a continuação da sua utilização maciça, entre elas (IEA, 2007a):

- Fontes não renováveis com fornecimento limitado;
- Emissões de gases de efeito de estufa (GEE) e as respetivas alterações climáticas;
- Dependência estratégica e enorme afetação de recursos financeiros dos países importadores face aos produtores;

Hoje em dia, os combustíveis fósseis providenciam cerca de 80% das necessidades globais de energia não se prevendo uma redução significativa nesta percentagem nas próximas décadas. Como consequência desta utilização de combustíveis fósseis, as emissões de CO₂ relacionadas com produção de energia irão aumentar cerca de 55% entre 2004 e 2030 (IEA, 2007a).

É cada vez mais claro e aceite que esta forma de desenvolvimento não é sustentável apresentando-se a Captura e Armazenamento de CO₂ como uma tecnologia vital para uma redução significativa das emissões do gás para a atmosfera. Num cenário da estabilização das emissões de CO₂ para a atmosfera (Figura 2.3; IEA, 2007a), a sua captura em centrais de Produção de energia elétrica ou indústrias petrolíferas poderá corresponder a 20% de redução de emissões de CO₂ em 2050 (IEA, 2007a).

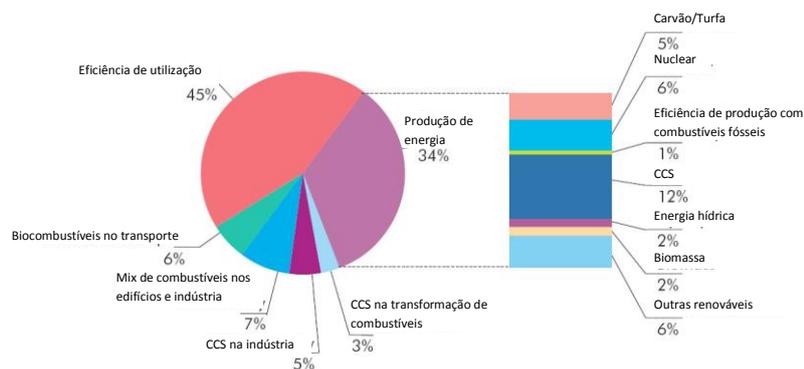


Figura 2.3 – Cenário para 2050 da contribuição de diferentes tecnologias para redução de emissões de CO₂ para os níveis de 2003 (adaptado de IEA, 2007a)

Em 2010, um conjunto de eventos levou ao abrandamento do desenvolvimento da tecnologia CCS, houve uma maior preocupação com questões políticas e económicas devido a questões envolvendo alterações de regimes, défices orçamentais e outras questões relacionadas com a economia ficando as questões relacionadas com alterações climáticas e ambiente colocadas em segundo plano (*CO₂ Capture Project*, 2011).

Alguns dos projetos que tinham como objetivo demonstrar a viabilidade do CCS a uma escala industrial sofreram alguns contratempos ficando algumas demonstrações agendadas nos Estados Unidos, Reino Unido e Alemanha arquivadas e outros projetos que se encontram paralisados mesmo existindo fundos destinados aos mesmos. No entanto, alguns projetos de larga escala foram mesmo avante encontrando-se no final de 2011 oito projetos em operação e seis em construção, projetos estes, que terão um papel vital na demonstração da viabilidade do CCS à escala industrial (*CO₂ Capture Project*, 2011).

Há ainda uma necessidade urgente de uma liderança pró-ativa, tanto na regulação e nos meios políticos, de forma a criar o estímulo a novos investimentos em negócios de CCS. Existe o risco de que a falta de direção reduza ainda mais a confiança, mesmo em projetos já planeados.

Apesar dos contratempos, têm havido alguns desenvolvimentos que pressagiam um futuro promissor para a tecnologia. As alterações políticas e avanços do quadro regulamentar da CCS no Canadá e Austrália durante o ano de 2011 permitiram o desenvolvimento da tecnologia nestes países (*CO₂ Capture Project*, 2011). Adicionalmente, a injeção de CO₂ começou a ser utilizada nos Estados Unidos. Mais significativamente, no final de 2011, a "Conferência das Partes" (COP17) da ONU, realizada em Durban, África do Sul, significou um grande avanço para o CCS. Longas negociações, finalmente abriram o caminho para a o CCS ser considerado como uma tecnologia de mitigação de gases de efeito estufa no âmbito do Mecanismo do desenvolvimento limpo. Este foi um passo importante para o desenvolvimento do CCS, particularmente em países em rápido processo de industrialização (*CO₂ Capture Project*, 2011). As projeções a curto, médio e longo prazo para a procura global de energia, apontam, ainda, para que os combustíveis fósseis continuem a ser utilizados em quantidades incompatíveis com os níveis necessários para a estabilização das concentrações dos gases com efeito de estufa a níveis seguros na atmosfera (*CO₂ Capture Project*, 2011).

Todas as tecnologias relacionadas com a cadeia de CCS têm vindo a ser utilizadas em várias indústrias em escalas relativamente pequenas. Estas tecnologias têm vindo a ser utilizadas num pequeno número de indústrias não existindo ainda aplicações desta tecnologia em indústrias de produção de eletricidade de grande envergadura (*CO₂ Capture Project*, 2011).

2.1. Estratégia para o desenvolvimento do CCS

CCS é uma tecnologia de mitigação das emissões de GEE cujo desenvolvimento é dependente de um quadro político favorável. Dado o elevado contributo que a tecnologia CCS pode ter na mitigação dos riscos das alterações climáticas, a qualidade das políticas é de extrema importância. A IEA está envolvida na análise e desenvolvimento de opções que os responsáveis pela formulação de políticas podem ter para promover e desenvolver o CCS de forma segura e responsável e para a superação de barreiras à sua implementação. Este trabalho inclui a política específica do CCS e desenvolvimento de uma política global para o clima (IEA, 2007b). O guia para o CCS da IEA é um documento chave para o desenvolvimento do CCS e será uma ferramenta de extrema importância para o desenvolvimento da tecnologia a nível técnico e legislativo (IEA, 2007b). As atividades chave da agência incluem:

- Monitorizar o progresso e aconselhar os governantes do papel do CCS no âmbito da mitigação das alterações climáticas incluindo mecanismos de incentivos, esquemas de financiamento e problemas de aceitação pública;
- Desenvolver as vias estratégicas para integração efetiva do CCS nos sistemas industriais. As preocupações políticas que são o foco da análise da agência incluem o uso do CCS em conjunto com a bioenergia, CCS na recuperação de petróleo, CCS na produção de energia elétrica e em sectores industriais.
- Análise de vários mecanismos da UNFCCC que poderão ser utilizados no CCS (CDM, NAMA, LCD e outros Mecanismos tecnológicos) nos quadros climáticos após 2012.

O desenvolvimento de quadros políticos para CCS requer uma abordagem global. Verificou-se exatamente a mesma situação com a definição das metas climáticas necessárias políticas no âmbito da *United Nations Framework Convention on Climate Changes* (UNFCCC). A IEA tem contribuído para as negociações climáticas globais, fornecendo conselhos de especialistas sobre o papel da CCS, por exemplo no que diz respeito a inclusão de CCS no *Clean Development Mechanism* (CDM) (IEA, 2007b).

A IEA está também envolvida em outras atividades na área do CCS como o diálogo entre o G-8 para a inserção de energias com baixas emissões de carbono incluindo o CCS. Desde 2010 o processo ministerial para a energia limpa tem feito progressos na evolução do CCS dentro do seu grupo de ação para a captura, uso e armazenamento de CO₂ (IEA, 2007b).

A IEA estima que o amplo desenvolvimento das tecnologias com baixas emissões de carbono possam reduzir as emissões previstas para 2050 para metade dos níveis verificados em 2005 e que a tecnologia CCS pode contribuir com cerca de um quinto destas reduções com uma tecnologia de menor custo. Para chegar a estes níveis será necessário que cerca de 100 projetos de CCS sejam implementados até 2020 e mais de 3000 projetos até 2050 (Figura 2.4; IEA, 2009).

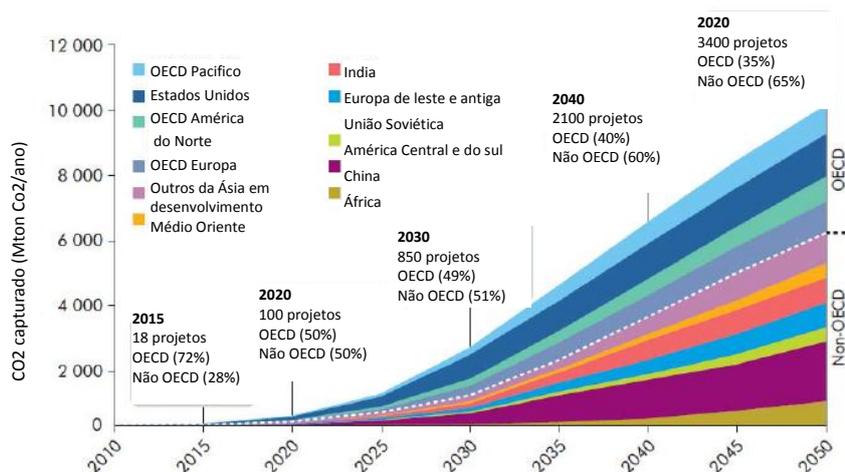


Figura 2.4 – Desenvolvimento do CCS por região entre 2010 e 2050 (adaptado de IEA, 2009)

2.2. Aspectos legais e regulamentares

O desenvolvimento de um sistema de regulação eficaz é um primeiro passo para o desenvolvimento da indústria do CCS e para garantir a confiança da comunidade em atividades de armazenamento de CO₂. Os projetos devem estar sujeitos a um escrutínio baseado no risco relativo para o meio ambiente e a comunidade. A entidade reguladora deve ter o poder para direcionar certas ações, e assegurar, de forma eficaz a avaliação, monitorização e mitigação de riscos (IEA, 2007b).

Devido ao rápido desenvolvimento das atividades de armazenamento de CO₂, deve existir uma comunicação regular entre programas de investigação técnica e reguladores no desenvolvimento e na revisão de um quadro legal e regulamentar para o armazenamento de CO₂ - um bom exemplo relaciona-se com avaliação do local, onde os investigadores estão a desenvolver novas formas de identificar os locais de armazenamento de CO₂ prevendo vias de armazenamento de CO₂. É sabido que os projetos de grande envergadura com armazenamento em diversos ambientes geológicos são necessários para fornecer uma base técnica para a regulamentação. Alguns países tomaram a iniciativa na elaboração dos regulamentos de armazenamento de CO₂ quebrando o ciclo de projeto em estágios distintos, identificando questões jurídicas e regulamentares especificações associados esses estágios (IEA, 2007b).

O desenvolvimento de tecnologias seguras e eficientes de CCS levanta muitas questões ao nível legal e regulamentar. A IEA defende que as questões regulamentares e legais devem ser transversais a países membros e não membros devendo todos partilhar informação e experiência relacionadas com aspectos regulamentares para que seja acordada uma base de entendimento (IEA, 2007b).

A IEA criou uma rede internacional para a regulamentação do CCS que proporciona aos legisladores, políticos e todas as outras partes interessadas uma plataforma de discussão com os diferentes desenvolvimentos e inovações na regulamentação do CCS através de reuniões presenciais anuais, seminários na web trimestrais e reuniões ah-hoc em assuntos regulamentares de CCS. A cada seis meses a IEA também produz uma revisão regulamentar

com todas as atualizações e contributos dados por governos nacionais e regionais bem como organizações relacionadas com CCS (IEA, 2007b).

Uma análise recente da IEA aos aspetos regulamentares e legais do CCS culminou num modelo para a regulação da captura e armazenamento do carbono e no Protocolo de Londres: opções para permissão de transferência transfronteiriça de carbono. O Quadro modelo propõe princípios para lidar com 29 questões regulatórias-chave, com base no trabalho de pioneiros como Austrália, Europa e Estados Unidos. O Protocolo de Londres descreve as opções que possam estar disponíveis para as partes contratantes ao abrigo da lei internacional para ultrapassar barreiras para o desenvolvimento do CCS atualmente apresentado pelo artigo 6.º do Protocolo de Londres, que tem sido interpretado como uma proibição para o transporte transfronteiriço de CO₂ para armazenamento no fundo do mar (IEA, 2007b).

O quadro da Convenção de Londres inclui a Convenção de Londres em si bem como o seu protocolo conhecido como Protocolo de Londres. A Convenção de Londres é uma das mais antigas convenções globais para proteger o ambiente marinho das atividades humanas, está em vigor desde 1975 e tem 80 partes contratantes. A importância da Convenção de Londres para armazenamento de CO₂ é limitada mas importante - só se aplica ao armazenamento transportado a partir de aeronaves e embarcações e plataformas em coluna de água. Consequentemente, não se aplica ao armazenamento no fundo do mar ou no seu subsolo ou a partir de condutas terrestres (IEA, 2007b). Em contraste, o Protocolo de Londres, que foi desenvolvido em 1990 com o objetivo de modernizar e, eventualmente substituir a Convenção de Londres, é muito mais relevante para o Armazenamento de CO₂. O Protocolo entrou em vigor em Março de 2006. As resoluções principais da Convenção de Londres são apresentadas no Anexo II (IEA, 2007b).

O Protocolo de Londres foi corrigido para permitir o transporte transfronteiriço de CO₂ para armazenamento no fundo do mar, no entanto, a correção tem de ser ratificada por dois terços das partes intervenientes o que não se prevê que possa acontecer. Este protocolo realça as opções que possam estar disponíveis para todas as partes ao abrigo das leis internacionais para enfrentar as barreiras impostas pelo artigo 6.º enquanto se aguarda a entrada em vigor da alteração ao protocolo (IEA, 2007b).

O objetivo do Protocolo de Londres é proteger e preservar a vida e ambiente marítimo de fontes poluentes e tomar medidas efetivas para prevenir a poluição causada por descargas ou incineração de lixos e outras matérias no mar. O Protocolo adota uma abordagem mais extensiva e rígida acerca dos despejos no mar do que a Convenção de Londres (Figura 2.5; IEA 2007b).

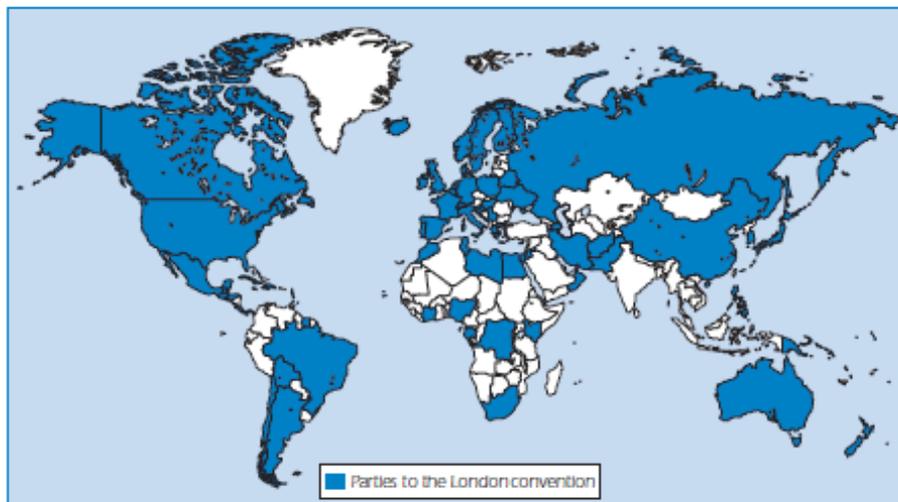


Figura 2.5 – Membros da Convenção de Londres (IEA, 2007b)

O Protocolo não inclui as descargas por gasodutos terrestres, descargas operacionais de recipientes ou plataformas *offshore*. O Protocolo também contém uma abordagem preventiva mais rígida uma vez que requer que os membros apliquem medidas em vez de servir de guia para essas mesmas medidas como acontece na Convenção de Londres. O CO₂ enquadra-se no raio de ação do acordo uma vez que o Protocolo é aplicado para a introdução em ambiente marinho de lixos e outras matérias. As resoluções principais do Protocolo de Londres são apresentadas no Anexo III (IEA, 2007b).

A Convenção OSPAR foi estabelecida em 1992 por 15 estados do norte da Europa e pela Comunidade Europeia e é considerado o mais abrangente e rigoroso quadro jurídico que rege o ambiente marinho (IEA, 2007b). Em 2002, a Comissão da OSPAR decidiu estabelecer uma posição em que se decide se o armazenamento de CO₂ no mar é compatível com a convenção OSPAR e encomendou um estudo a um grupo de juristas e linguistas da convenção OSPAR. O relatório final foi aceite, aprovado e foi autorizada a sua publicação pela comissão OSPAR em 2004. De acordo com este relatório, que é apenas uma opinião inicial e podem estar sujeitos a posterior modificação, a Convenção OSPAR já proporciona um quadro complexo, permitindo ou proibindo certas atividades, dependendo da fonte do material (baseado em terra, em recipientes ou provenientes de atividades *offshore*) e a natureza do depósito (científico, experimental, para extração de petróleo ou produção de gás ou mesmo com a finalidade de mitigar as alterações climáticas). As principais características do regime são (IEA, 2007b):

- Fontes terrestres - Descargas para área marítima provenientes de fontes terrestres não são proibidas mas terão de ser autorizadas e reguladas de forma rígida;
- Despejo (de um recipiente) – Qualquer despejo de carbono não é autorizado (pesquisa científica não é considerado despejo);
- Atividades *offshore* – Armazenamento de CO₂ decorrente de operações *offshore* não são proibidas mas devem ser autorizadas e reguladas. Em caso de investigação científica, não é proibido mas deve estar em conformidade com a convenção. O armazenamento de CO₂ em operações *offshore* podem ser efetuadas utilizando CO₂ proveniente de atividades *onshore*, caso tenha o objetivo de aumentar a produção de hidrocarbonetos, caso contrário é considerado despejo.

Como o protocolo de Londres, a convenção OSPAR não distingue o armazenamento em coluna de água e armazenamento geológico *offshore*. O grupo responsável pelo relatório defende que

são necessários ainda muitos desenvolvimentos e pesquisa com vista à relação entre os aspetos legais e os impactos ambientais (IEA, 2007b).

Alguns membros do grupo de trabalho da OSPAR julgam que o impacto ambiental será diferente armazenando o CO₂ na coluna de água ou em estruturas geológicas (Figura 2.6; IEA 2007b). Assim, estes participantes chamaram a atenção para o argumento de que, na medida em que a colocação de CO₂ na zona marítima não resulta em "poluição", como definido na Convenção, não há proibição de tal colocação sob as exigências da OSPAR. As resoluções principais da Convenção OSPAR são apresentadas no Anexo IV (IEA, 2007b).

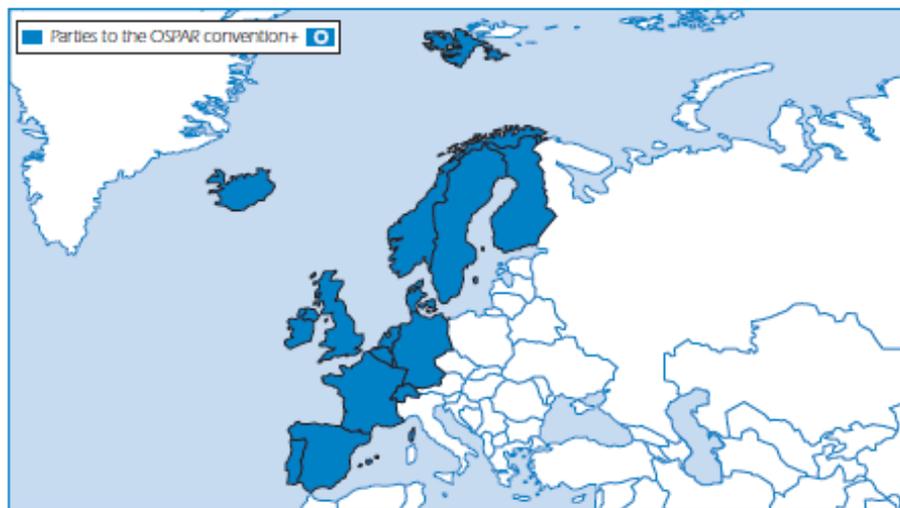


Figura 2.6 – Membros da convenção OSPAR (IEA, 2007b)

Na Tabela 2.1 (Hendriks *et al.*, 2005) são apresentados alguns problemas e falhas nos quadros legais existentes que carecem de alguma reflexão por parte das partes intervenientes:

Tabela 2.1 – Resumo de questões e falhas nos quadros legais internacionais relacionados com o armazenamento de CO₂ (adaptado de Hendriks *et al.*, 2005)

Regime legal	Questões principais
Convenção de Londres	<ul style="list-style-type: none"> • Proíbe o despejo de lixos industriais. Estão incluídos na categoria de lixos industriais, os materiais gerados das operações de processo ou fabrico; • Proíbe a colocação de CO₂ diretamente em águas marinhas. Não define “no mar” ou menciona subsolo marinho.
Protocolo de Londres	<ul style="list-style-type: none"> • Despejo de resíduos industriais é proibido; • O despejo deliberado no mar de resíduos de recipientes ou plataformas fabricadas é proibido. “Mar” é definido para incluir o subsolo marinho nas não inclui os repositórios no subsolo marinho acessíveis por terra. Injeção de CO₂ por condutas proveniente de fontes terrestres no subsolo marinho não é proibida.
OSPAR	<ul style="list-style-type: none"> • Armazenamentos com diferentes impactos podem não ser distinguidos; • Diferentes métodos de armazenamento com o mesmo impacto podem ser tratados de forma diferente; • Faz a distinção entre armazenamentos de produtos provenientes de instalações <i>offshore</i> do armazenamento de produtos provenientes de instalações <i>onshore</i>; • Âmbito da frase “armazenamento da matéria para um propósito diferente do mero armazenamento” requer clarificação no contexto das atividades de armazenamento de CO₂ onde a duração do armazenamento tem duração indefinida; • Métodos e motivos do armazenamento podem não acarretar risco; • Requer meios para monitorizar e avaliar a qualidade do ambiente marinho no âmbito das atividades de armazenamento de CO₂.

Para além das questões mencionadas na Tabela 2.1 (Hendriks *et al.*, 2005) são apresentados alguns problemas e falhas nos quadros legais existentes que carecem de alguma reflexão por parte das entidades responsáveis:

- **Classificação do CO₂** – a definição de CO₂ e o processo pelo qual ele é armazenado desempenha um papel fundamental na determinação da competência. De forma geral, o CO₂ armazenado tem sido classificado como um produto industrial, recurso ou como resíduo poluente. Esta distinção é importante pois os projetos para a recuperação de recursos industriais são usualmente sujeitos a uma regulamentação já existente para combustíveis enquanto que se o CO₂ for considerado resíduo ou poluente, será enquadrado na jurisdição da regulamentação ambiental. Em casos em que o CO₂ é classificado como um recurso, na maior parte dos casos, é porque o CO₂ tem grande valor para utilização na extração de petróleo. Por exemplo, o reforço de projetos de recuperação de recursos são permitidos nos termos dos tratados marítimos internacionais, porque o objetivo do armazenamento não é considerado descarte, mas sim uma parte de um processo industrial. Os projetos de armazenamento de CO₂ que não estão associados à extração de outros recursos, encontram-se numa “zona cinzenta” no que diz respeito a questões legais. Na maior parte dos casos, classificar o CO₂ armazenado como resíduo desencadeia a aplicação de determinadas regras que poderão não ser adequadas ao CO₂ (IEA, 2007b).
- **Relação com as regras existentes para gás o petróleo** – Países com indústrias de extração de gás e petróleo têm já uma regulamentação bem estabelecida que cobrem situações como a preservação dos recursos, proteção dos solos subaquáticos, depósito de resíduos, transporte de gás por gasodutos e injeção e armazenamento de gases para produção/extração de hidrocarbonetos. Estes regimes podem servir como base para desenvolver um quadro legal para o armazenamento de CO₂. De fato, a estratégia governamental é utilizar estas bases já existentes e adaptá-las de forma a incluir projetos de CCS. Esta fase não parece ser complicada de ultrapassar tendo por base as bases já existentes, no entanto, será necessário pensar em quadros regulamentares para o período pós encerramento dos locais de armazenamento que não se encontram nos quadros atuais. Este trabalho é considerado prioritário a curto prazo (IEA, 2007b).
- **Envolver o público na tomada de decisões** – Muitos grupos internacionais e formuladores de políticas nacionais referem a aceitação do público como um dos principais desafios que deve ser atingido antes da utilização generalizada de armazenamento de CO₂. Pesquisas têm mostrado que a percepção de riscos por parte das partes interessada do armazenamento de CO₂ (incluindo contaminação da água ou do solo e impacte na saúde humana provocados pelos lançamentos em grande escala de CO₂) não é alta, com apenas 3/6% dos entrevistados a expressar preocupação dos altos riscos dessas ocorrências. No entanto, uma percentagem considerável destes especialistas também expressou que tinham dados insuficientes para expressar uma opinião sobre a gravidade dos riscos (de Figueiredo, 2007). Espera-se que a percepção pública dos riscos possa ser refinada à medida que vão ser disponibilizados mais dados. Para convencer a comunidade local, que um local de armazenamento de CO₂ foi bem selecionado e o armazenamento de CO₂ será realizado de forma segura, as avaliações de risco devem ser parte integrante do processo de tomada de decisão dos governos. As avaliações de risco devem incluir a avaliação da probabilidade de vazamento e os prováveis efeitos sobre os ambientes locais e regionais. Tendo em mente que as principais preocupações em relação ao armazenamento de CO₂ por parte do público são os riscos potenciais ao invés de a tecnologia em si, um

procedimento de avaliação de risco rigorosos e avaliações de impacto ambiental adequados poderão dar um contributo essencial para ajudar a aumentar a aceitabilidade pública da armazenagem de CO₂ (IEA, 2007b). Os regulamentos devem indicar claramente a obrigação de realizar avaliações de risco e de responsabilidade por qualquer vazamento ou poluição, incluindo danos a longo prazo, para reduzir a probabilidade de fugas e, conseqüentemente, garantir o mínimo de risco à saúde e segurança. Até o momento, houve um punhado de estudos envolvendo a percepção pública para armazenamento de CO₂ que têm predominantemente focado no levantamento do público em geral para avaliar os níveis de conhecimento sobre a tecnologia (IEA, 2007b). Em geral, as conclusões dos estudos realizados ao longo dos últimos anos mostram que o público não está bem informado sobre as tecnologias de armazenamento de CO₂, nem as questões ligadas à sua implementação e potencial de mitigação das alterações climáticas globais. As lições aprendidas no passado a partir da percepção de tecnologias de alto risco (despejo de resíduos tóxicos, biotecnologia) demonstram que o receio de riscos sociais pode atrasar ou impedir a implementação de um novo processo tecnológico (Littleboy *et al.*, 2004).

- **Direitos de propriedade** - O direito de propriedade são um direito, ou conjunto de direitos, definido pelo direito do proprietário de usar um recurso, assim como definir limitações na sua utilização. Para os direitos de propriedade para serem uma ferramenta eficaz, o proprietário deve ser capaz de gerir o acesso de terceiros à propriedade, impedir danos à propriedade e fazer valer os direitos de propriedade. Há uma série de direitos de propriedade relacionados com o armazenamento de CO₂, que incluem propriedade do CO₂, propriedade do local de armazenamento e equipamento necessário para permitir a injeção e monitorização do terreno em torno do local de armazenamento (incluindo direitos de acesso). Outras questões podem incluir a aquisição contratual dos direitos de propriedade do subsolo, o pagamento para os arrendatários de tais direitos ou danos e acordos de serviço de transporte (IEA, 2007b).
- **Direitos de propriedade do subsolo** – Os direitos de propriedade do subsolo difere nas diferentes jurisdições, por exemplo, nos Estados Unidos os direitos de propriedade incluem o subsolo enquanto que na Austrália, o subsolo é gerido pelo governo que decide e autoriza os acessos ao mesmo. Como resultado desta diferença de tratamento do subsolo, vão existir diferentes regulamentações para os sistemas de armazenamento de CO₂. Outra questão relacionada com este aspeto é o acesso a outros minerais ou recursos. Algumas orientações para lidar com estas questões podem ser encontradas nas disposições relativas aos direitos de propriedade associados ao armazenamento de gás natural (McKinnon, 1998). Além disso, reservatórios e locais de injeção podem estar sujeitos a reivindicações de propriedade, em particular a partir de indústria do petróleo. Neste contexto, a interação entre os defensores de armazenamento de CO₂ e de petróleo e explorações minerais devem ser cuidadosamente geridos de forma a interferirem o mínimo possível (IEA, 2007b).
- **Movimentações transfronteiriças do CO₂** - Locais de armazenamento de CO₂ que cruzam fronteiras internacionais são suscetíveis de enfrentar questões de direitos de propriedade que necessitam ser abordadas. Estes podem ser tratados com um contrato, mas podem também exigir acordos entre as jurisdições envolvidas para resolver questões como o acesso, a responsabilidade e a monitorização e verificação a longo prazo. Estes tipos de acordos são fundamentais para o funcionamento eficaz de campos de petróleo e gás nos Estados Unidos e Canadá. Da mesma forma, projetos de

armazenamento de CO₂ na mesma jurisdição podem não estar abrangidos pelos mesmos tratados legais. Um modelo de quadro regulamentar de armazenamento de CO₂ pode ser uma ferramenta que permite o armazenamento de CO₂ em todos os tipos de terrenos sem a necessidade de variações complexas. Para alguns países, como a Austrália, o Canadá e os Estados Unidos, pode também ser necessário considerar questões que podem surgir envolvendo os nativos e o armazenamento de CO₂ (IEA, 2007b).

- **Propriedade das instalações e equipamentos** - Instalações e equipamentos que estão localizados abaixo da superfície do solo e que são fixadas ao solo (como poço) pode constituir uma "fixação" e, portanto, normalmente considerada como propriedade de o proprietário do terreno. Esta presunção legal pode ser superada por contrato ou por lei. Conforme a lei de equipamentos, itens que são fixados permanentemente à terra podem ser considerados utensílios e, portanto, parte integrante do terreno. Na medida em que o equipamento de injeção não apresenta as características de um dispositivo elétrico de fixação, continuará a ser propriedade do responsável pela injeção. No entanto, seria possível superar esta presunção legal em relação ao local de injeção e equipamentos, por acordo contratual (ou decreto legal) entre o proprietário do terreno e da entidade que pretende a instalação de equipamentos de injeção sobre e no solo, através do qual o proprietário do terreno reconhece que a entidade responsável pela injeção mantém a propriedade do equipamento permanentemente ou até que as atividades de injeção forem concluídos. Conservar a propriedade de todo o material de injeção durante o ciclo de vida de um projeto de armazenamento de CO₂ pode ser importante para empresas de injeção para fins de seguros e fiscais (IEA, 2007b).
- **Responsabilidades após encerramento do local de armazenamento** – Jurisdições que regulam o armazenamento de CO₂, normalmente só permitem fechamento do local após o regulador concordar que os critérios predefinidos de fechamento do local foram satisfeitos. O fechamento do local não deve ser confundido com o desmantelamento de instalações e equipamentos, o que é apenas uma componente do fechamento do local. É improvável que os critérios de fechamento do local possam ser satisfeitos no final das operações de injeção e, portanto, deve haver um período pós-injeção antes do fecho do local onde o proponente continua a ter a gestão diária do local para realizar a monitorização e gestão contínua do local. Os governos têm mitigado o seu próprio risco de exposição após o fechamento do local através de regulamentação adequada envolvendo todas as fases do projeto, incluído o estabelecimento de critérios apropriados para o fechamento dos locais envolvendo todos os intervenientes (IEA, 2007b).
- **Leis internacionais de proteção do ambiente marinho** – Um ponto que continua a preocupar as autoridades é o potencial impacto que o armazenamento de CO₂ no subsolo marinho poderá representar para o ambiente e recursos marinhos. A água pode ser afetada tanto através da colocação do gás diretamente num aquífero ou através da inserção em lençóis de água por fuga. Os riscos podem ser minimizados através de estratégias de gestão apropriadas. Nos Estados Unidos e outros países, a injeção de CO₂ para sequestro é regulado para assegurar que as atividades de injeção são feitas de forma segura e eficaz e não representa qualquer risco para o ambiente circundante (IEA, 2007b).

- **Incentivos para considerar o CCS como método importante na mitigação das alterações climáticas** – Dado o futuro promissor que se prevê para o armazenamento de CO₂ na mitigação das alterações climáticas a longo prazo, vários países têm criado vários incentivos de forma a encorajar o desenvolvimento destes projetos. O apoio por parte das entidades governamentais tem ocorrido nos seguintes pontos:
 - Estabelecer um conjunto de incentivos para o desenvolvimento das tecnologias associadas ao setor por parte de entidades privadas como por exemplo a proteção da propriedade intelectual e incentivos fiscais;
 - Suporte para a pesquisa científica;
 - Suporte para o desenvolvimento da tecnologia comercial e de engenharia;
 - Organização de eventos que visam informar a indústria e o público da tecnologia (custos, desempenho, riscos...).Adicionalmente, os responsáveis governativos têm estudado a possibilidade de incluir o CCS nas tecnologias responsáveis pela redução dos GEE (IEA, 2007b).

- **Questões financeiras** – As questões financeiras incluem os seguros e prestação de financiamento para os custos pós encerramento. Estes custos podem incluir o custo de desmantelamento do local, reabilitação e possível remediação decorrentes de fugas de CO₂. O número de opções para assegurar a responsabilidade financeira para projetos de armazenamento de CO₂ tem sido discutido incluindo o estabelecimento de cauções, fundos, seguros ou parcerias públicas, privadas ou público/privadas. Normalmente os proponentes do projeto decidem independentemente se é necessário seguro a longo prazo ou se garantem eles próprios a segurança nos vários aspetos do projeto, no entanto, dado que os projetos de armazenamento de CO₂ são de longo prazo, é, atualmente, impossível obter seguro para toda a fase do pós-encerramento do local. Não existem conhecimentos para a elaboração de instrumentos que assegurem proteção fiável para alguma ocorrência que possa acontecer após algumas décadas ou séculos. As questões relacionadas com aspetos financeiros e de seguros ainda não estão bem resolvidas não se prevendo que o mesmo possa acontecer num futuro imediato. Existe a possibilidade dos governos tomarem a posição de segurador, no entanto, conforme já referido, esta é uma decisão bastante significativa que poderá levar vários anos a ser tomada. Existem vários aspetos a serem tidos em consideração quando se considerar elaborar um instrumento financeiro apropriado que possa contribuir para a fiabilidade a longo prazo, tais como:
 - Estabelecimento de uma linha base de projeto;
 - Compatibilidade com os prazos das atividades de armazenamento de CO₂ incluindo o desmantelamento e fechamento dos locais;
 - Flexibilidade de cada projeto para adequação ao local de armazenamento;
 - Compatibilização dos aspetos legais, reguladores, locação de propriedades e requisitos para taxação;
 - Capacidade dos intervenientes para assumir os riscos e adequação da compensação pelo assumir destes mesmos riscos;
 - Inclusão do custo de risco de um projeto de armazenamento de CO₂ e, por conseguinte, o custo total associado ao projeto (IEA, 2007b).As contribuições para um mecanismo financeiro podem colocar uma carga de custos na indústria, no entanto, estes custos necessitam de estar dentro de uma gama razoável. O formato e natureza de um esquema financeiro necessitarão de ter em consideração os riscos envolvidos em cada projeto específico. No entanto, os governos e entidades responsáveis devem procurar desenhar esquemas financeiros em que os benefícios superem os custos, tendo sido já proposto a criação de uma entidade governamental ou fundo de investimento para garantir a viabilidade a longo prazo e

monitorizar as questões relacionadas com a compensação decorrente do armazenamento de CO₂ (de Figueiredo, 2007). O uso de incentivos por parte dos governos, bem como o tratamento fiscal favorável ou outro apoio financeiro, também merece ser considerado para mitigar os riscos financeiros (IEA, 2007b).

- **Incentivos financeiros** – Os regimes fiscais existentes baseados nas finanças e taxas que foram projetadas para estimular um maior investimento em tecnologias de energia renováveis ou com baixa emissão de carbono devem ser examinados para compatibilidade com o armazenamento de CO₂. Os decisores políticos devem garantir que os critérios de elegibilidade não excluem armazenamento de CO₂, os esquemas devem ser projetados para serem neutros ao nível da tecnologia e combustível. O GEF (*Global Environment Facility*) foi projetado para financiar o incremento dos custos associados com a melhoria do desempenho ambiental. Até ao momento, não houve quaisquer aplicações de armazenamento de CO₂ para testar a abordagem do GEF no que diz respeito aos custos incrementais. Entre outros programas nacionais de incentivo encontram-se o *FutureGen* nos Estados Unidos e o *ZeroGen* na União Europeia. Até o momento, não houve uma recolha de dados abrangente em relação à variedade de incentivo por parte dos governos que podem ser usados para promover uma maior utilização do armazenamento de CO₂, o que é recomendado para trabalhos futuros (IEA, 2007b).

- **Partilha de conhecimentos e experiências e direitos de propriedade intelectual** – A propriedade intelectual é a única categoria de propriedade resultante do trabalho criativo ou intelectual tal como uma ideia, invenção, negócio, etc... Os direitos de propriedade intelectual correspondem a um conjunto de disposições legais que visam proteger o trabalho intelectual e ao mesmo tempo permitir o desenvolvimento das tecnologias com a respetiva proteção do seu “pensador”. Existem três questões principais no que diz respeito aos direitos de propriedade intelectual:
 - O responsável pelo trabalho intelectual deve ser reconhecido pelo seu trabalho e deve ser garantido que o seu trabalho não é plagiado. Esta é a única forma de garantir que o conhecimento é transmitido sem qualquer relutância;
 - Outro aspeto está relacionado com os mecanismos que irão resultar em aplicações práticas.
 - Por último, há a questão da capacidade da economia recetora para a utilização do conhecimento que é recebido. Neste caso, não se trata apenas da tecnologia que está envolvida mas também envolve aspetos relacionados com política e legislação (IEA, 2007b).

Por um lado é necessário que o setor privado minimize os riscos que os investidores correm ao investir em tecnologias de armazenamento de CO₂. Por outro lado, o envolvimento do setor público no financiamento de projetos de CCS, dificulta a análise dos direitos de propriedade intelectual tanto do ponto de vista de propriedade como na aplicação da teoria para a prática. No entanto, os governos podem ajudar a resolver a temática dos direitos de propriedade intelectual através de pesquisas cooperativas e outros apoios. Terá de se salvaguardar os interesses de cada entidade envolvida uma vez que os bens públicos e benefícios comerciais não são exclusivos, logo, para atingir lucros em exclusivo, uma empresa deverá patentear a tecnologia ou receber os seus dividendos através do licenciamento do produto ou mantendo a tecnologia nos meandros internos para tirar os dividendos da utilização e colocação em prática do produto. Por outro lado, outra organização pode desejar tornar a informação pública para assim permitir o desenvolvimento da tecnologia CCS. As companhias envolvidas

no CCS têm diferentes motivos para a proteção dos direitos de propriedade intelectual, no caso das indústrias do gás e carvão, a troca de propriedade intelectual é mais comum pois existe a preocupação de proteção e prolongamento do seu nicho de mercado (IEA, 2007b).

- **Acessos de terceiros aos locais de armazenamento e infraestruturas de transporte** – Dado o custo e os longos períodos de exploração associados a cada projeto de CCS, será exigido aos operadores uma seleção cuidadosa do local de armazenamento e implementação do projeto para existir alguma garantia no investimento. A necessidade de identificar as partes envolvidas bem como as suas obrigações torna-se um ponto-chave para garantir os direitos de propriedade bem como precaver a fuga de informação. Muitos países criaram legislação para permitir o acesso de terceiros às infraestruturas particulares de CCS mediante certas condições. Esta situação tem alguma relevância, em particular em situações que envolvam rendas ou em situações que o CCS envolva explorações de hidrocarbonetos (IEA, 2007b).
- **Requisitos e responsabilidades de monitorização, reporte e verificação** - Com a escolha de um local adequado, um programa de monitorização para detetar problemas, um sistema regulatório e o uso adequado dos métodos corretivos para parar ou controlar eventuais fugas de CO₂, os riscos ambientais do armazenamento de CO₂, a saúde local e os riscos de segurança devem ser comparáveis aos riscos de armazenamento de gás natural e extração de petróleo. Observações de especialistas de engenharia sugerem que a percentagem de CO₂ retidas num local adequadamente selecionado e gerido irá muito provavelmente ultrapassar os 99% em 1 000 anos (Metz *et al.*, 2005).
- **Propriedade do CO₂ injetado** – A propriedade do CO₂ injetado é tão importante como a fiabilidade, verificação e monitorização dos projetos de CCS. A propriedade do CO₂ é um assunto que deve ser regulado legalmente. Após a injeção do CO₂, faz parte do ambiente do subsolo e das estruturas geológicas sendo necessário distinguir se o proprietário é o dono do terreno à superfície ou se o subsolo é tratado de forma diferenciada. Este contratempo pode ser ultrapassado por um contrato entre o dono do terreno e a entidade responsável pela injeção do CO₂. No caso do CO₂, se o CO₂ é associado ao terreno ou é tratado de forma diferente depende do objetivo da injeção e pode, por isso, variar de local para local (IEA, 2007b).

Existem outros aspetos que devem ser tidos em consideração na elaboração de legislação/regulamentação tais como: Proteção da saúde, Regulamentação da seleção dos locais e atividades, autorizações para atividades de armazenamento, uso do CCS para recurso de biomassa, inspeções aos projetos ou a recuperação melhorada de hidrocarbonetos com CCS (IEA, 2007b).

Mais recentemente surge a Directiva 2009/31/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009 relativa ao armazenamento geológico de dióxido de carbono e que altera a Directiva 85/337/CEE do Conselho, as Directivas 2000/60/CE, 2001/80/CE, 2004/35/CE, 2006/12/CE e 2008/1/CE e o Regulamento (CE) n.º 1013/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho.

3. A Energia e as Emissões de CO2

3.1. Consumo energético mundial

Em 2009, segundo estimativas das Nações Unidas, a população mundial era de 6,8 mil milhões (Sardinha, 2010). A previsão para 2050 é que este número aumente para cerca de 9 mil milhões de pessoas sendo que os principais focos de crescimento populacional irão ocorrer na Ásia e em África, que representarão em 2030 cerca de 84% do total da população mundial (Figura 3.1; Sardinha, 2010).

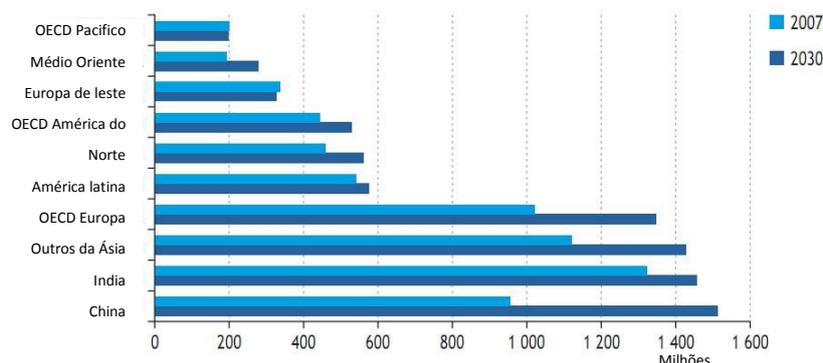


Figura 3.1 – População mundial em 2007 e estimativa para 2030 (adaptado de Sardinha, 2010)

Este aumento populacional implicará um crescimento das necessidades energéticas mundiais que poderá ser dez vezes superior em 2050, nos países em desenvolvimento como a Índia e a China. O aumento das necessidades energéticas mundiais poderá conduzir a um aumento do consumo de combustíveis fósseis, que contribuíam com cerca de 81% para o consumo mundial de energia primária em 2007 (Sardinha, 2010).

No entanto, e segundo dados do “*Statistical Review of World Energy*” da *British Petroleum* depois do consumo de energia primária ter registado uma taxa de crescimento de 1,4% de 2007 para 2008, em 2009 diminuiu 1,1%, a primeira queda desde 1982 (BP, 2010). O consumo de energia diminuiu em todas as regiões exceto na região Ásia-Pacífico e no Médio Oriente.

Em 2009, pelo sétimo ano consecutivo, o carvão foi o combustível fóssil cujo consumo mais aumentou, cerca de 7,4%, relativamente ao ano anterior. A China contribuiu para 95% deste crescimento, tendo atualmente uma quota de aproximadamente 47% de todo o carvão mundial consumido (BP, 2010).

Depois de ter crescido 2,5% em 2008 relativamente a 2007, o consumo de gás natural registou uma diminuição de 2,1% em 2009, a maior descida verificada deste sempre (BP, 2010). O consumo diminuiu em todas as regiões exceto no Médio Oriente e na região Ásia-Pacífico. Em 2009, o consumo de gás na OCDE caiu 3,1%, a maior diminuição desde 1982 (BP, 2010).

Em 2009 a produção elétrica a partir da energia hídrica aumentou 1,5% relativamente aos valores de 2008, e a produção de energia eólica e solar cresceram respetivamente 31% e 47%. O crescimento da energia eólica foi impulsionado principalmente pela China e pelos EUA, que em conjunto contribuíram para 62,4% deste crescimento (Sardinha, 2010).

No mesmo ano, o consumo de petróleo diminuiu 1,7%, a primeira grande queda desde 1982. O consumo deste combustível diminuiu 4,8% nos países da OCDE pelo quarto ano consecutivo mas, fora desta região, o consumo aumentou 2,1%. Também a energia nuclear registou a terceira diminuição consecutiva de 1,3% no mesmo período (BP, 2010).

Esta evolução descrita pela *British Petroleum* pode ser observada na Figura 3.2 (BP, 2010).

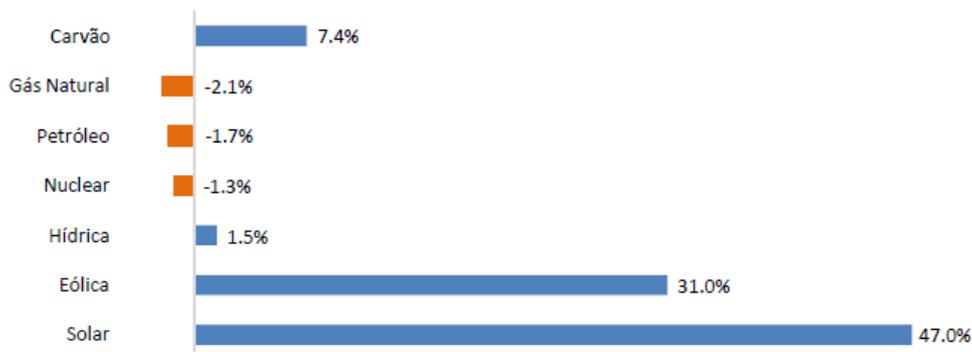


Figura 3.2 – Variação do consumo de energia primária entre 2008 e 2009 (BP, 2010)

3.1.1 Comparação de produção de energia na OCDE

A produção total nos países da OCDE, atingiu os 10.226,5 TWh em 2012 o que representa um decréscimo de 0,3% ou 29,2TWh quando comparado com o ano de 2011 (Figura 3.3; IEA, 2013).

- O fornecimento de energia na OCDE decresceu 0,4% em 2012 comparando com 2011. Este facto é devido à redução na produção de energia nuclear (IEA, 2013).
- A percentagem da produção de energia nuclear decresceu de um total de 20% em 2011 para 18% em 2012. Este decréscimo foi compensado com um aumento de energia a partir de combustíveis fósseis (62% para 63%) e renováveis (4% para 5%), excluindo as hídricas que mantiveram a sua cota (IEA, 2013).

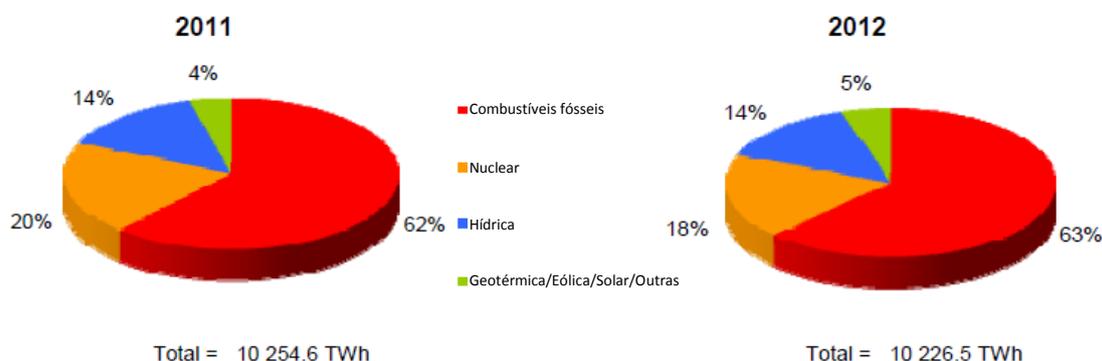


Figura 3.3 – Produção de energia por fonte 2011 vs 2012 (adaptado de IEA, 2013)

3.1.2 Comparação de produção de energia em Portugal

Na Tabela 3.1 (IEA, 2013) são apresentados os dados relativos à produção de energia elétrica em Portugal. Verifica-se uma tendência de aumento de produção a partir das energias renováveis, verificando-se um aumento de 199,4% e 77,7% na produção de energia a partir de fonte hídrica e geotérmica, solar e eólica respetivamente. O decréscimo da produção de energia a partir de combustíveis fósseis de cerca de 40% para o período homólogo em 2012, demonstra a preocupação por partes das entidades responsáveis em reduzir a dependência energética do país bem como as preocupações ambientais (IEA, 2013).

Tabela 3.1 – Produção de energia elétrica em Portugal (adaptado de IEA, 2013)

	Últimos 3 meses			Jan-13	Alteração Jan-12
	Out-12	Nov-12	Dez-12		
Combustíveis fósseis (GWh)	1589	1504	1368	1516	-40,80%
Nuclear (GWh)	0	0	0	0	0
Hídrica (GWh)	572	981	1026	1458	199,40%
Geotérmica/Eólica/Solar/Outras (GWh)	732	1240	1067	1226	77,70%
Produção (GWh)	2893	3725	3461	4200	12,40%
Importações (GWh)	947	599	986	622	-40,20%
Exportações (GWh)	126	437	391	668	269,10%
Eletricidade fornecida (GWh)	3714	3887	4056	4154	-9,70%

Principais conclusões:

- A produção de energia elétrica em Janeiro de 2013 foi de 4.200 GWh;
- Existiu um aumento de 12,4% ou 739GWh quando comparado com o mês anterior;
- A produção de energia elétrica a partir de combustíveis fósseis em janeiro de 2013 cresceu 10,8% quando comparada com o mês anterior;
- A produção de energia elétrica a partir de combustíveis fósseis decresce 40,8% quando comparada com o mesmo período do ano de 2012, o que representa um decréscimo de 1.045GWh;
- A produção de energia elétrica a partir de fonte hídrica foi a que mais aumentou, tendo aumentado em 199,4% o que pode ser explicado por um ano anterior extremamente seco que diminuiu as reservas das albufeiras;
- A produção de energia a partir de fonte solar, eólica e geotérmica aumentou 77,7% o que representa um aumento de 536GWh.

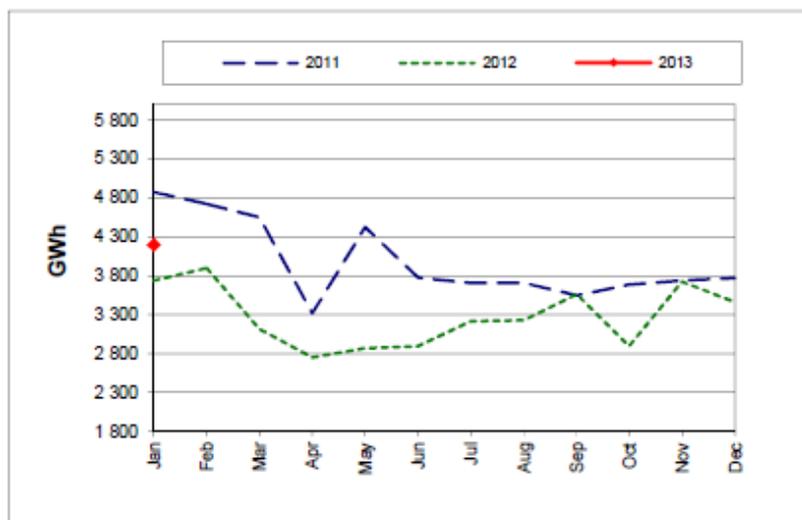


Figura 3.4 – Comparação da produção de energia elétrica 2011 vs 2012 vs 2013 (IEA, 2013)

Quando se analisam as curvas de tendência a produção de energia elétrica (Figura 3.4; IEA, 2013), verifica-se que a propensão é de diminuição da produção, no entanto, em Janeiro de 2013 já se verifica um aumento de produção em relação ao ano de 2012 mas ainda abaixo dos valores registados em 2011 (IEA, 2013).

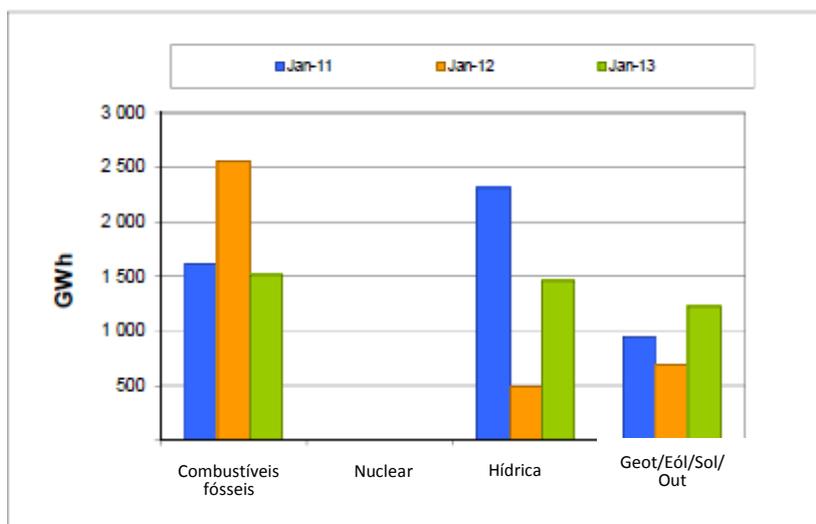


Figura 3.5 - Comparação da produção de energia elétrica por combustível Jan 2011 vs Jan 2012 vs Jan 2013 (adaptado de IEA, 2013)

Na Figura 3.5 (IEA, 2013) são bem visíveis as alterações que a produção de energia elétrica tem sofrido ao longo dos tempos no que aos combustíveis utilizados diz respeito. Os dados apresentados de produção de energia não incluem as regiões autónomas dos Açores e Madeira. Os dados mensais não incluem a produção a partir de fonte geotérmica, logo, os dados mensais são efetuados utilizando por ponderação dos dados anuais (IEA, 2013).

3.1.3 Previsões de consumo energético

O *World Energy Outlook* (WEO) é uma publicação anual da IEA que faz análise e projeções a médio e longo prazo dos temas ligados à energia, assim como das emissões resultantes da sua produção e utilização.

Esta publicação apresenta cada ano dois cenários evolutivos para o consumo energético e emissões resultantes: o Cenário de Referência e o Cenário 450. O primeiro tem em conta a evolução do consumo de energia e consequentes emissões de Gases com Efeito de Estufa (GEE) resultantes se os países continuarem com as mesmas políticas energéticas. O segundo prevê um esforço conjunto dos países em limitar as emissões de GEE para uma concentração máxima de 450 ppm de CO₂ equivalente na atmosfera (IEA, 2010).

Segundo as estimativas do Cenário de Referência de 2009, o consumo de energia primária entre 2007 e 2030 será cerca de 40% superior relativamente aos valores atuais e a procura de combustíveis fósseis continuará a aumentar (IEA, 2010). O carvão será o combustível que terá maior crescimento neste período devido à importância que representa para a economia chinesa que está em grande expansão, e também pelo facto ser uma fonte energética barata, fiável e disponível em muitas partes do globo. Na Figura 3.6 (BP, 2012) pode-se observar-se a evolução e repartição da procura de energia primária segundo a BP até 2030 (BP, 2012).

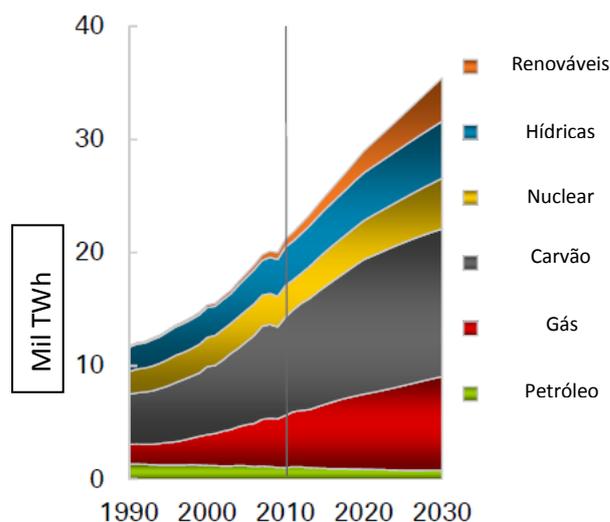


Figura 3.6 – Previsões para a produção de energia (adaptado de BP, 2012)

Como se pode analisar na Figura 3.6 (BP, 2012), os combustíveis fósseis continuarão a ser a base da procura de energia primária mundial até 2030, notando-se no entanto um aumento na utilização das fontes renováveis de energia. Também se pode verificar que a previsão da procura de energia primária prevista no WEO de 2008 era mais elevada, cenário que atualmente se modificou devido à crise recente que fez abrandar a atividade económica um pouco por todo o mundo (IEA, 2010). Este facto fez diminuir as emissões de CO₂ em 3%, dando aos dirigentes mundiais uma oportunidade inesperada de diminuição de emissões, fato que, apesar de ter acontecido pelos piores motivos, pôde contribuir para serem reforçadas medidas de combate ao aumento das emissões de GEE (IEA, 2010).

3.1.4 Emissões de CO₂

A IEA apresentou um cenário alternativo, que define que, para reduzir para metade a probabilidade da temperatura global não aumentar mais que 2°C é necessário estabilizar os GEE na atmosfera numa concentração de 450 ppm CO₂eq. É conhecido como o “Cenário 450” (IEA, 2010).

No Cenário 450, as emissões de CO₂ relacionadas com a produção e com o consumo global de energia atingirão um pico de 30,9 Gton um pouco antes de 2020 e diminuirão depois até 2030, quando deverão atingir 26,4 Gton (IEA, 2010).

O Cenário 450, que assume a intervenção dos governos no sentido de desenvolverem ações para reduzir as emissões de CO₂, prevê que o maior contributo para esta redução virá da eficiência na utilização da energia final, que representará mais de metade da poupança total definida neste Cenário, comparado com o Cenário de Referência (IEA, 2010).

Foi desenvolvido um conjunto de dados de fontes de CO₂ tendo em conta a distribuição geográfica, tipo de processo e país. As fontes de CO₂ nesta recolha de dados inclui indústrias como centrais termoelétricas, refinarias, centrais a gás, cimenteiras, siderurgias e outras indústrias que utilizam os combustíveis fósseis como combustível. Nesta recolha de dados, foram incluídas mais de 14.000 fontes de emissão de CO₂ com emissões entre as 2.5 toneladas e as 55.2 Mega toneladas de CO₂ por ano. Destas fontes, as que emitem mais de 0.1Mega toneladas de CO₂ foram identificadas e representam cerca de 90% das emissões de fontes de emissão de CO₂ em larga escala (IEA, 2010).

A Tabela 3.1 (IEA GHG, 2002a) compila a informação das fontes de CO₂ em larga escala de acordo com o processo de formação do gás. No caso das indústrias petroquímicas e de processamento com gás, a concentração de CO₂ listada na tabela refere-se ao fluxo de saída no processo de captura (Metz *et al.*, 2005).

Tabela 3.2 - Perfil das emissões a nível mundial de CO₂ no ano de 2000 das fontes que emitem mais de 0,1 Mton CO₂ por ano (adaptado de IEA GHG, 2002a)

Processo	Concentração de CO ₂ nos gases (% por volume)	Número de fontes	Emissões (MtonCO ₂)	% total de emissões de CO ₂	Emissões totais CO ₂ (%)	Média de emissões por fonte (Mton por fonte)
CO₂ de combustíveis fósseis o minerais						
Carvão	12 a 15	2025	7984	59,69	59,69	3,94
Gás natural	3	985	759	5,68	65,37	0,77
Gás natural	7 a 10	743	752	5,62	70,99	1,01
Óleo combustível	8	515	654	4,89	75,88	1,27
Óleo combustível	3	593	326	2,43	78,31	0,55
Outros combustíveis	na	79	61	0,45	78,77	0,77
Hidrogénio	na	2	3	0,02	78,79	1,27
Purificação de gás natural						
	na	na	50	0,37	79,16	
Produção de cimento						
Combinado	20	1175	932	6,97	86,13	0,79
Refinarias						
	3 a 13	638	798	5,97	92,09	1,25
Indústria do ferro e aço						
Siderurgias	15	180	630	4,71	96,81	3,5
Outros processos	na	89	16	0,12	96,92	0,17
Industria Petroquímica						
Etileno	12	240	258	1,93	98,85	1,08
Processos de amónia	100	194	113	0,84	99,7	0,58
Combustão de combustível de amónia	8	19	5	0,04	99,73	0,26
Óxido de etileno	100	17	3	0,02	99,75	0,15
Outras fontes						
Não especificadas	na	90	33	0,25	100	0,37
Total		7,584	13,375	100		1,76
CO₂ de Biomassa						
Bioenergia	3 a 8	213	73			0,34
Fermentação	100	90	17,6			0,2

A maior parcela de CO₂ emitido diz respeito às centrais de produção de energia elétrica a partir de combustíveis fósseis com uma média anual na ordem das 3.9Mton de CO₂ por fonte. Outras indústrias, que contribuem de forma significativa, são as indústrias que processam gás e petróleo e as cimenteiras que, no setor das indústrias, dão o maior contributo para a emissão de CO₂ (Metz *et al.*, 2005).

As centrais de produção de energia elétrica são responsáveis por mais de 2/3 das emissões de CO₂ sendo que, dentro deste setor, as centrais a carvão são as que dão o maior contributo. No mapa da Figura 3.7 (Bellona *website*) estão representadas a vermelho as fontes de emissão de CO₂ e a azul os projetos de CCS a decorrer. No total, este mapa representa cerca de 8700 fontes de emissão, cerca de 53% das emissões totais de CO₂ no mundo, e 40% das emissões de GEE para a atmosfera. Como se pode verificar, a maior concentração de emissões é na zona da Índia, da China e da América do Norte, assim como um pouco por toda a Europa (Metz *et al.*, 2005).

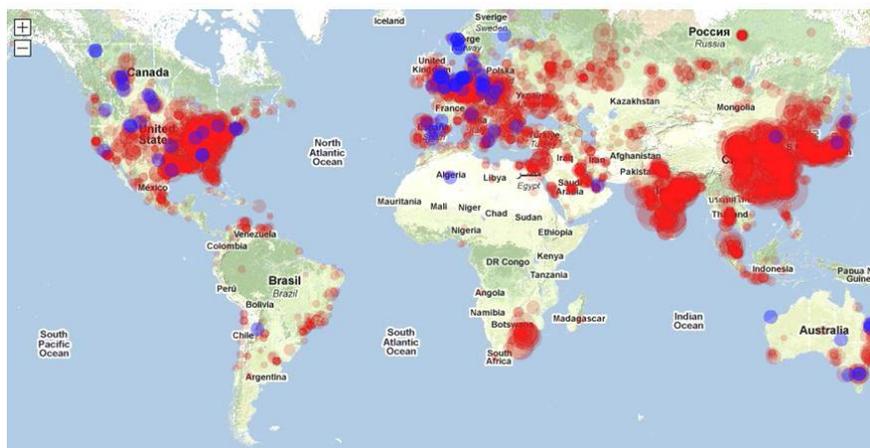


Figura 3.7 – Fontes de emissões de CO₂ e projetos CCS a decorrer (Bellona website)

Cerca de 84% das emissões mundiais de CO₂ atuais estão ligadas à energia e aproximadamente 65% das emissões totais de GEE podem ser atribuídas ao fornecimento e ao uso de energia (Sardinha, 2010).

O gráfico da Figura 3.8 (IEA, 2012) pretende identificar com mais pormenor as zonas do globo responsáveis pela maior fatia das emissões. A China encontra-se numa posição de grande destaque com 24% das emissões em 2010 sendo os países da OCDE responsáveis por 41% das emissões mundiais de dióxido de carbono. Para 2050 a previsão é de que estes números aumentem muito devido à crescente atividade económica de um modo geral, mas principalmente da Índia e da China (IEA, 2012).

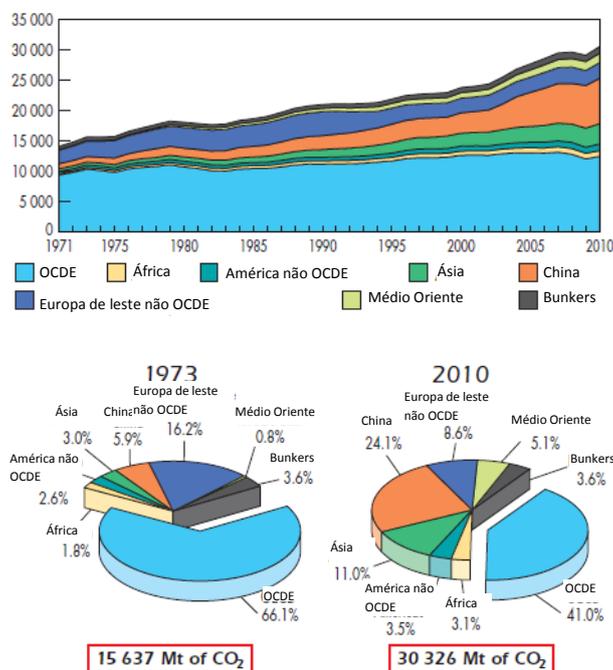


Figura 3.8 Emissões de CO₂ por região (adaptado de IEA, 2012)

Desde os anos 70 o combustível mais usado para produção de eletricidade a nível mundial é o carvão, mas a contribuição das outras fontes primárias no mix energético tem vindo a variar. O

petróleo, a segunda fonte energética mais usada nos anos 70, tem abrandado o seu crescimento em detrimento do gás natural ao longo dos anos (Figura 3.9; IEA, 2012).

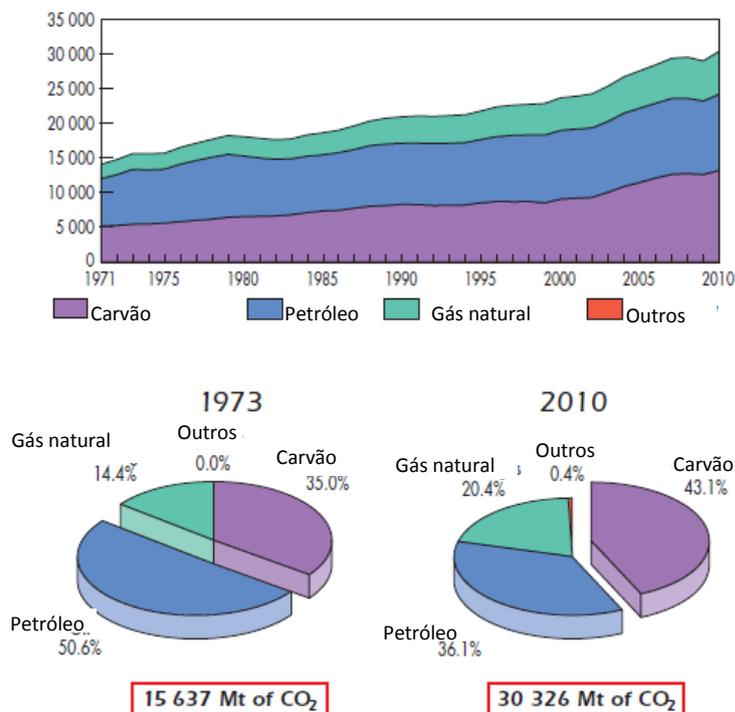


Figura 3.9 - Emissões de CO₂ por combustível (adaptado de IEA, 2012)

3.2. Fontes de CO₂

As fontes de emissão consideradas neste capítulo são todas as fontes que envolvem a utilização de combustíveis fósseis ou biomassa. Estas fontes estão presentes em 3 áreas principais (Metz *et al.*, 2005).

- Atividades de combustão de combustíveis;
- Processos industriais;
- Processamento de gás natural.

A maior fonte de CO₂ é, de longe, resultante da oxidação do carbono aquando da queima de combustíveis fósseis. Estas emissões estão associadas às centrais termoelétricas, refinarias e indústrias pesadas (Metz *et al.*, 2005).

O CO₂ emitido a partir de fontes não relacionadas com a combustão tem origem numa variedade de processos de produção industrial que transformam materiais através de processos químicos, físicos ou biológicos. Entre estes processos encontram-se:

- Uso de combustíveis para os processos petroquímicos;
- Uso de carbono como agente redutor na produção comercial de metais através de minérios;
- Decomposição térmica de calcário e dolomite na produção de cimento e cal;

➤ Fermentação da biomassa.

Em muitos destes casos, as emissões de CO₂ associadas a estes processos são efetuadas em combinação com as emissões associadas ao combustível (Campbell *et al.*, 2000; Gielen and Moriguchi, 2003; Foster Wheeler, 1998; IEA GHG, 1999; IEA GHG, 2002b).

Tabela 3.3 – Propriedades dos gases de indústrias onde se poderá efetuar a captura de CO₂ (adaptado de Campbell *et al.*, 2000; Gielen and Moriguchi, 2003; Wheeler, 1998; IEA GHG, 1999; IEA GHG, 2002b)

Fonte	Concentração de CO ₂ % Volume	Pressão do gás MPa	Pressão parcial do CO ₂ MPa
CO₂ proveniente da combustão de combustível			
Gás de combustão da central de energia			
Caldeiras a gás natural	7-10	0,1	0,007-0,010
Turbinas a gás	3-4	0,1	0,003-0,004
Caldeiras a petróleo	11-13	0,1	0,011-0,013
Caldeiras a carvão	12-14	0,1	0,012-0,014
IGCC: após combustão	12-14	0,1	0,012-0,014
Aquecedores de refinarias e indústria petroquímica	8	0,1	0,008
CO₂ de transformações químicas e queima de combustível			
Forno de explosão a gás			
Antes da combustão	20	0,2-0,3	0,040-0,060
Após combustão	27	0,1	0,027
Forno de cimenteiras	14-33	0,1	0,014-0,033
CO₂ de transformações químicas antes da combustão			
IGCC: gás de síntese após a gasificação	8-20	2-7	0,16-1,4

Um outro tipo de CO₂ surge nas unidades de processamento de gás natural. O CO₂ é uma impureza natural do gás natural e deve ser removido para melhorar o valor do poder calorífico e obedecer às especificações das condutas (Metz *et al.*, 2005).

3.3. Propriedades do CO₂ por fonte

Na captura do CO₂, a pressão do gás deve ser tratada como uma propriedade bastante importante tal como a concentração do fluxo de gás. Para fins práticos, a pressão pode ser definida como o produto da pressão total do gás multiplicada pela fração molar do CO₂. Esta propriedade é de extrema importância para a tomada de decisão quanto ao método utilizado para a separação do gás. Como regra geral pode ser dito que quanto menor for a pressão parcial do fluxo de gás, mais severas deverão ser as condições para o processo de separação (Metz *et al.*, 2005).

As concentrações típicas de CO₂ bem como as suas pressões parciais para grandes indústrias de combustão são descritas na Tabela 4.2 (Campbell *et al.*, 2000; Gielen and Moriguchi, 2003; Foster Wheeler, 1998; IEA GHG, 1999; IEA GHG, 2002) que também inclui a tecnologia de gasificação em ciclo combinado. Tipicamente, a maior parte das fontes de emissões provenientes de centrais de energia e processos industriais têm baixa pressão parcial. Onde a pressão do gás atinge valores superiores como produção de amónia ou hidrogénio, o gás resultante apenas necessita de ser desidratado e comprimido, logo apresenta custos de

captura mais baixos. A Tabela 3.3 (Campbell *et al.*, 2000; Gielen and Moriguchi, 2003; Foster Wheeler, 1998; IEA GHG, 1999; IEA GHG, 2002b) fornece também dados das propriedades do CO₂ proveniente das indústrias de cimento e metal onde as transformações químicas e combustão são combinadas (Metz *et al.*, 2005).

Os gases provenientes das centrais, fornos de indústrias, fornos de explosão e fornos de cimentos são, normalmente gerados à pressão atmosférica e a temperaturas entre os 100°C e os 200°C dependendo das condições da recuperação de calor (Metz *et al.*, 2005).

Os níveis de dióxido de carbono nos gases de combustão são ajustados dependendo o tipo de combustível utilizado e do nível de excesso de ar utilizado para melhorar as condições de combustão. Estas variáveis influenciam também o volume dos gases (Metz *et al.*, 2005).

As centrais a gás natural, tipicamente, utilizam turbinas de ciclo combinado que geram gases com baixas concentrações de CO₂ (3% a 4% do volume total). O carvão, quando queimado nas caldeiras de fluido pulverizado, produz um gás com cerca de 14% de CO₂. A tecnologia IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) foi desenvolvida para produção de energia a partir de carvão, petróleo ou resíduos de carbono. Neste processo é gerado um gás de síntese (syngas) que é queimado para acionamento de uma turbina como uma central a gás convencional gerando gases com uma percentagem de 14% de CO₂ (Metz *et al.*, 2005).

Presentemente apenas existem 15 centrais IGCC a carvão ou petróleo que produzem entre 40 e 50MW. Note-se que existem protótipos para mecanismos capazes de remover o CO₂ dos gases de síntese antes de o mesmo ser queimado produzindo CO₂ a alta pressão e concentração que poderá ser mais adequado para armazenamento, no entanto, estes protótipos ainda não se encontram em construção (Metz *et al.*, 2005).

A queima de combustíveis fósseis em caldeiras, fornos e processo de fabrico no setor industrial também produzem gases com CO₂ se bem que, nestes casos, as concentrações de CO₂ são bastante inferiores quando comparadas com o setor de produção de energia. No caso da indústria cimenteira, o caso muda de figura uma vez que os fornos utilizados podem produzir gases com concentrações de CO₂ superiores às concentrações verificadas nos gases do setor produtor de energia (Metz *et al.*, 2005).

No caso das siderurgias, cerca de 40% do carbono que dá entrada é para alimentação dos fornos. O CO₂ poderia ser capturado antes ou depois da combustão do gás nos fornos sendo que a concentração de CO₂ no ar após a combustão seria de cerca de 27%. Existem outros processos da indústria do ferro que poderiam ser adequados à captura do CO₂ como por exemplo nos fornos a oxigénio onde os gases de exaustão contêm cerca de 16% de CO₂ e 70% de CO (Metz *et al.*, 2005).

Na fermentação de açúcares para produção de etanol, são libertados gases que contêm CO₂ num estado próximo do puro à pressão atmosférica (Tabela 3.4; Chauvel e Lefebvre, 1989; Maddox e Morgan, 1998; IEA GHG, 2002).

Tabela 3.4 – Propriedades dos gases em indústrias onde já é efetuada a captura de CO₂ (adaptado de Chauvel e Lefebvre, 1989; Maddox e Morgan, 1998; IEA GHG, 2002b)

Fonte	Concentração de CO ₂ % Volume	Pressão do gás Mpa	Pressão parcial do CO ₂ Mpa
Reações químicas			
Produção de amónia	18	2,8	0,5
Óxido de etileno	8	2,5	0,2
Produção de hidrogénio	15-20	2,2-2,7	0,3-0,5
Produção de metanol	10	2,7	0,27
Outros processos			
Processamento de gás natural	2-65	0,9-8	0,05-4,4

O CO₂ também é um produto indesejável em alguns casos como na indústria, nestes casos, o CO₂ terá de ser removido. As propriedades do CO₂ que é removido em algumas indústrias químicas são demonstradas na Tabela 3.3 (Campbell *et al.*, 2000; Gielen and Moriguchi, 2003; Foster Wheeler, 1998; IEA GHG, 1999; IEA GHG, 2002b). Comparando a Tabela 3.3 com a Tabela 3.4, verifica-se que a pressão parcial dos gases provenientes das indústrias onde é feita a combustão dos combustíveis é significativamente inferior à pressão dos gases libertados pela indústria química. A partir destes valores, conclui-se facilmente que a captura de CO₂ nas indústrias/processos de combustão será bastante mais difícil de efetuar quando comparada com a indústria/processos químicos (Metz *et al.*, 2005).

4. Captura de CO₂

4.1. Potencial CCS

A captura e armazenamento de CO₂ é designado como um processo tecnológico em que pelo menos 90% do CO₂ é capturado de fontes altamente emissoras, transportado para um local apropriado e armazenado em formações geológicas de forma segura e permanente. O armazenamento é efetuado a grandes profundidades (entre 700 e 5000m) (IEA, 2008).

A IEA afirma que o potencial desta tecnologia é enorme abrangendo a produção de energia e extração de hidrocarbonetos. É considerada a única tecnologia com potencial para reduzir de forma efetiva as emissões de CO₂ podendo representar uma redução de 20% nos cortes necessários até 2050. O papel do CCS é, por isso, fundamental, tal como afirmado pelo “EU Energy Roadmap 2050”. De acordo com a mesma agência, para atingir estes números, serão necessários 200 projetos CCS até 2020 e cerca de 3000 até 2050 (IEA, 2008)

A IEA estima que os custos associados aos objetivos propostos, sem o CCS, serão cerca de 70% mais elevados. Como resultado, a Europa não beneficiará apenas de uma economia mais amiga do ambiente mas também conseguirá crescimento económico potenciando a criação de empregos e aumentando a competitividade (IEA, 2008).

4.2. Métodos de captura de CO₂

O Sequestro de CO₂ é o processo que tem como objetivo impedir que o CO₂ presente nos combustíveis fósseis seja libertado para a atmosfera. Para isso, esse CO₂ deverá ser isolado e posteriormente armazenado de forma definitiva (Alves, 2008).

Existem três tipos de tecnologias de captura do CO₂ (para além dos processos industriais) aplicáveis a centrais de produção de eletricidade que estão atualmente a ser estudadas um pouco por todo o mundo – pós-combustão, oxicomustão e pré-combustão (Sardinha, 2010). Estas técnicas de obtenção de CO₂ são demonstradas na Figura 4.1.

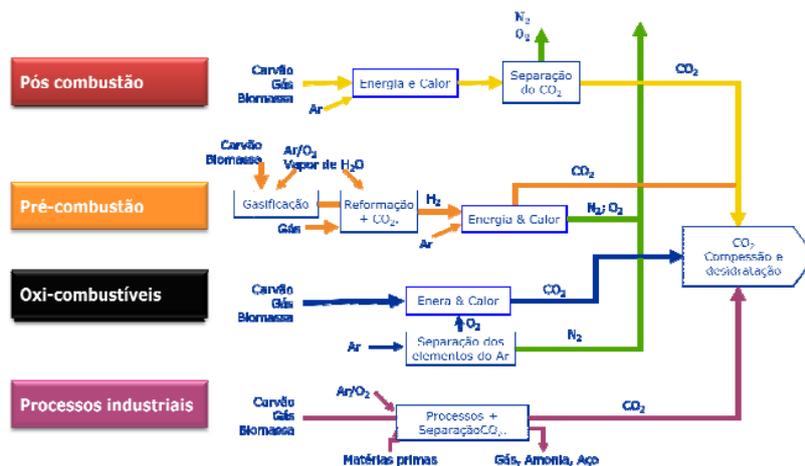


Figura 4.1 – Diagrama esquemático dos principais processos e sistemas de captura de CO₂ (Alves, 2008)

4.2.1. Pré combustão

A captura de CO₂ por pré-combustão é um processo através do qual o combustível é primeiro gasificado, produzindo-se uma mistura CO₂ e H₂, do qual o CO₂ pode ser recuperado e o H₂ aproveitado para produzir energia (Metz *et al.*, 2005).

O processo de pré-combustão para o sequestro do CO₂ pode ser dividido em vários blocos. Numa fase inicial, a partir do combustível fóssil cria-se uma mistura constituída basicamente por CO₂ e H₂. Numa outra fase é removido o CO₂ aí presente (Ferron e Hendriks, 2005).

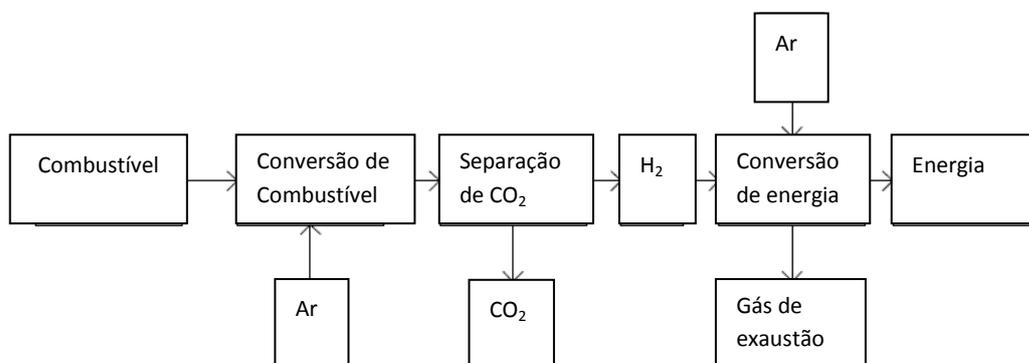


Figura 4.2- Diagrama sistema pré combustão (adaptado de Ferron e Hendriks, 2005)

Para a concretização de cada um destes dois blocos do processo podem ser seguidos vários processos, tendo sempre o mesmo objetivo, sequestrar o CO₂ presente no combustível fóssil. (Alves, 2008).

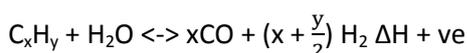
Em termos de reações químicas, podem-se distinguir as seguintes:

- Alteração do vapor (1) – É adicionado vapor ao combustível primário. Essa primeira reação (1), é endotérmica e ocorre com um catalisador a altas temperaturas (800 – 900 °C). A energia necessária é fornecida através da queima de parte do combustível refeito (combustível secundário). O restante, que não é queimado, é arrefecido recuperando-se esse calor que também favorece a reação inicial. Depois de reduzida a

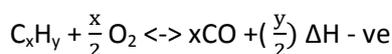
temperatura do combustível secundário, passa-se para o processo de remoção do CO (Alves, 2008).

- Oxidação parcial (2) – Adicionando oxigénio em vez do vapor de água (reação 2), o processo denomina-se de oxidação parcial se aplicado a combustíveis líquidos ou gasosos ou gasificação se aplicado a combustíveis sólidos, no entanto o princípio é o mesmo (Metz *et al.*, 2005)
- Reação água/gás (3) - Através da adição de água, o CO formado converte-se em CO₂. Isto permite reduzir a concentração do CO no “syngas” (ou no hidrogénio) de forma muito eficaz, atingindo-se concentrações entre 0,2 e 0,3 % de CO. Outros processos são também utilizados, mas com eficiências de conversão inferiores. Nesta fase do processo tem-se uma mistura de CO₂ e H₂. A concentração de CO₂ nessa mistura varia entre 15 e 60 % (em base seca) e a pressão total varia tipicamente entre 2 e 7 MPa, (Metz *et al.*, 2005). Para se obter uma fonte de energia livre de emissões, “basta” remover o CO₂ aí presente, obtendo-se H₂. O processo mais antigo para esse efeito tem mais de 30 anos e consiste na remoção do CO₂ através de processos de absorção com solventes químicos. Unidades mais antigas utilizam este processo, lançando para a atmosfera o CO₂ capturado. Contudo, unidades mais modernas utilizam para a separação do CO₂ um sistema sobre pressão, tipicamente cerca de 2,2 MPa, com absorventes sólidos, processo denominadas de Adsorção com Alternância de Pressão (*Pressure Swing Adsorber – PSA*). Este permite que todos os compostos com a exceção do H₂, sejam adsorvidos e consequentemente removidos. Atingem-se níveis de pureza de H₂ de 99,999%. Todas as possíveis contaminações, como componentes de enxofre presentes no combustível primário, são removidas imediatamente antes da injeção de vapor de água ou oxigénio. Pelo facto de o CO₂ removido conter também vestígios H₂, esse é adicionado à corrente que serve de combustível na primeira fase do processo, onde se dá a injeção de vapor. Essa combustão é possibilitada pela injeção de ar atmosférico, contendo CO₂, e os gases resultantes dessa combustão, assim como o CO₂ previamente adicionado, acabam lançados para a atmosfera (Alves, 2008).

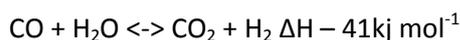
Alteração do vapor (1)



Oxidação parcial (2)



Reação água/gás (3)



Após a ocorrência das reações, o CO₂ é separado da mistura CO₂/H₂. A concentração de CO₂ pode ser na ordem dos 15 a 60% e a sua pressão de 2 a 7MPa. O CO₂ está, agora apto para armazenamento (Metz *et al.*, 2005).

Um vetor fundamental no processo, e em desenvolvimento paralelo, compreende os sistemas de queima do combustível, “syngas” ou outro gás. Esta área encerra uma grande importância no processo de melhoria de rendimento total do sistema. Com este processo de sequestro do

CO₂ é possível a obtenção de uma forma de energia que pode ser armazenada ou transportada para outro local, H₂, não havendo emissão de poluentes gasosos na sua queima. Por essa razão, este é um processo que encontra atualmente em aplicação na produção de H₂ através do melhoramento do vapor.

Atualmente a maior unidade em funcionamento produz cerca de 480 toneladas de H₂ por dia, sendo o metano o combustível primário. O processo é por isso conhecido como melhoramento do vapor de metano (*Steam Methane Reforming - SMR*). Neste processo podem ainda ser utilizados outros hidrocarbonetos de baixa massa molecular, como a nafta (Metz *et al*, 2005) Um outro campo de aplicação da tecnologia de pré-combustão é a redução da percentagem de carbono em combustíveis onde a relação H:C seja baixa. É exemplo disso a gaseificação do carvão com a obtenção do chamado carvão limpo.

Com base nos processos de gaseificação, estão a ser desenvolvidos vários processos para tornar o carvão um combustível menos poluente e mais eficiente. Pretende-se que estes processos sejam aplicados em unidades industriais, centrais termoelétricas ou outras instalações (Alves, 2008).

Tecnologias existentes:

- Alteração do vapor de gás e hidrocarbonetos leves
- Oxidação parcial de gás e hidrocarbonetos leves
- Alteração térmica de gás e hidrocarbonetos leves
- Reformador aquecido a gás
- Gasificação de carvão, resíduos de petróleo ou biomassa
- Gasificação de ciclo combinado integrado (IGCC) para produção de energia
- Hidrogénio proveniente do carvão da captura do carvão
- Multi produtos e combustíveis líquidos baseados em carbono
- Adsorção com oscilação de pressão
- Processos com solventes químicos
- Processos com solventes físicos

Tecnologias emergentes

- Reações de absorção
- Reatores com membranas para produção de hidrogénio com captura de CO₂
- Reformadores microcanal
- Conversão de hidrogénio e carbono
- Tecnologias baseadas em óxido de cálcio

4.2.2. Pós combustão

As emissões de CO₂ são provenientes, na sua maioria, de fontes que utilizam sistemas de combustão como cimenteiras, fornos em indústrias, produção de energia e produção de ferro e aço. Nestes processos de larga escala, a queima direta de combustível em câmaras de combustão é a forma mais económica para extrair e usar a energia contida no combustível, logo a importância estratégica da técnica de captura de CO₂ de pós combustão torna-se evidente quando confrontada com a realidade atual das fontes emissoras de CO₂ (Metz *et al*, 2005).

Neste processo, o CO₂ é separado da corrente gasosa resultante da queima do combustível por técnicas de separação. De entre as várias possibilidades para sequestrar o CO₂ é o processo mais simples e tecnicamente de aplicação mais fácil, estando já disponível comercialmente na indústria petrolífera. No entanto este processo é também o mais caro uma vez que necessita de muita energia (Chalmers e Gibbins, 2007).

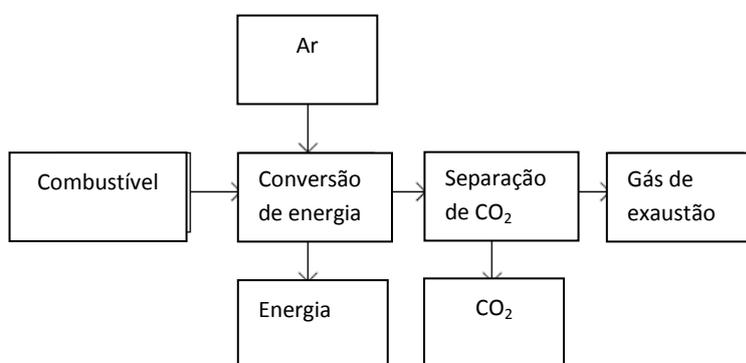


Figura 4.3 – Diagrama sistema pós combustão (adaptado de Feron e Hendriks, 2005)

Com este processo, como esquematizado na Figura 4.3 (Feron e Hendriks, 2005), o CO₂ é removido da corrente gasosa resultante da queima de combustíveis como o carvão, gás natural, óleos, ou biomassa. Neste caso, os sistemas de queima não requerem alterações. De entre as várias possibilidades para sequestrar o CO₂, a pós-combustão apresenta-se como o processo mais simples e tecnicamente de aplicação mais fácil. Da queima de quaisquer combustíveis fósseis, para além da energia resultam efluentes gasosos com elevadas concentrações de CO₂. O processo de captura por pós combustão assenta na afinidade que algumas substâncias têm com o CO₂ e que permitem o seu sequestro da corrente gasosa. Após a passagem do efluente pelo equipamento que sequestra a maioria do CO₂ presente, os restantes gases são lançados para a atmosfera (Alves, 2008).

Qualquer tentativa de mitigação da emissão de CO₂ para a atmosfera numa escala relevante terá de ser dirigida aos sistemas de combustão de forma a ter alguma relevância. Todos os projetos de captura de CO₂ neste tipo de sistemas têm como primeiro objetivo a separação do CO₂ dos restantes gases provenientes da queima de combustíveis fósseis. Estes sistemas de captura de CO₂ podem também ser utilizados em sistemas de combustão de biomassa, no entanto, estes sistemas são de menor escala. Os gases de combustão, normalmente encontram-se à pressão atmosférica. Devido à sua baixa pressão, à grande presença de azoto proveniente do ar e a grande envergadura dos sistemas, são gerados grandes fluxos de gás. O conteúdo de gases varia conforme o tipo de combustível usado (entre 3% para centrais combinadas a gás natural a 15% por volume para centrais a carvão). A Pós combustão pode ser utilizada em qualquer gás proveniente de centrais de qualquer tipo de combustível. No entanto, a pureza do combustível toma grande importância no esquema e custo das centrais de captura de CO₂ (Rao e Rubin, 2002).

Os gases provenientes de centrais a carvão para além de CO₂, N₂, O₂ e H₂O, contêm SO_x, NO_x, HCl, HF, partículas, mercúrio, outros metais e outros contaminantes orgânicos e inorgânicos o que dificulta a captura de CO₂ e a torna mais dispendiosa em termos energéticos, no entanto, existe já experiência para este tipo de captura em larga escala de forma a estimar com alguma certeza quais estes custos. Estão também a ser desenvolvidos vários estudos de forma a conseguir desenvolver sistemas mais eficientes e de baixo custo para os sistemas de pós

combustão seguindo todas as abordagens possíveis para a separação do CO₂ (Metz *et al.*, 2005).

Tabela 4.1 – Evolução expectável dos sistemas de captura de CO₂ por pós combustão (adaptado de Ferron, 2005)

Ano	1995	2005	2015
Eficiência da central	40%	45%	50%
Emissões de CO ₂ numa central sem sistema de captura	900 kg CO ₂ /MWh	800 kg CO ₂ /MWh	720 kg CO ₂ /MWh
Perdas elétricas devido à unidade de captura de CO ₂	0,446 kWh/kg CO ₂	0,306 kWh/kg CO ₂	0,196 kWh/kg CO ₂
Eficiência da central com uma taxa de captura de CO ₂ de 90%	25,5% (Menos 14,5%)	35,1% (Menos 9,9%)	43,6% (Menos 6,4%)
Emissões numa central com um sistema para capturar 90% do CO ₂ contido nos gases de combustão	141 kg CO ₂ /MWh	103 kg CO ₂ /MWh	82 kg CO ₂ /MWh

As previsões indicam que a penalização na eficiência relacionada com o funcionamento da unidade de captura irá diminuir com o tempo, passando dos 14,5% em 1995, para 6,4% em 2015 (Feron e Hendriks, 2005), assim como as necessidades energéticas relacionadas com a mesma.

O princípio de funcionamento da captura por pós-combustão baseia-se na reversibilidade das reações químicas, afetadas pelas diferentes temperaturas de operação, e os solventes mais testados atualmente são aqueles à base de aminas - solventes aquosos alcalinos, que reagem com o CO₂, um ácido, através de uma reação típica ácido-base - ou aqueles à base de amónia (Herzog, 2009).

Tecnologias existentes

- Processos de absorção
- Pré tratamento de gases de exaustão
- Captura em centrais de produção de energia penalizando a sua eficiência
- Efluentes

Tecnologias emergentes

- Outros processos de absorção
- Processos de adsorção
- Solventes sólidos
- Separação criogénica

Na Tabela 4.2 (Lecomte *et al.*, 2010; Metz *et al.*, 2005) é feito um resumo dos principais processos de pós combustão.

Tabela 4.2 - Métodos de captura do CO₂ por pós-combustão (adaptado de Lecomte, Broutin e Lebas, 2010; Metz *et al.*, 2005)

<p>Absorção por solventes</p>	<p>Químicos</p> <ul style="list-style-type: none"> - Recorrendo a compostos à base de aminas e amónia, esta é a técnica que oferece atualmente maiores possibilidades de aplicação a médio/curto prazo. - É uma técnica que tem mais sucesso no tratamento de fluxos gasosos com baixa concentração do CO₂ e quando se pretende um fluxo com elevada pureza. <p>Físicos</p> <ul style="list-style-type: none"> -Um solvente físico absorve o CO₂ sem a ocorrência de reação química -Dissolvem num líquido os compostos presentes no gás sem ocorrência de reação química. A regeneração é feita apenas pela variação de pressão, mais económica. - As condições de operação de um sistema convencional de queima, (baixa concentração do CO₂, pressão dos gases baixa, e temperaturas de cerca de 50°C) não são muito favoráveis à utilização deste tipo de solventes para captura. - São mais adequados ao tratamento de fluxos gasosos com elevada concentração e pressão parcial de CO₂. - Atualmente, não são considerados competitivos para o CCS porque teriam que se usar quantidades significativas de solvente, e não se atingiria mais que 90% de captura. <p>Mistos</p> <p>Os solventes mistos associam um solvente químico e um solvente físico. Não são usados para a escala de captura do CCS pretendida.</p>
<p>Adsorção</p>	<ul style="list-style-type: none"> - O CO₂ não apresenta pressão parcial suficientemente grande para que este método de captura tenha sucesso, assim como a temperatura dos gases de combustão é demasiado elevada - a quantidade de CO₂ recuperado por esta técnica é tanto maior quanto menor a temperatura dos gases, e maior a pressão parcial do gás a capturar. - Os materiais atualmente disponíveis para realizar esta separação, não são suficientemente eficazes, sendo até mais seletivos para capturar a água e o azoto presente nos gases, e as necessidades energéticas são comparáveis às da absorção por solventes químicos. - Estão em desenvolvimento outros compostos que a longo prazo poderão ser eficazes para a captura do CO₂ por adsorção, os MOF- <i>Metal Organic Frameworks</i>, mas atualmente, esta não é uma técnica suficientemente desenvolvida para aplicação a curto/médio prazo.
<p>Membranas</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Uma vez que a separação depende, principalmente, da pressão parcial e da concentração do CO₂ nos gases de combustão; os baixos valores apresentados destes dois parâmetros, dificulta esta tarefa, pela pouca 'força' para que a separação aconteça. - As membranas disponíveis atualmente para comercialização resultam em maiores penalidades energéticas e menores taxas de absorção, quando comparadas com um processo de absorção química.
<p>Separação criogénica</p>	<ul style="list-style-type: none"> - A captura consiste na anti-sublimação (à pressão atmosférica) do CO₂, transformando-o diretamente da fase gasosa para a fase sólida, numa superfície com temperatura abaixo dos -78,5°C. - Os custos associados à separação dos compostos através da diminuição da sua temperatura, não são viáveis para a captura do CO₂ devido aos enormes gastos energéticos

4.2.2.1. Absorventes químicos

Os processos de captura usando a pós combustão utilizam a natureza reversível das reações químicas de um solvente aquoso alcalino, normalmente uma amina, com um gás ou solução ácido.

O processo de um sistema comum de um sistema de absorção com agentes químicos é apresentado na Figura 4.4 (CO₂CRC Website).

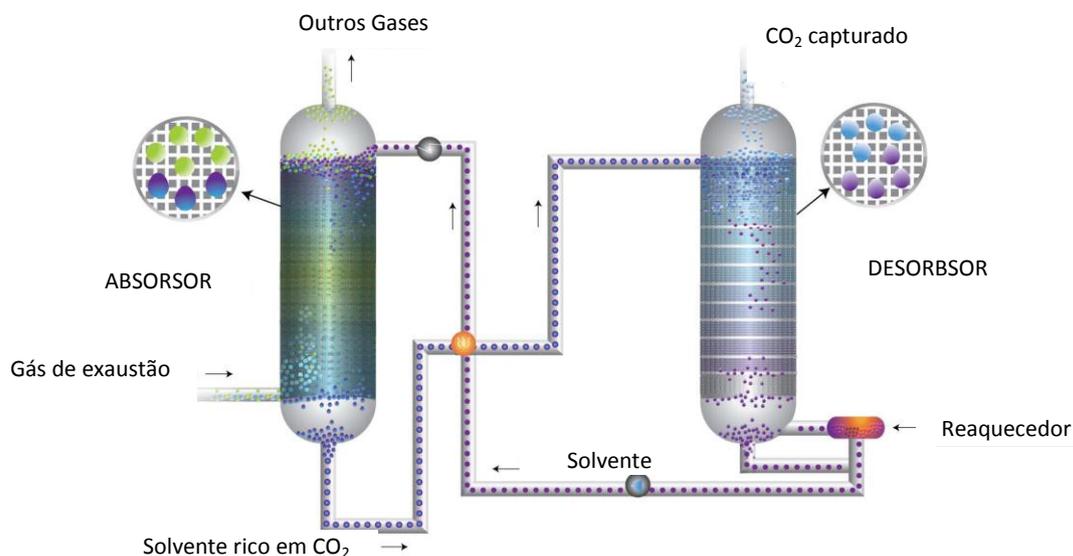


Figura 4.4 – Processo de recuperação de CO₂ utilizando absorção química (adaptado de CO₂CRC website)

Após arrefecer o gás, é colocado em contacto com o solvente na câmara de absorção. É necessário um ventilador para superar a queda de pressão na câmara de absorção. À temperatura típica na câmara de absorção (entre os 40 e os 60°C), o CO₂ é colocado em contacto com o solvente químico (Metz *et al.*, 2005).

Após o CO₂ estar em contacto com o solvente, é aplicado um chuveiro de água que permite remover tanto as partículas aí presentes como partículas de solventes que possam ter ficado retidas. Após esse passo, essa corrente gasosa abandona a câmara de absorção. Paralelamente, o absorvente rico em CO₂ é transferido para outra coluna onde se dá a libertação desse CO₂ e conseqüente regeneração do absorvente. Para se dar este processo, é elevada a temperatura nesta câmara a valores entre 100 e 140°C, sendo a pressão próxima da atmosférica (Alves, 2008).

O calor é fornecido à caldeira para manter as condições de regeneração. Este processo resulta numa perda térmica como resultado de aquecimento do solvente, fornecendo o calor necessário para remoção da ligação entre o CO₂ e o solvente químico e para produção de vapor que irá atuar como um gás de extração. O vapor é recuperado num condensador e volta para o extrator. O solvente “empobrecido” contendo uma quantidade bastante inferior de CO₂, é bombeado de volta à câmara de absorção através do permutador e um sistema para arrefecimento para reduzir a temperatura da câmara de absorção (Metz *et al.*, 2005).

Os parâmetros chave para determinação da melhor estratégia técnico-económica para a operação de um sistema de absorção de CO₂ são os seguintes (Metz *et al.*, 2005):

- Caudal dos gases de exaustão – Determina o tamanho da câmara de absorção o que representa uma percentagem assinalável do custo total;
- Percentagem de CO₂ nos gases – Uma vez que os gases, normalmente, estão à pressão atmosférica, a pressão parcial do CO₂ será de 3 a 15kPa. Abaixo destes valores, as aminas aquosas são os absorvedores mais adequados (Kohl e Nielsen, 1997);

- Remoção do CO₂ – Na prática, a recuperação de CO₂ tradicional encontra-se entre os 80 e 90%. A escolha exata poderá representar ganhos económicos assinaláveis uma vez que uma maior recuperação leva a uma coluna de absorção maior, maior penalização na energia despendida traduzida em maiores custos;
- Caudal de solvente – O caudal do solvente determina a envergadura da maior parte do equipamento necessário para além da câmara de absorção;
- Requisito de energia – O consumo de energia do processo é traduzido no somatório da energia térmica necessária para regenerar os solventes e a energia elétrica necessária para alimentar as bombas e os ventiladores. Também será necessária energia para comprimir o gás para a pressão adequada ao seu transporte e armazenamento.

4.2.2.2. Adsorventes

Em processos de adsorção para recuperação de CO₂ dos gases de combustão são utilizados filtros moleculares ou de carvão ativado para a sua adsorção. A adsorção do CO₂ é efetuada utilizando operações de oscilação de pressão (*pressure swing adsorption* – PSA) ou oscilações de temperatura (*temperature swing adsorption* – TSA). A maior parte das aplicações utiliza oscilações de pressão (Ishibashi *et al.*, 1999 e Yokoyama, 2003) uma vez que esta técnica necessita de ciclos de aquecimento mais curtos para as partículas sólidas durante a regeneração (Metz *et al.*, 2005).

O processo PSA pode ser considerado como uma sequência de três etapas básicas comuns a todos os processos PSA: pressurização, adsorção e despressurização. Durante a pressurização, o gás de alimentação (rico em CO₂) é comprimido no leito onde está o zeólito até que seja atingida a pressão de operação. À medida que a alimentação entra no leito, os componentes mais facilmente adsorvidos passam para a fase estacionária, criando-se uma zona de gás rica nos componentes menos adsorvidos, próximo da saída do leito. Na etapa de adsorção, parte desse gás sai da coluna como produto. A corrente de produto é formada pelos componentes menos adsorvidos (Neves e Schwartzman, 2005).

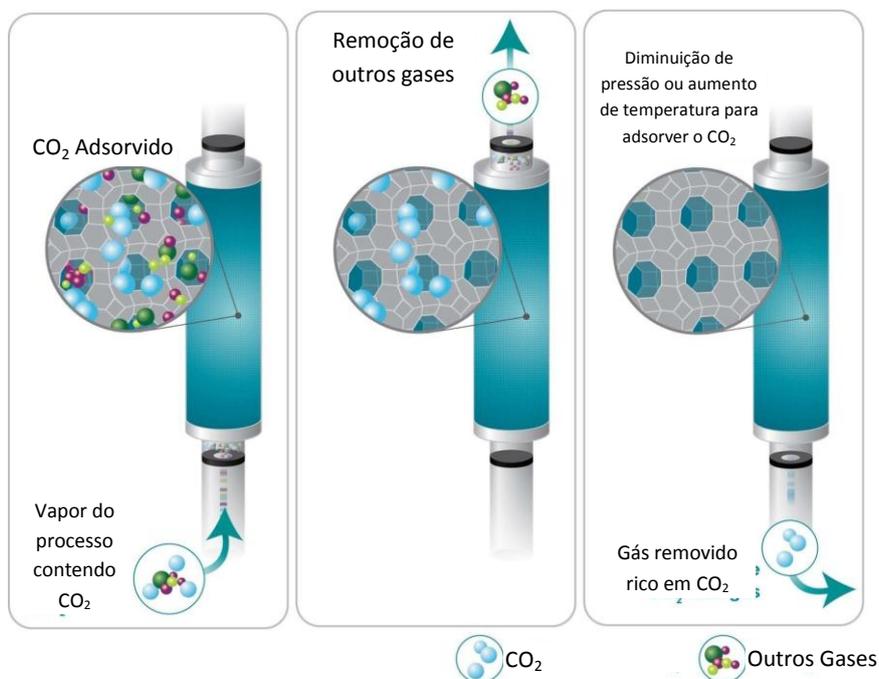


Figura 4.5 – Processo de adsorção (adaptado de CO2CRC website)

A principal característica de um processo PSA é que, durante a etapa de regeneração, as espécies preferencialmente adsorvidas são removidas pela redução da pressão total, ao invés de elevação da temperatura ou de purga com um agente deslocador. Este aspeto representa uma vantagem dos processos PSA sobre outros tipos de processos de adsorção porque a pressão pode ser alterada mais rapidamente que a temperatura, tornando possível a execução de ciclos rápidos e aumentando a produção por unidade de volume de leito adsorvente. Estas tecnologias com substâncias sólidas têm sido desenvolvidas com o objetivo de reduzir a energia necessária para a regeneração da substância que recolhe o CO₂ uma vez que as mesmas são capazes de operar em condições de altas temperaturas, limitando assim a perda energética associada (Alves, 2008).

O processo inerente aos adsorventes, que é o atualmente considerado com maior potencial, tem semelhanças com o já referido para os absorventes (líquidos). O efluente gasoso entra em contacto com o adsorvente, que pelas suas características sequestra o CO₂ aí presente. Contudo, ao contrário dos absorventes, neste processo não se dão reações químicas. O CO₂ é removido por processos físicos. As substâncias usadas para sequestrar o CO₂ são molecularmente formadas por conjuntos de malhas que funcionam como crivos à passagem da corrente gasosa, retendo aí o CO₂. A libertação do CO₂ é conseguida através da alteração das condições de pressão ou temperatura. Uma vantagem da utilização de adsorventes, em detrimento de absorventes, é que estes sólidos permitem o contacto com correntes gasosas de temperaturas mais elevadas do que o verificado com os métodos que recorrem a sistemas de absorção húmidos. Este facto proporciona uma menor penalização na eficiência do sistema. Um tipo de adsorventes com grande aplicação são os zeólitos. Estes são minerais naturais ou sintetizados caracterizados pela sua elevada seletividade na adsorção de moléculas pequenas, mesmo em baixas concentrações. Tal seletividade resulta da sua estrutura microporosa, como é visível no exemplo de zeólito presente na Figura 4.6 (Alves, 2008).



Figura 4.6 – Exemplo de um zeólito ([wikipedia website](#))

Outros adsorventes possíveis e atualmente em estudo para o sequestro de CO₂ são óxidos de sódio e óxidos de potássio. Outros, como os baseados em lítio ou em óxidos de cálcio (CaO), são também considerados. Os compostos à base de lítio, para um processo de calcinação-carbonação, foram já estudados no Japão, em 1998 (Metz *et al.*, 2005). Concluiu-se que o comportamento destes adsorventes é muito bom, apresentando uma boa reatividade, numa larga gama de temperaturas abaixo dos 700 °C, além de uma rápida regeneração a temperaturas altas e grande capacidade de regeneração e durabilidade na repetição dos ciclos captura-regeneração. Dado o elevado valor comercial dos compostos de lítio, a sua

durabilidade é um fator determinante para a sua aplicação. Um outro composto com capacidade para o sequestro de CO₂ é o CaO, porém note-se que este apresenta características distintas dos anteriormente referidos. A reação que permite sequestrar o CO₂ do efluente gasoso através de CaO dá-se de forma rápida para temperaturas superiores a 600°C. A sua regeneração, a calcinação de CaCO₃ originando CaO e CO₂, é favorável para temperaturas a partir dos 900 °C (com pressão parcial de CO₂ de 0,1 MPa) (Metz *et al.*, 2005).

A principal diferença entre o CaO e os compostos de lítio é o facto de que o adsorvente natural, CaCO₃, é rapidamente desativado. Por esse motivo é necessária uma corrente de adsorvente da mesma ordem de grandeza da massa de combustível que é consumido de forma a garantir o correto desempenho do sistema de captura e regeneração. Contudo, este adsorvente tem um custo baixo e pode ser utilizado na indústria cimenteira como matéria-prima. Um bom desempenho das substâncias que proporcionam a remoção do CO₂ será a chave para o sucesso desta tecnologia. Nesse sentido, a pesquisa de novas substâncias é uma área emergente e espera-se que a investigação origine novos compostos mais eficientes capazes de ultrapassar as limitações dos atuais.

A enorme quantidade de efluente gasoso nas unidades produtoras de eletricidade obriga a grandes áreas de contacto e grandes quantidades de adsorventes para uma eficaz remoção de CO₂. O equipamento necessário para a transferência dos mesmos entre reatores necessita por isso, ser de dimensões proporcionais. Esse consumo energético dos equipamentos de grandes dimensões, aliado à energia necessária para a regeneração do adsorvente, representa uma relevante percentagem da energia consumida no processo que dá origem à já referida diminuição de eficiência do sistema.

4.2.2.3. Membranas seletivas

Os processos utilizando membranas são usados comercialmente para remoção do CO₂ de gás natural a alta pressão e contendo grandes concentrações de CO₂ (Metz *et al.*, 2005).

O processo de aplicação de membranas seletivas para sequestro de CO₂ de um efluente gasoso é esquematizado na Figura 4.7 (Metz *et al.*, 2005).

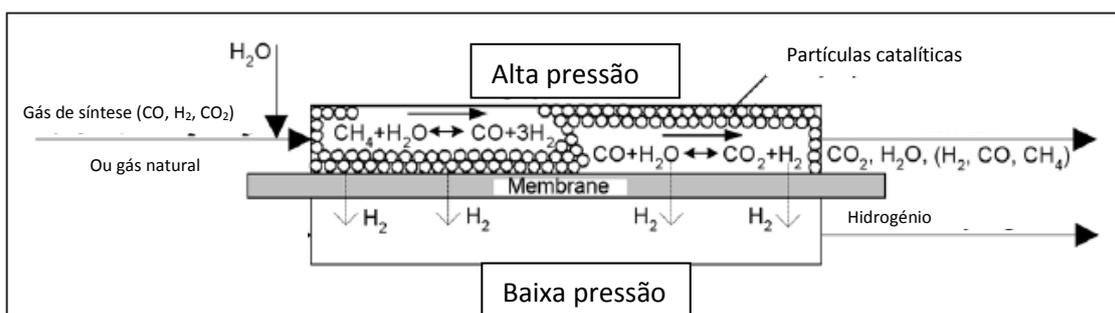


Figura 4.7 – Princípio de funcionamento de um reator com membrana seletiva (adaptado de Metz *et al.*, 2005)

Conhecem-se membranas que permitem a separação de vários elementos, como o H₂, CO₂ ou O₂. Por sua vez, estas membranas podem ter diferentes origens, desde polímeros, materiais metálicos ou cerâmicos, e a sua seletividade está relacionada com a sua constituição. A separação de substâncias por este processo já se verifica em alguns processos industriais, como a remoção de CO₂ do gás natural, onde o gás está a altas pressões e a concentração de CO₂ é elevada (Metz *et al.*, 2005).

Contudo, a baixa pressão parcial do CO₂, comum em efluentes gasosos (entre 3 e 15 kPa) origina fracas forças que impelem o gás a atravessar a membrana, dificultando por isso a separação do CO₂. Todavia a utilização de membranas nunca foi testada em condições de grande escala, necessárias para a captura de CO₂. Para a separação pretendida, remoção de CO₂ das correntes gasosas, quando comparada a utilização das atuais membranas seletivas com a aplicação dos processos de absorção/adsorção, as membranas apresentam grandes penalizações na eficiência energética das unidades de produção de energia. Para além disso, as atuais membranas apresentam também uma menor eficiência na remoção do CO₂ (Metz *et al.*, 2005).

Dadas as suas limitações e características, as membranas seletivas são encaradas como elementos importantes no melhoramento dos sistemas de absorção/adsorção. A utilização das membranas, nestas circunstâncias, tem recebido grande atenção, sendo essas vistas como “membranas híbridas”. Esta aplicação das membranas permite, pois, uma grande área de contacto com o efluente gasoso, possibilitando a compactação de todo o sistema. A membrana é, neste caso, a barreira entre o efluente e o líquido (absorvente), já que a membrana não se envolve no processo de separação. No caso de membranas porosas, os compostos difundem-se através dos poros, sendo depois recolhidos pelo líquido/sólido. No caso de membranas não porosas, os compostos são dissolvidos na membrana e depois difundem-se através da mesma. A área de contacto entre o gás e o líquido é continuamente assegurada pela membrana, independentemente da taxa de circulação do efluente gasoso ou do líquido. Nestes casos, a seletividade é determinada pelo absorvente/ adsorvente em utilização. A utilização deste tipo de sistemas combinados (membrana/ solventes) melhora o desempenho operacional das unidades, para além de fixar a área de interface para a transferência de massa, o que permite variar o caudal, quer do efluente gasoso, quer da substância que remove o CO₂ (Metz *et al.*, 2005). Como já referido, este sistema permite a compactação de equipamentos, levando por essa via também à redução de custos.

Um parâmetro fulcral é a eficaz combinação entre o solvente e a membrana em causa, assegurando que não se verifique transferência de solvente através da membrana, mesmo em condições de baixas pressões do efluente gasoso, pressões que não promovam a transferência do gás. Estas membranas (facilitadoras de transporte) assentam no princípio de formação de compostos complexos ou em reações químicas reversíveis dos componentes presentes no efluente gasoso com os componentes presentes na membrana. Esses complexos ou produtos das reações são depois transportados através da membrana. Como nos processos de transferência em membranas induzido por diferenças de pressão, as forças que induzem a separação dos componentes é a diferença da pressão parcial dos componentes a ser transferidos. À medida que a pressão total aumenta na “alimentação”, a permeabilidade de componentes indesejados aumenta. Isto é resultado direto da diminuição de seletividade. A seletividade é também afetada pela redução da espessura da membrana.

4.2.3. Oxidcombustão

O processo de oxidcombustão elimina o azoto do gás de exaustão através de uma combustão dos hidrocarbonetos ou combustível carbónico numa mistura de oxigénio puro com CO₂ ou em oxigénio puro (Metz *et al.*, 2005). Na Figura 4.8 (Feron e Hendricks, 2005) é esquematizado o processo de oxidcombustão.

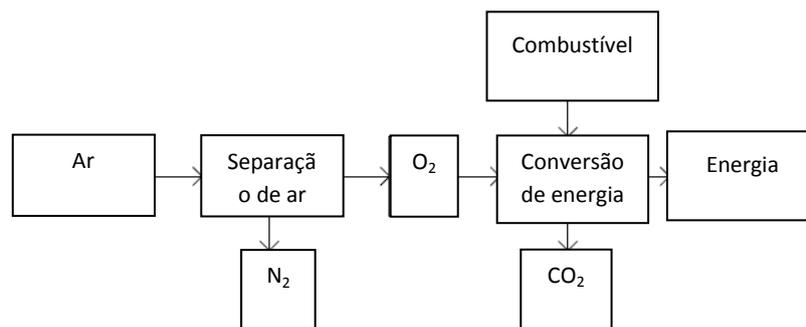


Figura 4.8 – Esquema do processo de oxidação (adaptado de Feron e Hendricks, 2005)

Existem três aspectos importantes na queima por oxidação: a forma como se obtém o O₂, que geralmente é feito pela unidade de separação de ar (*Air Separation Unit* conhecida por ASU) por ser a técnica já disponível, o sistema de reciclagem do fluxo de gases de combustão, e o sistema de purificação e compressão do CO₂ obtido (Anheden *et al.*, 2005).

Na Figura 4.9 (Vattenfall *website*) é esquematizado pormenorizadamente o processo de oxidação onde o O₂ e CO₂ são reciclados.

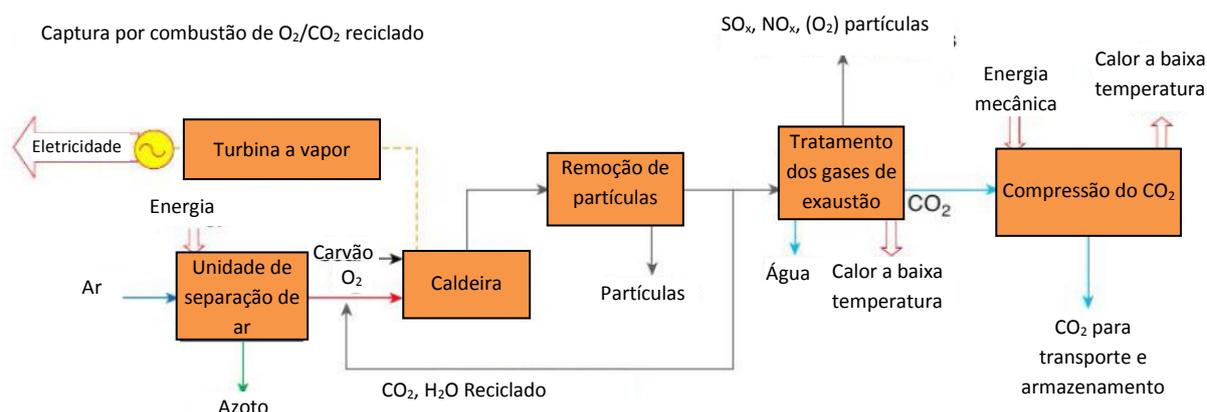


Figura 4.9 – Esquema pormenorizado do processo de oxidação com O₂/CO₂ “reciclado” (adaptado de Vattenfall *website*)

Na presença de O₂ e de gases reciclados, a combustão apresenta uma temperatura aproximadamente de 3500°C, muito acima dos valores normais da combustão em presença de ar, que rondará os 500/600°C, porque o CO₂ e o vapor de água, têm capacidades térmicas superiores quando comparadas com o N₂ que dilui o CO₂ no ar na combustão convencional (Anheden *et al.*, 2005).

Para controlar as elevadas temperaturas na caldeira faz-se a reciclagem de parte do fluxo dos gases de combustão para dentro desta, por recirculação externa, após a passagem dos gases nas turbinas e remoção das partículas (Jordal *et al.*, 2004). A reciclagem dos gases de combustão poderá ser feita por duas formas; recirculação interna ou externa, sendo que na primeira, jatos de O₂ são introduzidos momentaneamente, induzindo a reciclagem dentro da caldeira, e na segunda, parte do fluxo gasoso é reenviada para a caldeira por um sistema de tubos, após remoção de partículas, sendo a forma mais simples de o fazer, com reciclagem de 60 a 70% dos gases de combustão.

Devido ao facto de se utilizar apenas O₂ e parte dos gases reciclados na combustão, o volume de gases na caldeira é mais pequeno porque a quantidade que diz respeito ao N₂ (o maior constituinte do ar, 79%) é removido, e a densidade destes maior, pois o peso molecular do CO₂ é de 44, e o do N₂ é 28, característica facilita a separação do CO₂ dos restantes gases (Buhre *et al.*, 2005).

As emissões gasosas resultantes da oxidação também são diferentes de uma central convencional - a formação de NO_x é mais pequena porque se removeu o N₂ do ar, apesar da possibilidade de formação deste composto permanecer devido à composição do combustível queimado, apesar de se estimar que cerca de 60 a 90% do total de emissões de NO_x possa derivar do combustível (Anheden *et al.*, 2005).

Experiências feitas mostram que a queima de carvão na presença de concentrações mais elevadas de O₂, leva a um aumento da taxa de emissão de NO_x, propiciada pelas altas temperaturas, apesar de em comparação com a combustão convencional, estes valores continuarem a ser mais baixos. No mesmo estudo comprova-se que a temperatura da chama aumenta com o aumento da concentração de O₂, assim como que a combustão feita na presença de gases reciclados secos, tem menores taxas de formação de NO_x, quando comparadas com a combustão na presença de gases reciclados húmidos. No mesmo estudo não se registaram variações significativas relativamente aos níveis de SO₂ na oxidação, quando comparados com a combustão convencional, apenas um aumento de concentração devido à diminuição dos gases presentes na caldeira - o volume total do fluxo dos gases no sistema é mais pequeno, porque menos N₂ e CO₂ estão presentes para diluir o SO₂ (Croiset e Thambimuthu, 2001).

As taxas de pureza e compressão do CO₂ variam consoante o uso que este vai ter, mas geralmente pretende-se que o fluxo obtido na queima tenha uma concentração de 95% de CO₂, que não tenha na sua constituição gases não condensáveis como o N₂, o argón ou o O₂, que não tenha água (para evitar a corrosão e evitar a formação de hidratos), que não tenha partículas, e que esteja pressurizado a cerca de 110 bar (Jordal *et al.*, 2004).

Para fins de remoção de CO₂, a técnica está ainda em desenvolvimento, enquanto que para fins industriais, este princípio é já aplicado em sectores como a produção de alumínio, aço ou vidro. Este processo, para além de produzir energia elétrica, originará vapor de água (H₂O), CO₂ e O₂ (em excesso na mistura para garantir uma combustão completa). Outros contaminantes podem ser encontrados devido à sua existência no combustível ou devido a fugas do ar atmosférico para o sistema. Este processo elimina o N₂ e seus derivados do efluente gasoso, uma vez que a combustão dos hidrocarbonetos ou outro combustível orgânico é proporcionada pela presença de oxigénio puro ou uma mistura de oxigénio e CO₂. Uma eficaz remoção de inertes ou gases contaminantes pode permitir que uma segunda fase, necessária para essa remoção, seja eliminada (Alves, 2008).

Como resumo do processo de oxidação:

- Elimina os compostos azotados dos gases de exaustão;
- Os gases de exaustão são essencialmente CO₂ e vapor de água;
- É necessário condensar a água;
- O CO₂ é seco e comprimido antes de ser enviado para o transporte.

4.3. Obtenção do O₂

O modo de produzir O₂ puro através de uma unidade de separação de ar (ASU- *Air Separation Unit*) é uma tecnologia madura sem grande margem para melhorias, sendo atualmente a forma mais simples que permite obter grandes quantidades de O₂, podendo consumir no entanto cerca de 20% da potência debitada pela central (Jordal *et al.*, 2004).

Um dos grandes obstáculos à tecnologia de oxidação é a necessidade de grandes quantidades de O₂ para a combustão, e o facto de as formas atualmente disponíveis de o obter serem muito intensivas energeticamente. Sob o ponto de vista indicativo, as necessidades de O₂ diárias para realizar a oxidação numa central de 500 MW a carvão pulverizado rondarão as 10 000 toneladas (Anheden *et al.*, 2005).

Na Tabela 4.3 (Sardinha, 2010), estão evidenciadas os métodos para obtenção do O₂ puro.

Tabela 4.3 – Métodos de obtenção do O₂ (adaptado de Sardinha, 2010)

Método para obtenção do O ₂	Princípio de funcionamento
Separação criogénica	Diferenças nos pontos de condensação dos constituintes do ar
Adsorção por zeólitos	Baseando-se na adsorção preferencial dos componentes gasosos em sólidos
Membranas	Difusão preferencial de um constituinte do ar através de uma membrana
Combustão química	Transferência do O ₂ do ar de combustão para o combustível gasoso através de um transportador de oxigénio sólido
Tecnologia CAR (Adsorção do carbono a altas temperaturas)	Materiais sólidos, como certos tipos de <i>perovskite</i> (espécie mineral de óxido de titânio de cálcio composto de titanato de cálcio), com grande seletividade para o O ₂ são capazes de reter grandes quantidades deste a altas temperaturas libertando por fim CO ₂ , vapor e O ₂

4.4. Processos industriais

O processo de isolamento de CO₂ efetua-se recorrentemente em alguns processos industriais, por motivos que não os ambientais, visto que, depois de separado, o CO₂ é libertado para a atmosfera, dado não existirem incentivos à implementação de outros procedimentos. Exemplos deste processo são as unidades de produção de gás natural, onde no processo de purificação, o CO₂ é removido (Alves, 2008).

Dependendo da sua origem, o gás natural apresenta diferentes concentrações de CO₂ na sua constituição natural. Contudo, as especificações dos gasodutos por onde o gás natural circula, geralmente exigem que a concentração máxima de CO₂ seja inferior a 2% em volume. A razão deste facto deve-se a princípios de prevenção de corrosão dos gasodutos, aumentar o poder calorífico do gás, assim como melhorar a eficiência no seu transporte (Alves, 2008).

Apesar de não se conhecer com precisão qual a percentagem de CO₂ no gás natural recolhido dos vários locais espalhados pelo globo, é razoável assumir-se que metade desta matéria-prima contém mais de 4% de CO₂ em volume (Metz *et al.*, 2005).

Tendo sido, em 2003, a produção mundial de gás natural de 2618,5 mil milhões de metros cúbicos, a redução da concentração de CO₂ de 4 para 2%, em metade dessa produção, representa pelo menos 50 Mton CO₂ /ano (Metz *et al.*, 2005). Esta fonte de CO₂ ilustra, aliás, o potencial que a tecnologia de CCS tem neste campo. Atualmente estão em operação duas unidades de produção de gás natural onde o CO₂ é capturado e armazenado: a unidade da BP In Salah, na Argélia, e a unidade da Statoil, em Sleipner, no mar no Norte (Metz *et al.*, 2005).

O processo de injeção de CO₂ está também a ser efetuado nos Estados Unidos da América, para facilitar a extração de gás natural. Nestas unidades (Beecy e Kuuskraa) são anualmente injetados 6,5 milhões de toneladas de CO₂. Note-se também que as atividades de produção de cimento, aço ou de amónia são algumas das que implicam a separação de CO₂ nos seus processos normais de laboração (Alves, 2008).

A nível mundial, o sector industrial com maior consumo de energia é destacadamente o sector da produção de ferro e aço. Este sector representa entre 10 e 15% da energia consumida pelo sector industrial e, por sua vez, estão associadas a este sector de atividade emissões de 1442 Mton CO₂, no ano de 1995 (Metz *et al.*, 2005).

Da produção de cimento resultam cerca de 6% do total de emissões de CO₂ originado em fontes estacionárias, emissões essas com concentrações entre 15 e 30% em volume. Comparativamente, tipicamente as centrais termoelétricas têm emissões com concentrações de CO₂ entre 3 e 15%. As elevadas concentrações de CO₂, neste sector, resultam não só da queima de combustíveis fósseis para se atingir as elevadas temperaturas necessárias à calcinação das rochas (calcárias), como também devido à própria reação de conversão de carbonato de cálcio (CaCO₃) a óxido de cálcio (CaO) com libertação de CO₂ (Alves, 2008).

A produção de H₂ é um outro sector que origina à libertação de CO₂, propício a ser sequestrado e armazenado. Na maioria das unidades atuais, a produção baseia-se em processos PSA (*Pressure Swing Adsorver*). Nestas unidades, a remoção de CO₂ seria atingida através de pequenas alterações no processo. Estas podem ser projetadas para a recolha do H₂ puro assim como recolher separadamente o CO₂ sendo as emissões gasosas, um terceiro produto, livre de H₂ e de CO₂ que será libertado para a atmosfera (Alves, 2008).

5. Transporte de CO₂

O transporte é a fase da captura de CO₂ que liga as fontes de CO₂ e o seu local de armazenamento. O transporte do gás é regulado pelas normas relacionadas com a saúde e segurança pública no que diz respeito ao transporte de gases por gasodutos ou por navios. Para o transporte em largas distâncias e grandes quantidades, o gasoduto é a solução adotada sendo que o transporte marítimo é utilizado tipicamente em projetos de menor escala. Os gasodutos permitem o transporte do gás a vários quilómetros de distância e em qualquer situação, por terra ou mar, montanhas, ártico, etc. (Metz *et al.*, 2005).

Quando os volumes de CO₂ têm como destino um local a alguma distância da costa, o transporte por navios poderá ser preferível por ser mais barato. Já o transporte terrestre oferece poucas vantagens, uma vez que os custos com o transporte aumentariam significativamente, apesar de ser uma opção viável numa primeira fase em projetos de investigação e demonstração de pequena escala (IEA, 2008; Metz *et al.*, 2005).

O CO₂ pode ser transportado em 3 estados, líquido, sólido ou gasoso. O transporte à escala comercial utiliza tanques, gasodutos e navios para o transporte de CO₂ líquido e gasoso. O gás transportado a uma pressão perto da pressão atmosférica ocupa muito volume de forma que são necessárias instalações de grande envergadura. Devido a este fato, o gás é comprimido e transportado por gasodutos, no entanto, pode ainda ser liquefeito, solidificado ou hidratado e assim ocupar um volume ainda mais reduzido. A liquefação é uma tecnologia bastante desenvolvida para o transporte do gás por navios como GPL (Gás de Petróleo liquefeito) e GNL (Gás Natural Liquefeito). A solidificação necessita de uma grande quantidade de energia quando comparada com outras tecnologias e é de viabilidade inferior do ponto de vista económico (Metz *et al.*, 2005).

A liquefação do CO₂ ocorre a pressões superiores a 5,1 atm, como se observa na Figura 5.1 (Metz *et al.*, 2005), o ponto triplo, onde ocorrem as 3 fases simultaneamente, acontece quando se propicia a pressão de 5,1 atm e simultaneamente uma temperatura de -56,6°C. A variação desses parâmetros promove estados físicos diferentes (Metz *et al.*, 2005).

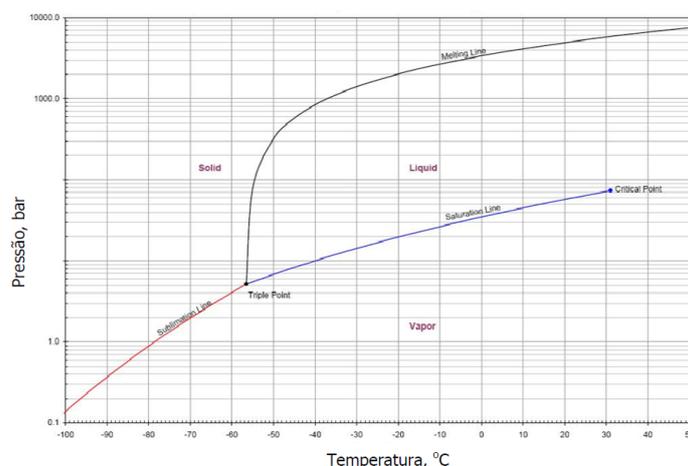


Figura 5.1 - Diagrama de estado do CO₂ em função da pressão e da temperatura (Metz *et al.*, 2005)

Para ser transportado em gasodutos o CO₂ tem que ser desidratado e não conter H₂S para evitar corrosão (IEA, 2008) e comprimido a uma pressão acima dos 8MPa para evitar duas

fases e ser mais facilmente transportado, diminuindo os custos associados (Metz *et al.*, 2005). Apesar disto, é possível conceber gasodutos resistentes à corrosão, que poderiam operar mesmo na presença de água, H₂S e outros contaminantes (Sardinha, 2010).

Em zonas altamente populosas, a passagem destas estruturas deve ser monitorizada para evitar as fugas do CO₂ para a atmosfera, sendo que o tipo de problemas que estas estruturas têm que enfrentar não são maiores que aqueles associados ao transporte de hidrocarbonetos, para além de geralmente as fugas registadas serem em número muito reduzido (Sardinha, 2010).

O transporte do CO₂ por navio é potencialmente perigoso, assim como é o transporte de hidrocarbonetos, sendo necessário seguir normas para evitar os eventuais acidentes. As propriedades do CO₂ liquefeito não são muito diferentes das propriedades dos gases liquefeitos de petróleo, e a tecnologia pode ser adaptada aos transportadores de CO₂. No entanto, o desenvolvimento de tamanha infraestrutura implica um profundo estudo acerca da forma como esta se desenvolverá, isto é, o ideal seria que ela se conjugasse de tal forma que as fontes possíveis do CO₂ se fossem 'juntando pelo caminho. Para desenvolver tal infraestrutura é necessário avaliar as fontes de CO₂ e os locais possíveis de armazenamento, para identificar *clusters* (Sardinha, 2010).



Figura 5.2 – Transporte de CO₂ por navio (swetcrudereports website)

As pesquisas e desenvolvimentos da tecnologia de transporte de gás natural com vista à substituição dos sistemas de transporte de gás natural liquefeito estão em progresso e poderá ser aplicada ao transporte de CO₂ no futuro. No transporte por gasodutos, o volume é reduzido através do transporte a alta pressão: Depois de capturado o CO₂ pode ser comprimido até cerca de 150 bar (Plasynski *et al.*, 2009), tipicamente, a pressão de transporte situa-se entre os 10 e 80 bar (Metz *et al.*, 2005) sob a forma gasosa por gasodutos ou navios, ou em estado líquido por navios, gasodutos ou transporte terrestre (IEA, 2008) até aos locais de armazenamento.

O transporte de CO₂ por gasodutos é comum e associado a atividades de EOR e o EGR. Nos EUA existem cerca de 5600 km de infraestruturas dedicadas a este fim em funcionamento há quase quatro décadas com capacidade de transportar cerca de 50 Mton de CO₂ anuais (IEA, 2008). Estas estruturas à base de aço que não sofrem corrosão na presença de CO₂ seco são semelhantes àquelas que transportam o gás natural. À escala de desenvolvimento do CCS

pretendida em 2050, onde se prevê que não só as centrais térmicas mas também as indústrias tenham sistemas de captura do CO₂, a melhor forma de o transportar é via gasodutos (Plasynski *et al.*, 2009).

O gasoduto de transporte de CO₂ mais antigo é o *Canyon Reef* no estado do Texas, EUA, associado a uma central de processamento de gás que iniciou suas atividades em 1972 e que tem cerca de 225 km de extensão com capacidade de transportar anualmente cerca de 5Mton de CO₂ (Metz *et al.*, 2005).



Figura 5.3 – Sistema de transporte de CO₂ por gasoduto (Princeton website)

6. Armazenamento de CO₂

O armazenamento de CO₂ é a última fase do processo e a razão que justifica todo o esforço necessário ao seu sequestro da corrente gasosa. O sucesso desta etapa, o armazenamento definitivo do CO₂, é fulcral para a existência desta tecnologia. Não sendo uma operação tecnologicamente tão exigente como o seu sequestro, o armazenamento do CO₂ é, sem dúvida, a fase mais crítica e controversa em termos ambientais (Alves, 2008).

Depois de capturado e transportado, o CO₂ é injetado em geral a grandes profundidades (> 800m) em formações geológicas de características apropriadas que garantam a retenção e fixação do CO₂ durante milhões de anos (Figura 6.1; CO₂CRC *website*). Um local favorável ao armazenamento deverá ter um volume suficientemente grande, deverá ter as condições físico-químicas ideais para armazenar por milhões de anos os volumes de CO₂ injetados e ter uma camada selante que o mantenha (Plasynski *et al.*, 2009; Bachu, 2002). Um reservatório ideal necessita de uma rocha porosa e permeável, que apresente capacidade de armazenamento elevada, e ainda tenha uma rocha impermeável a atuar como selante, de forma a evitar subida do CO₂ para camadas geológicas superiores (Sardinha, 2010).

Para ser transportado e injetado em profundidade, o CO₂ sofre compressão de modo a reduzir o volume necessário para o armazenamento e a diminuir a sua mobilidade. É injetado através de um ou mais furos numa formação geológica porosa e estável – o mesmo tipo de rocha que reteve naturalmente durante milhões de anos o petróleo, o gás natural e o CO₂ no subsolo - onde fica retido por rochas impermeáveis que atuam como selantes, impedindo a ascensão deste (ZEP *website*).

O armazenamento pode ser efetuado em reservatórios de água salina (rochas porosas saturadas com água de salinidade muito superior à da água do mar, impróprias para consumo doméstico ou uso agrícola, também designados por aquíferos salinos profundos a mais de 800m), em reservatórios de petróleo e gás natural esgotados, em camadas de carvão não exploráveis e noutros ambientes geológicos (basaltos, sedimentos do fundo oceânico sob a forma de hidratos de CO₂, carbonatação mineral, etc.) (ZEP *website*).



Figura 6.1 - Características das rochas onde é possível de um ponto de vista técnico armazenar geologicamente o CO₂ (adaptado de CO₂CRC *website*)

Uma outra hipótese de armazenamento é ainda o aproveitamento do CO₂ em atividades de EOR (*Enhanced Oil Recovery*) ou de EGR (*Enhanced Gas Recovery*) – em português, recuperação estimulada de petróleo e gás, respetivamente - técnica que permite aumentar a extração de petróleo ou de gás de campos praticamente esgotados (Figura 6.2; CO₂CRC *website*). Esta técnica usada há já cerca de 30 anos na indústria de exploração de hidrocarbonetos (ZEP *website*) demonstra que o CO₂ pode ser armazenado com segurança e sem fugas em reservatórios geológicos. Através da injeção deste gás em profundidade, consegue-se aumentar a vida útil nos campos de exploração de petróleo, recuperando até 40% do petróleo residual deixado no reservatório após a produção inicial e recuperação convencional com injeção de água (Blunt *et al.*, 1993).

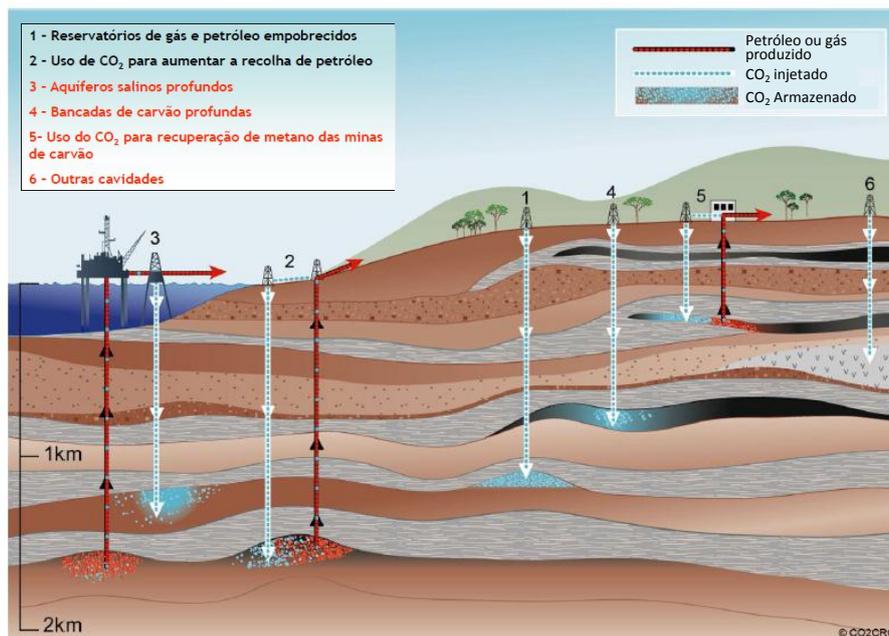


Figura 6.2 - Opções para o armazenamento geológico do CO₂ (adaptado de CO₂CRC *website*)

Os reservatórios de aquíferos salinos são considerados as formações geológicas com maior capacidade de armazenamento do CO₂ (ZEP *website*). O projeto de injeção de CO₂ em Sleipner, no Mar do Norte, é o melhor exemplo de um projeto de sucesso de armazenamento geológico de CO₂ em aquíferos salinos, que está a injetar cerca de 1 Mton CO₂ por ano desde Setembro de 1996, sem nenhum registo de fugas até ao presente (ZEP *website*).

Algumas estimativas relativamente à capacidade mundial de armazenamento geológico do CO₂ apontam para uma capacidade compreendida entre os 2000 a 10 000 Gton de capacidade, valores suficientes para armazenar décadas de emissões se as taxas atuais de 28 Gton por ano permanecerem idênticas. No entanto estes valores podem até ser maiores com o conhecimento cada vez mais profundo no que respeita ao sequestro do CO₂ pela experiência que vai sendo adquirida (Bradshaw *et al.*, 2007; Metz *et al.*, 2005).

Estima-se que os reservatórios com maior capacidade de armazenar o CO₂ são os aquíferos salinos. No entanto estas estimativas incertas devido à pouca informação de campo existente, não acontecendo o mesmo com os reservatórios de gás e de petróleo, que por serem amplamente estudados devido ao seu valor comercial, são bem conhecidos (Herzog, 2009). Apesar destes valores resultarem de estimativas, é consensual que a capacidade para armazenar o CO₂ é mais do que suficiente para que o CCS faça parte de uma estratégia para redução das emissões de CO₂ mundiais (Sardinha, 2010).

6.1. Armazenamento geológico

A superfície da Terra é o maior reservatório de carbono conhecido, para além de todo o carbono armazenado na biosfera e no solo, o carbono encontra-se armazenado também sob várias formas como em carvão, petróleo, gás natural, rochas calcárias e mesmo no seu estado mais puro, CO (Metz *et al.*, 2005).

O armazenamento de carbono na crosta terrestre tem sido um processo natural desde a sua criação. Contudo, a partir da década de 70 nos EUA, este armazenamento começou a ser induzido pelo Homem. Com o objetivo de facilitar a recolha de petróleo, o CO₂ resultante do processo de refinação foi, e continua a ser, colocado nos reservatórios provocando assim a expulsão do crude. Não sendo inicialmente o objetivo prioritário deste processo a preservação ambiental, este processo tem vindo a ser utilizado na indústria petrolífera em todo o mundo, evitando-se dessa forma que algum CO₂ seja libertado para a atmosfera (Wilson *et al.*, 2003).

O armazenamento geológico de CO₂ como uma medida de mitigação de emissão de gases com efeito de estufa foi inicialmente proposto na década de 70 mas não foram desenvolvidas pesquisas até à década de 90 quando a ideia ganhou credibilidade através do trabalho desenvolvido por cientistas em nome individual ou como grupos de trabalho (Bachu *et al.*, 1994).

Hoje, todas as grandes companhias petrolíferas, de minério de carvão e de geração de eletricidade estudam, com o objetivo de mitigar os seus efeitos ambientais, essa forma de armazenamento geológico. Por este facto a partir da década de 90 esta tecnologia passou de um conceito de pouco interesse a uma tecnologia com grande potencial para fazer frente aos problemas ambientais (Metz *et al.*, 2005).

O armazenamento geológico pretendido apenas poderá ocorrer em algumas zonas do planeta que apresentam características geológicas muito específicas. Sem dúvida que os reservatórios existentes e que retiveram gás natural e petróleo ao longo de milhões de anos são locais com provas dadas, de que possuem todas as características necessárias ao armazenamento do CO₂. Outras zonas, com as mesmas características geológicas estão também já identificadas. As características procuradas são a existência de uma camada de arenito poroso preenchido com água salgada, coberto com uma camada de xisto impermeável de forma a impedir a fuga do CO₂. Todas estas camadas estão bem abaixo dos níveis da água potável. A injeção de gases em zonas rochosas, é também utilizado em todo o mundo para o armazenamento de gás natural em grande escala, como acontece em Portugal. Este armazenamento é realizado através da colocação de gás natural em cavernas subterrâneas a alta pressão (pressão máxima de 180 bar). Essas cavernas estão construídas na zona do Carriço devido às características geológicas da zona dividem-se por 6 cavernas, com um volume unitário de aproximadamente 300.000 m³ (columbusdispatch *website*).

O histórico de aplicações com este tipo de armazenamento concerne-lhe um desenvolvimento considerável comparativamente com outras formas de armazenamento também consideradas. Considerando um gradiente geotérmico de 25 °C/km e uma temperatura à superfície de 15 °C, a cerca de 1000 metros de profundidade, o CO₂ atinge a densidade de 700 g/m³, ou seja, atinge as condições do seu ponto crítico e passa a ser um fluido supercrítico (Figura 6.3; Metz *et al.*, 2005).

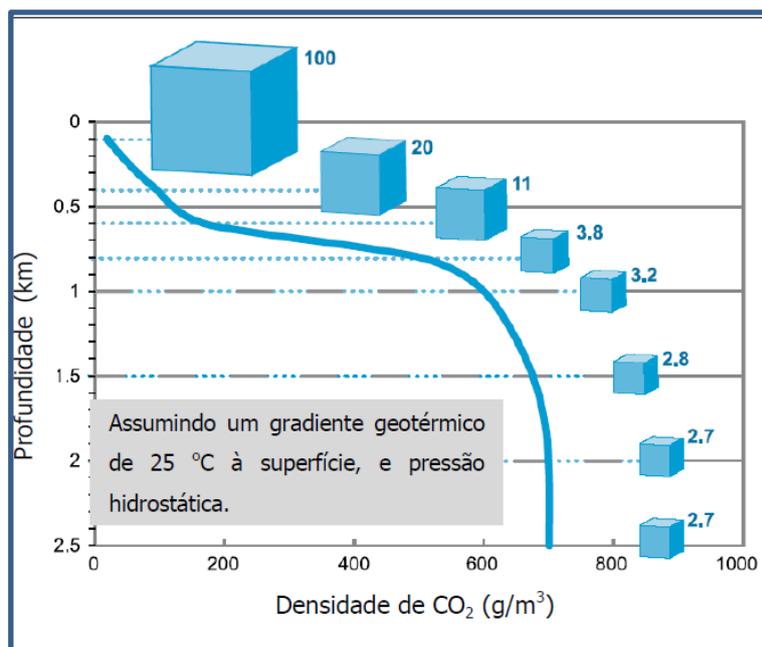


Figura 6.3 – Variação da densidade do CO₂ em função da profundidade a que é armazenado (adaptado de Metz *et al.*, 2005)

A pressão resultante da profundidade necessária ao seu armazenamento, faz com que o CO₂ permaneça sob a forma de fluido supercrítico, estado físico que propicia a sua fixação nos espaços intersticiais das rochas porosas aí existentes. Assim, as condições ótimas para o armazenamento do CO₂ são as próximas do seu ponto crítico. Após atingir a profundidade pretendida, o CO₂ irá vagarosamente espalhar-se pelos poros existentes. O comportamento esperado é que parte desse CO₂ fique definitivamente bloqueado após a selagem dos furos de injeção. Outra parte poderá mover-se durante alguns anos, até que deverá reagir com os restantes fluidos e rochas aí existentes, mineralizando (Alves, 2008).

São conhecidos, em operação, alguns projetos à escala industrial onde o CO₂ está a ser armazenado geologicamente. Entre eles, o projeto Sleipner, que injeta CO₂ numa formação salina *offshore* na Noruega, o projeto Weyburn, no Canadá, que está associado à extração de petróleo, e o projeto In Salah, na Argélia, inserido num campo de extração de gás natural (Alves, 2008).

O potencial desta forma de armazenamento não é ainda totalmente claro, as dúvidas existem na determinação de quão grande é a capacidade de armazenamento a nível global. Estima-se que em reservatórios de gás e petróleo desativados exista uma capacidade de armazenamento entre 675 e 900 Gton de CO₂. Em formações salinas as estimativas apontam para uma capacidade de pelo menos 1000 Gton, podendo essas localizações representarem uma capacidade 10 vezes superior (Metz *et al.*, 2005).

Os locais de armazenamentos conhecidos são tanto em terra como no mar e estão espalhados por todo o globo, conhecendo-se um grande potencial nas regiões onde estão concentradas as maiores fontes de emissões (Alves, 2008).

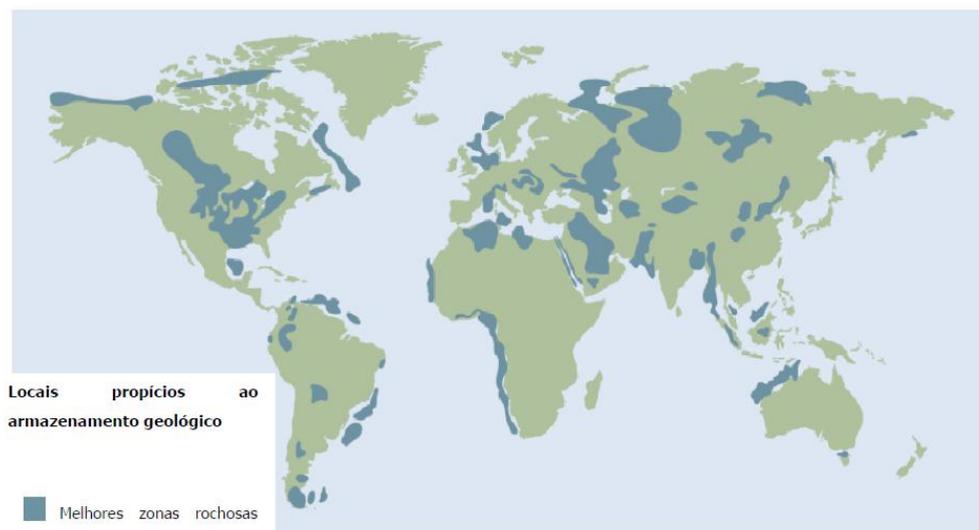


Figura 6.4 – Locais propícios ao armazenamento geológico de CO₂ (Alves, 2008)

À semelhança de todos os processos da tecnologia CCS, os custos para o armazenamento do CO₂ não estão ainda claramente quantificados, variando muito esse valor de local para local. Estima-se que para esta fase, e posterior monitorização, os custos estarão compreendidos entre 0,6 e 8,3 USD por tonelada de CO₂. Nas situações em que é utilizado no favorecimento da extração de petróleo, o seu armazenamento representa um benefício entre 10 e 16 USD por tonelada de CO₂ (Alves, 2008).

Apesar do enorme potencial reconhecido a esta forma de armazenagem de CO₂, existe ainda um caminho a percorrer até se chegar a uma tecnologia de armazenamento geológico que garanta todos os níveis de segurança exigidos, principalmente a nível ambiental. A este processo estará sempre associado o risco de fuga de CO₂, que caso ocorresse, colocaria em perigo não só o ambiente e os ecossistemas como a vida humana próxima das áreas de fuga (Alves, 2008).

Apesar da tecnologia de captura de CO₂ ainda não ter atingido o seu auge, é necessário verificar se a capacidade de armazenamento é suficiente para os próximos anos. Para enfrentar esta problemática, é necessário relacionar os termos 'recurso' e 'reserva' usados para os depósitos minerais (McKelvey, 1972).

Os depósitos de minerais ou combustíveis fósseis são frequentemente mencionados com grandes números de recursos, no entanto, a reserva é apenas uma fração do recurso. É provável que a capacidade utilizável de armazenamento vá coincidir com muitas áreas habitadas e onde o CO₂ é gerado a partir de grandes fontes estacionárias. Esta congruência geográfica entre a necessidade de armazenamento e os locais habitados não deve ser considerado uma surpresa, porque a maior parte do mundo população está concentrada em regiões perto de bacias sedimentares (Gunter *et al.*, 2004).

6.2. Mineralização e aplicações de CO₂ na indústria

Para além do armazenamento geológico, após capturado o CO₂ pode ter outros destinos. Uma dessas opções é a sua utilização em aplicações industriais.

Devido às suas características naturais, o CO₂ é uma substância com um grande aplicabilidade na indústria química e alimentar. Pode ser usado como substituto de outras substâncias ou apresentar mesmo características mais interessantes que qualquer outra. É usado como agente inerte no embalamento de alimentos, em sistemas de soldadura, em extintores de incêndios, sistemas de tratamento de águas, indústria de papel e muitas outras aplicações de pequena escala. Contudo é fundamental analisar o ciclo de vida dos produtos ou processos onde é usado o CO₂. Não é interessante usar o CO₂ em situações onde esse seja rapidamente libertado para a atmosfera. Estão também a ser desenvolvidos novos processos para a produção de químicos e polímeros onde o CO₂ é usado como de fonte de carbono, substituindo substâncias como metano ou metanol (Metz *et al.*, 2005).

A utilização de CO₂ na indústria representa anualmente cerca de 115 mil toneladas. Contudo, esse volume de CO₂ representa apenas 0,5% das emissões antropogénicas anualmente, que são cerca de 24 Giga toneladas (Metz *et al.*, 2005).

6.2.1. Carbonatação

A carbonatação mineral é baseada na reação de CO₂ com óxidos minerais (cálcio, magnésio, etc.) para formar carbonatos insolúveis (Figura 6.5; *Energy Research Centre of the Netherlands (ECN)*). Nesta reação o CO₂ em grandes concentrações é colocado em contacto com os óxidos com o objetivo de fixar o CO₂ como carbonato (Lackner *et al.*, 1995).

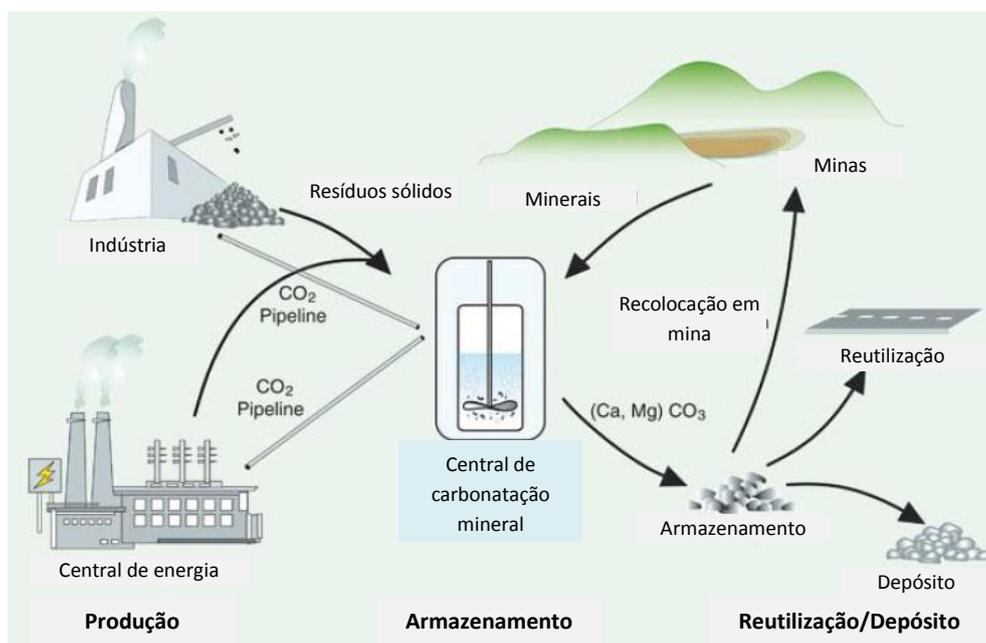


Figura 6.5 – Fluxo de materiais e passos do processo associado à carbonatação mineral ex-situ de rochas de silicato ou de resíduos industriais (adaptado de *Energy Research Centre of the Netherlands (ECN)*)

Em termos de balanço energético e de materiais, a carbonatação pode ser esquematizada conforme ilustrado na Figura 6.6 (Metz *et al.*, 2005) que se aplica a uma central de energia elétrica com captura de CO₂ e subsequente armazenamento através de carbonatação mineral. Os combustíveis fósseis providenciam energia tanto para a produção de energia elétrica que produz o CO₂ como para o processo de mineralização (quer diretamente ou indiretamente através da central). Os outros materiais servem todos os restantes processos incluindo os

processos que envolvem os óxidos de metais. As outras emissões são relativas aos produtos resultantes das reações de mineralização (sílica e água) bem como outros materiais que não sofreram reação (Metz *et al.*, 2005).

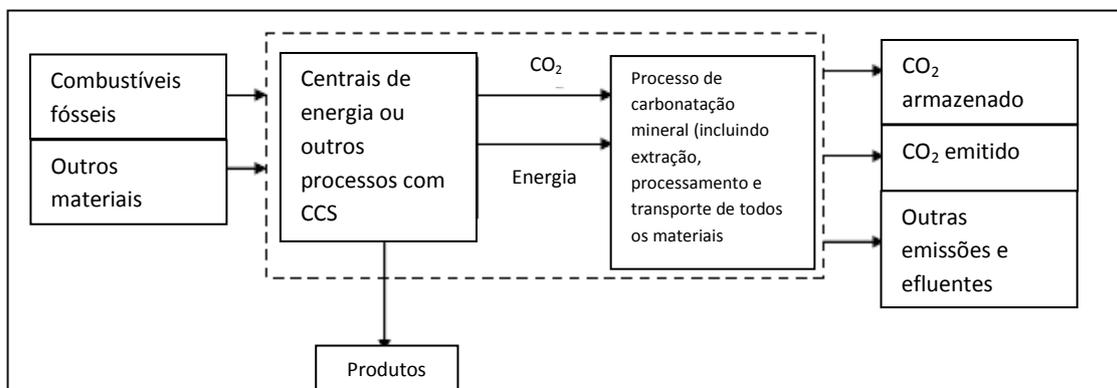


Figura 6.6 - Balanço energético e de materiais de uma central com captura de CO₂ (adaptado de Metz, *et al.*, 2005)

Numa central com captura e armazenamento no oceano ou armazenamento geológico, podem ser observadas duas desvantagens:

- Existe um fluxo de material adicional correspondente aos materiais de óxido de metal. Estes materiais irão estar presentes na entrada como *input* mas também como *output* na forma de carbonatos, sílica, minerais que não reagiram e um pouco de água de produtos minerais de entrada.
- Para a mesma energia útil utilizável, a quantidade de combustíveis fósseis utilizados e a energia excedente são diferentes (Metz *et al.*, 2005).

A carbonatação in-situ é uma operação semelhante ao armazenamento geológico enquanto que a carbonatação ex-situ envolve processos que necessitam de energia adicional que não irá ser compensada (Metz *et al.*, 2005).

Apesar da penalização em termos de energia, o interesse na carbonatação mineral deriva de duas características que tornam esta técnica de armazenamento bastante apetecível, nomeadamente a abundância de materiais de óxido de metal e a permanência do CO₂ armazenado em estado sólido. É de referir, no entanto, que esta técnica é ainda imatura sendo ainda uma técnica com custos e impactos ainda incomportáveis (Metz *et al.*, 2005).

6.2.2. Aplicações de CO₂ na indústria

Como alternativa ao armazenamento de CO₂ em formações geológicas, oceanos ou à carbonatação, o CO₂ pode ser utilizado diretamente como matéria-prima em processos químicos que produzem produtos ricos em carbono. A utilização de CO₂ pressupõe um inventário de CO₂ armazenado em lagos, primariamente na forma de combustíveis ricos em carbono, químicos e outros produtos. A produção e utilização destes produtos envolve uma variedade de diferentes ciclos de vida (i.e. a cadeia de processos necessária para fabricar um produto desde a sua matéria prima, utilizar esse mesmo produto e finalmente, eliminá-lo ou reutilizá-lo) (Xiaoding e Moulijn, 1996).

Consoante o ciclo de vida do produto, o CO₂ é armazenado por variáveis períodos de tempo e quantidades. Enquanto o carbono reciclado permanece em uso, este reservatório de carbono armazena carbono (Metz *et al.*, 2005).

O CO₂ capturado pode reduzir as emissões para a atmosfera utilizando processos industriais como fonte de carbono se os seguintes critérios forem respeitados:

1. A utilização de CO₂ capturado não deve simplesmente substituir uma fonte de CO₂ que seria ventilado para a atmosfera. A substituição de CO₂ proveniente de um forno de cal ou de processos de fermentação não dá origem a uma redução das emissões de CO₂ enquanto que a substituição de CO₂ proveniente de depósitos naturais que ficarão em reservatórios contribuirão para a redução líquida das emissões de CO₂ (Audus e Oonk, 1997).
2. Os compostos produzidos com CO₂ capturado devem ter um grande período de vida antes do CO₂ ser libertado por combustão ou outro processo de degradação.
3. Quando se considerar a utilização de CO₂ capturado e processos industriais, as fronteiras devem ser claramente definidas em termos de fluxos de energia, materiais, combustíveis fósseis, emissões para que se consiga determinar a quantidade exata de emissões de CO₂ evitadas (Metz *et al.*, 2005).

O terceiro ponto é especialmente importante para que seja possível estimar o potencial de reduções de emissões de CO₂. Torna-se essencial que as fronteiras estabelecidas incluam todos os processos e não apenas no produto final. As fronteiras do sistema são esquematizadas na Figura 6.7 (Metz *et al.*, 2005).

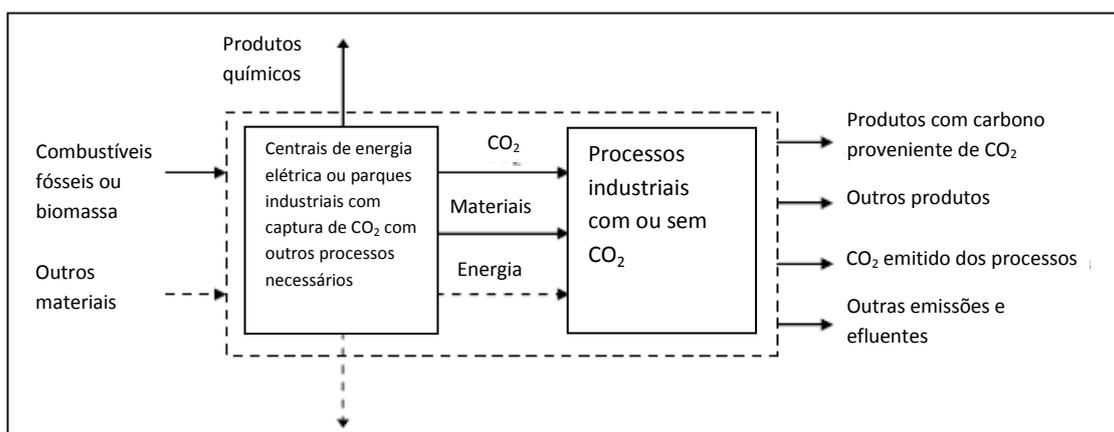


Figura 6.7 – Balanço energético e de material para um sistema industrial com captura de CO₂ (adaptado de Metz *et al.*, 2005)

6.3. Armazenamento no oceano

Os oceanos, a atmosfera, plantas e solos são os componentes primários do ciclo do carbono trocando ativamente carbono entre si (Prentice *et al.*, 2001).

Setenta por cento da superfície da Terra está coberta pelos oceanos, tendo esses uma profundidade média de três mil e oitocentos metros. Este espaço representa um volume quase infindável onde fisicamente o CO₂ antropogénico poderia ser armazenado. Existe contudo um equilíbrio natural entre a concentração de CO₂ no oceano e na atmosfera que distingue estas das restantes formas possíveis para o armazenamento do CO₂ (Alves, 2008).

Devido a esse equilíbrio, o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera reflete-se também na concentração nas águas oceânicas. A taxa de absorção de CO₂ aumentou em cerca de 7

Giga toneladas por ano. Durante os últimos 200 anos, os oceanos absorveram da atmosfera cerca de 500 Giga toneladas das 1300 resultantes das emissões antropogênicas (Alves, 2008).

O aumento do CO₂ atmosférico de aproximadamente 280 ppm em 1800 para 380 ppm em 2004 causou uma diminuição de PH na superfície dos oceanos de cerca de 0,1 unidade (Metz *et al.*, 2005), passando de cerca de 8,2 para cerca de 8,1. Adicionalmente, o aumento do CO₂ atmosférico irá resultar em alterações químicas da superfície dos oceanos e eventualmente, irá alterar também as propriedades dos oceanos em profundidade (Figura 6.8; Brewer *et al.*, 1995). A perturbação antropogênica da química do oceano é superior na superfície onde a atividade é também superior (Metz *et al.*, 2005).

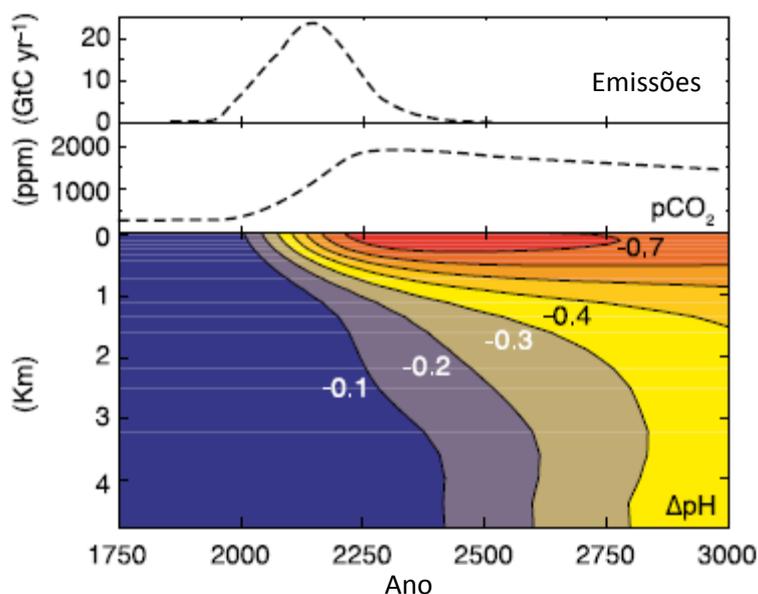


Figura 6.8 – Simulação das alterações do pH dos oceanos devido às emissões de CO₂ (adaptado de Brewer *et al.*, 1995)

A maior parte do CO₂ libertado para a atmosfera ou oceano irá eventualmente acabar no oceano. Assim, a estabilização da concentração de CO₂ atmosférico a níveis acima do nível natural de 280 ppm implica uma adição em longo prazo de CO₂ no oceano. No equilíbrio, a fração de CO₂ libertado adicionalmente que irá ser colocado no oceano depende da concentração de CO₂ na atmosfera (Tabela 6.1; Kleshgi *et al.*, 2005; Kleshgi, 2004c; Figura 6.9; (Archer *et al.*, 1997).

Com o passar das décadas ou séculos, a troca de carbono inorgânico entre a superfície dos oceanos e as suas águas mais profundas é a primeira barreira limitante da taxa de absorção de CO₂ pelo oceano (Tabela 6.1; Kleshgi *et al.*, 2005; Kleshgi, 2004c e Figura 6.9; Archer *et al.*, 1997).

Tabela 6.1 – Quantidade adicional de CO₂ colocado no oceano após o equilíbrio atmosfera-oceano para diferentes concentrações de estabilização (adaptado de Keshgi *et al.*, 2005; Keshgi, 2004c)

Estabilização da Concentração de CO ₂ (ppmv)	Libertação total de CO ₂ atmosférico e do oceano (Gton CO ₂)	Quantidade de CO ₂ antropogénico armazenado no oceano em equilíbrio (Gton CO ₂)
350	2880 ₊₂₆₀	2290 ₊₂₆₀
450	5890 ₊₄₈₀	4530 ₊₄₈₀
550	8350 ₊₆₄₀	6210 ₊₆₄₀
650	10460 ₊₇₅₀	7540 ₊₇₅₀
750	12330 ₊₈₄₀	8630 ₊₈₄₀
1000	16380 ₊₁₀₀₀	10730 ₊₁₀₀₀

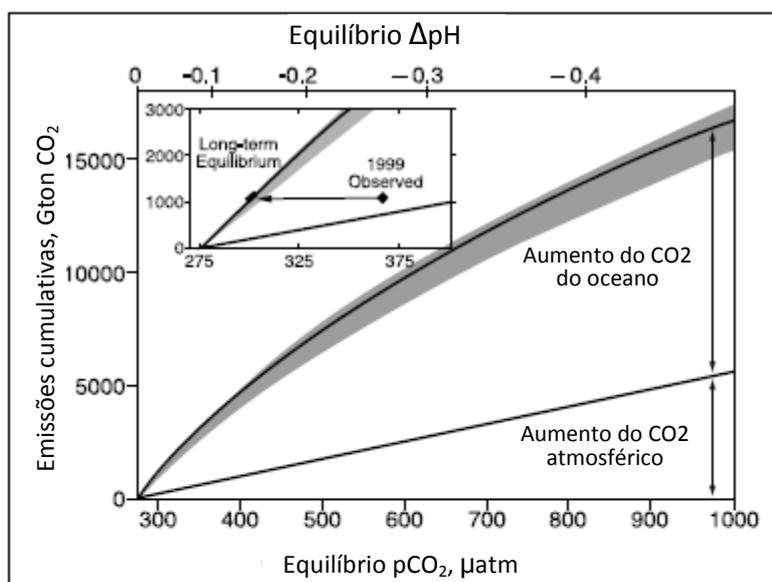


Figura 6.9 – Equilíbrio entre a divisão de CO₂ entre os oceanos e a atmosfera (adaptado de Archer *et al.*, 1997)

Depois de libertado no oceano, o CO₂ permanecerá aí por várias centenas de anos, aumentando essa imobilização com a profundidade a que é injetado (Figura 6.9; Archer *et al.*, 1997). Contudo, a uma escala milenar, o equilíbrio que será atingido será o mesmo que na situação de o CO₂ ter sido libertado para a atmosfera (Metz *et al.*, 2005).

Analisando escalas temporais superiores, ao nível de milénios, a dissolução de CaCO₃ causa uma fração de CO₂ libertado ainda superior (entre 85 e 92%) para se fixar no oceano (Archer *et al.*, 1997).

Quer os processos biológicos como físicos levam à distribuição e variabilidade de pH observada no oceano (Figura 6.10; Key *et al.*, 2004).

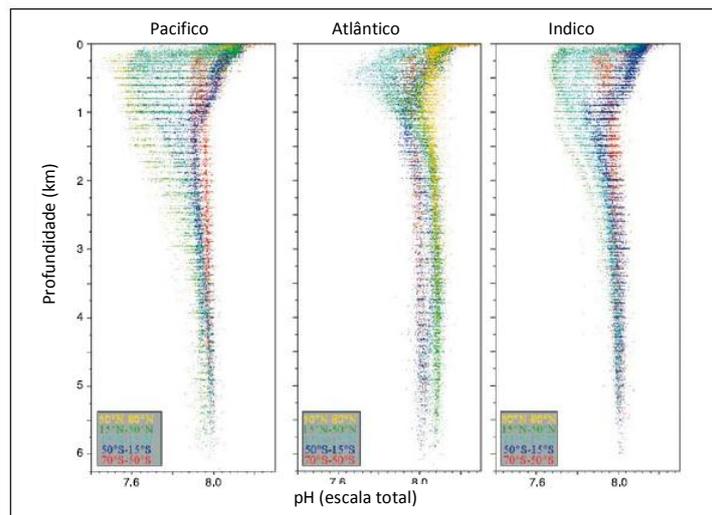


Figura 6.10 – Variação de pH nos anos 90 (adaptado de Key *et al.*, 2004)

À medida que se transita do oceano Atlântico para o oceano Pacífico, as águas profundas acumulam cerca de 10% mais carbono inorgânico diluído, principalmente devido à oxidação de matéria orgânica (Figura 6.11; Key *et al.*, 2004).

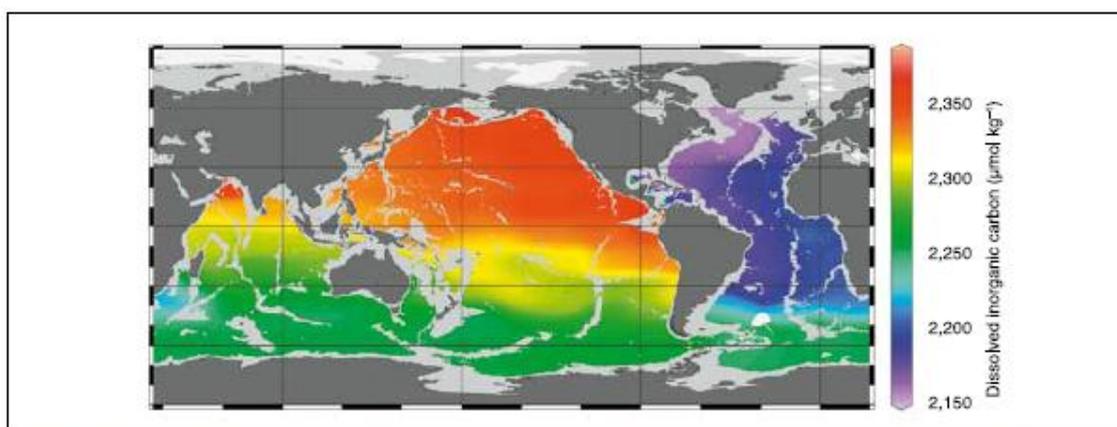


Figura 6.11 – Variação do carbono inorgânico dissolvido a 3000m de profundidade (Key *et al.*, 2004)

Devido às suas características físicas, quando colocado a uma profundidade superior a 2700 metros, o CO₂ passará a um estado sólido, tornando-se mais denso que a água (Alves, 2008).

Contudo qualquer que seja a forma e a profundidade em que é colocado, ocorrerão sempre fenómenos de dissolução do CO₂ na água, facto que levará a uma diminuição do pH da água oceânica (Alves, 2008).

Apesar de esta forma de armazenamento ser o mais económico de entre todas as possibilidades de armazenamento, pelos impactos esperados e principalmente pelas incertezas ainda associadas a esta forma de armazenamento, este é de entre as opções conhecidas a que reúne menos consenso e aceitação (Alves, 2008).

6.3.1. Abordagem básica

O conceito básico do armazenamento intencional de CO₂ no oceano consiste na captura de uma corrente de CO₂, comprimi-la e transportá-la e libertá-la no fundo do oceano. Quando libertado, o CO₂ irá ser diluído na água do mar, dispersa e torna-se parte do ciclo de carbono do oceano (Metz *et al.*, 2005).

Em 1977, Marchetti propôs a injeção do CO₂ no seu estado líquido entre o oceano mediterrâneo e o Atlântico norte, numa profundidade média onde o CO₂ ficaria isolado da atmosfera durante séculos. Este conceito baseia-se na lenta alteração do fundo do mar com a superfície de forma a isolar o CO₂ da atmosfera. A efetividade do armazenamento do CO₂ dependerá do tempo em que o CO₂ ficará isolado da atmosfera, o CO₂ colocado no fundo do mar, com o passar dos séculos e milénios, será misturado com as águas oceânicas e afetar a concentração de CO₂ na atmosfera. O objetivo será transportar o CO₂ para águas o mais profundas possível uma vez que o grau de isolamento da atmosfera aumenta com a profundidade do oceano (Metz *et al.*, 2005).

Dependendo da forma de armazenamento e da topografia do local de armazenamento, a corrente de CO₂ pode ser projetada para se dissolver no oceano ou afundar para formar um lago na superfície do fundo do oceano (Figura 6.12; Metz *et al.*, 2005). O CO₂ diluído nas águas do oceano em grandes concentrações pode formar plumas ou afundar ao longo do solo inclinado do fundo do oceano. Se for libertado a grande profundidade, o CO₂ vai-se acumular formando um lago contendo uma mistura de líquidos e hidratos (Metz *et al.*, 2005).

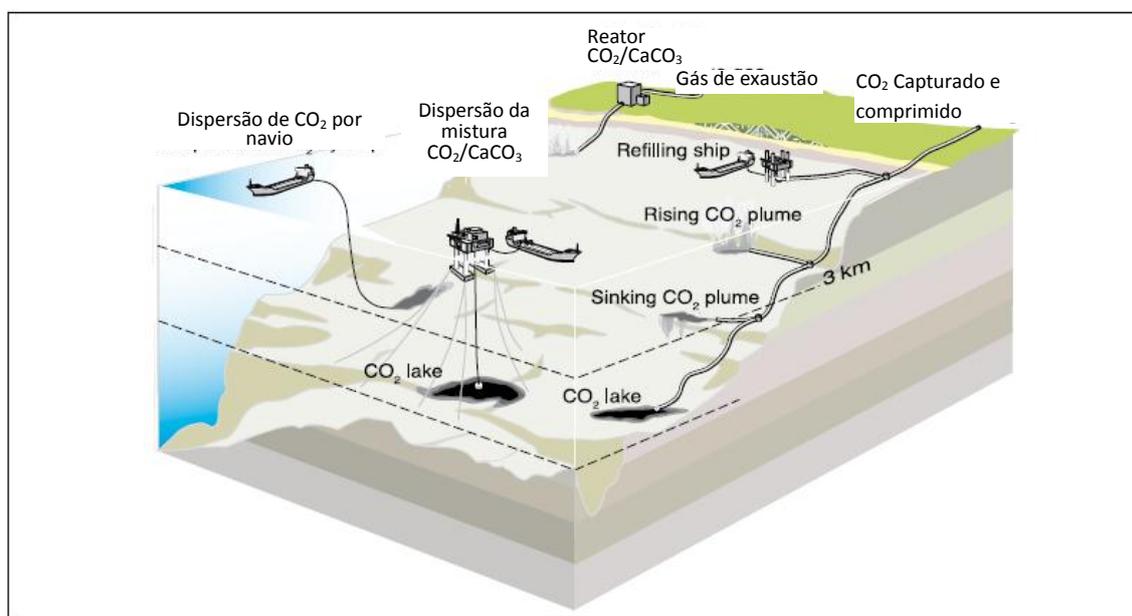


Figura 6.12 – Ilustração de algumas estratégias de armazenamento em oceano (adaptado de Metz *et al.*, 2005)

6.3.2. Estado de desenvolvimento

Até à data, a injeção de CO₂ no oceano apenas foi investigada em laboratório não existindo projetos ou testes efetuados em larga escala (Metz *et al.*, 2005).

Um consórcio internacional envolvendo engenheiros, oceanógrafos e ecologistas de 15 institutos nos Estados Unidos, Noruega, Japão e Canadá propôs uma experiência in-situ para ajudar a avaliar a viabilidade do armazenamento do CO₂ no oceano como meio de mitigação das emissões para a atmosfera. Este estudo teria o objetivo de envolver o estudo das alterações físicas, químicas e biológicas associadas com a injeção direta de CO₂ no oceano (Adams *et al.*, 2002). A proposta consiste na injeção de menos de 60 ton de CO₂ puro no estado líquido ao largo da costa do Havai, a cerca de 800m de profundidade. Este projeto iria ter um custo de cerca de 5 milhões de dólares e iria depositar o CO₂ através de um *gasoduto* de um navio até à profundidade necessária, no entanto, um conjunto de impedimentos relacionados com agências ambientais inviabilizaram o projeto (de Figueiredo, 2002).

Com todos os reveses que se verificaram, o consórcio decide deslocar o ponto de injeção de CO₂ para a costa da Noruega e alterar a quantidade a injetar para 5,4 ton monitorizando a dispersão de CO₂ no mar da Noruega. Após aprovação do projeto por parte da autoridade do controlo de poluição da Noruega, esta decisão foi revista pelo partido Conservador inviabilizando o projeto e invalidando novamente a possibilidade de uma experiência em larga escala deste tipo de armazenamento de CO₂ (Giles, 2002).

Com todas as dificuldades verificadas devido à controvérsia gerada no armazenamento de CO₂ no oceano, apenas têm sido executadas experiências com injeção de menos de 100 litros de CO₂ não existindo grandes dificuldades na emissão das licenças para projetos de pequena escala (Brewer *et al.*, 1999, Brewer *et al.*, 2005)

6.3.3. Comportamento do CO₂ em diferentes estados

O comportamento do CO₂ no campo circundante ao seu armazenamento no oceano depende das propriedades físicas do CO₂ e do modo de libertação do CO₂. O CO₂ irá aumentar a densidade da água do mar o que afeta o transporte e a mistura do CO₂ na água do mar (Bradshaw, 1973; Song *et al.*, 2005).

O campo circundante da libertação do CO₂ é o espaço em que é importante considerar os efeitos da libertação do CO₂ em relação à alteração de densidade do oceano. O tamanho desta região depende da quantidade de CO₂ libertado. O comportamento do CO₂ da forma como é libertado no oceano. O CO₂ pode ser libertado em estado líquido, gasoso, sólido ou como hidrato. O CO₂ pode-se diluir no oceano em qualquer estado. A taxa de dissolução do CO₂ é bastante variável e depende do estado do CO₂ (líquido, gasoso ou sólido), a profundidade de libertação, a temperatura da água e as correntes que se verifiquem no local de libertação (Metz *et al.*, 2005).

6.3.3.1. Gás

O CO₂ pode ser libertado no seu estado gasoso para profundidades acima dos 500m. Abaixo desta profundidade a pressão é demasiado elevada para o CO₂ se manter no estado gasoso. As bolhas de gás seriam menos densas que a água circundante levando o gás para a superfície (Teng *et al.*, 1996).

Em águas com temperaturas abaixo dos 9°C, pode-se formar uma camada de hidrato nas paredes das bolhas. Difusores de CO₂ poderiam produzir bolhas gasosas de CO₂ que são pequenas o suficiente para se dissolver completamente antes de chegar à superfície (Metz *et al.*, 2005).

6.3.3.2. Líquido

Para profundidades entre os 500 e os 2500m, o CO₂ pode ser libertado em estado líquido. Para profundidades acima dos 2500m, a temperatura será inferior a 9°C e existirá a tendência para se formar hidrato. Nestas condições, uma gota de 0,9cm ascende a 400 m numa hora antes de se dissolver completamente; 90% da sua massa será perdida nos primeiros 200m. Assim, os difusores de CO₂ devem ser desenhados para produzir gotas que se dissolvam a cerca de 100m do ponto de libertação. Se as gotas chegarem a 500m de profundidade, será formada uma bolha de gás (Brewer *et al.*, 2002).

A cerca de 3000m de profundidade o CO₂ líquido é mais denso que a água do mar afundando. Os bocais para libertação de CO₂ podem ser desenhados para produzir gotas maiores para se afundarem no mar ou gotas mais pequenas para se dissolverem na água antes do contacto com o fundo do mar. A mistura natural no oceano e movimentação das gotas irá prevenir a concentração de CO₂ até à saturação com exceção da água envolvente do CO₂ que será intencionalmente colocado nas depressões topográficas do fundo do mar (Metz *et al.*, 2005).

6.3.3.3. Sólido

O CO₂ sólido é mais denso que a água do mar, logo, tem a tendência para afundar. A superfície do CO₂ sólido será diluído na água a uma velocidade de cerca de 0,2cm por hora, assim, pequenas quantidades de CO₂ sólido serão totalmente diluídas antes de chegarem ao fundo do mar. Caso o CO₂ seja libertado em grandes massas, poderão atingir o fundo do oceano antes de se diluírem completamente (Aya *et al.*, 2004).

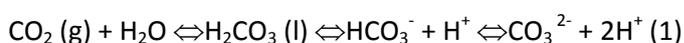
6.3.3.4. Hidrato

O hidrato de CO₂ é uma forma de CO₂ em que uma gaiola de moléculas de água envolve cada molécula de CO₂. Pode-se formar em águas de profundidade média de 400m. Um hidrato cristalino de CO₂ completamente formado é mais denso que a água do mar e irá afundar-se (Aya *et al.*, 2004). A superfície desta massa irá diluir-se a uma velocidade semelhante ao CO₂ sólido e assim os hidratos podem ser diluídos no oceano ou depositarem-se no fundo do oceano (Rehder *et al.*, 2004; Teng *et al.*, 1999).

O hidrato de CO₂ puro é um sólido cristalino bastante duro e não é possível fazê-lo fluir por tubagem, no entanto, um compósito pastoso de hidrato e água do mar poderá ser extrudado e assim obter uma taxa de dissolução intermédia entre gotas de CO₂ e hidrato de CO₂ puro (Tsouris *et al.*, 2004).

6.3.4. Propriedades químicas do CO₂

O oceano absorve grandes quantidades de CO₂ proveniente da atmosfera, principalmente porque o CO₂ é um gás pobremente ácido e os minerais dissolvidos na água do mar criaram um oceano ligeiramente alcalino. As trocas de CO₂ atmosférico na superfície oceânica são determinadas pelo equilíbrio químico entre o CO₂ e o ácido carbónico (H₂CO₃) na água do mar, pressão parcial do CO₂ na atmosfera e a taxa entre trocas ar/água. O ácido carbónico dissocia-se em iões de bicarbonato (HCO₃⁻), iões de carbonato (CO₃²⁻) e iões de hidrónio (H⁺) pelas seguintes reações (Metz *et al.*, 2005):

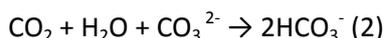


O total de carbono inorgânico diluído é a soma do carbono contido em H₂CO₃, HCO₃⁻ e CO₃²⁻. A concentração de CO₂ atmosférico em equilíbrio com a superfície da água pode ser calculada

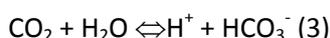
através do equilíbrio químico que depende do carbono inorgânico diluído, da alcalinidade, temperatura e salinidade do oceano (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001).

O oceano é um sistema onde a concentração de espécies químicas cuja concentração determina o pH é significativamente superior ao H⁺ ou OH⁻. A alcalinidade total é o excesso de componentes alcalinos e é definido pela quantidade de ácido necessário para obter o ponto de equilíbrio em que a concentração de HCO₃⁻ e H₂CO₃ são iguais (Dickson, 1981).

O principal efeito causado pela adição de CO₂ no oceano é a formação de bicarbonatos, por exemplo:



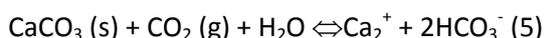
Algum do CO₂ reage com a água:



Em ambos os casos, a alcalinidade total não se altera. As reações combinadas baixam tanto o pH como a concentração de iões de carbonato. Para a composição normal do oceano, o CO₂ adicionado é em primeiro lugar fracionado em HCO₃⁻ resultando na geração de H⁺ e assim reduzindo o pH transformando a água mais ácida. No entanto, a adição de CO₂ diminui a concentração de CO₃²⁻. A alcalinidade total é aumentada quando, por exemplo, são diluídos minerais alcalinos como CaCO₃ através da seguinte reação (Metz *et al.*, 2005):



Aumentando a alcalinidade total mais do que o carbono inorgânico diluído leva a uma diminuição da pressão parcial do CO₂ conforme se verifica na Figura 6.13 (Baes, 1982). Devido ao facto de a maior parte do carbono inorgânico não diluído se encontrar sob a forma de HCO₃⁻, o principal efeito da diluição de CaCO₃ na superfície do oceano é a neutralização do efeito do CO₂ na alteração do pH (Kheshgi, 1995).



As águas da superfície do oceano estão saturadas com carbonato de cálcio (CaCO₃) permitindo o desenvolvimento de corais e outros organismos que produzem conchas ou esqueletos de minerais de carbonato (Figura 6.13; Baes, 1982). Contrastando com esta realidade, nas águas mais profundas com pH mais baixo e menos concentrações de CO₃²⁻, logo com baixas concentrações de CaCO₃. Os organismos marinhos produzem partículas de carbonato de cálcio que se depositam e dissolvem nas regiões mais profundas do oceano (Metz *et al.*, 2005).

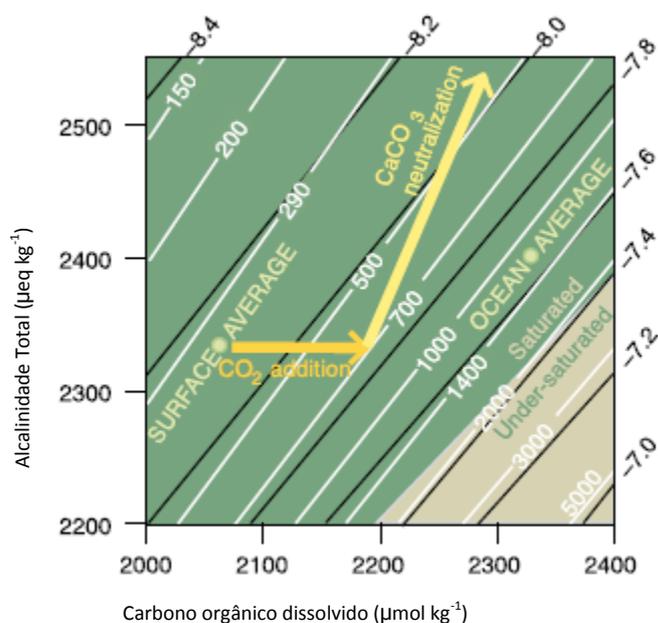


Figura 6.13 – Diagrama da composição do oceano a 15°C (adaptado de Baes, 1982)

6.3.5. Propriedades físicas do CO₂

As propriedades do CO₂ na água do mar afetam seu destino após a libertação para o meio ambiente em alto-mar. As condições para que o CO₂ se possa manter como gás, líquido, hidrato sólido ou fase aquosa na água do mar são mostradas na Figura 6.14 (Brewer *et al.*, 2004).

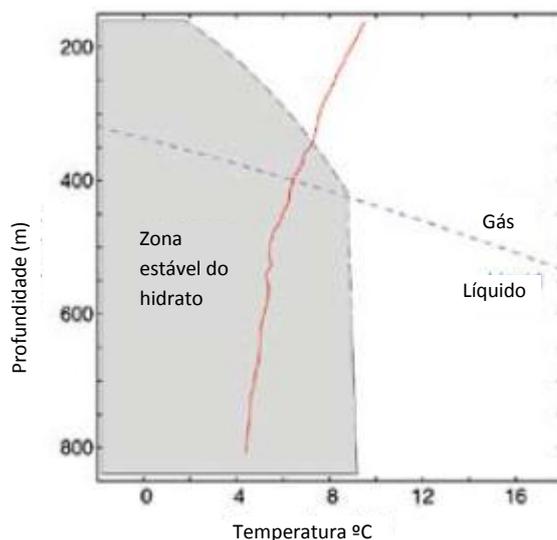


Figura 6.14 – Diagrama das diferentes fases do oceano (adaptado de Brewer *et al.*, 2004)

Na Figura 6.15 (Brewer *et al.*, 2004) é mostrada a fluutuabilidade do CO₂ libertado no oceano que determina se o CO₂ ascende ou afunda no oceano.

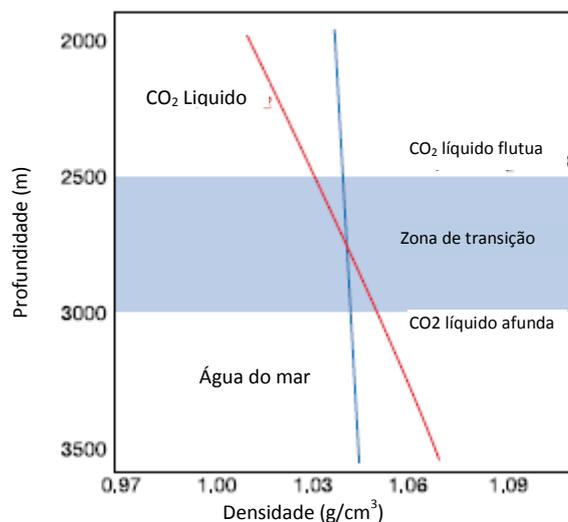


Figura 6.15 – Densidade do CO₂ com a profundidade (adaptado de Brewer *et al.*, 2004)

A formação de hidratos sólidos é um processo dinâmico conforme se verifica na Figura 6.16 (Metz *et al.*, 2005). Exposto a uma grande quantidade de água do mar, o CO₂ vai-se dissolver passando para uma fase aquosa com densidade superior que a água circundante. Libertado em fase densa ou flutuante, o CO₂ vai arrastar água do mar e formar plumas circundantes que se afundam, ou ascendem até se dispersarem.



Figura 6.16 – CO₂ líquido colocado a 3200m de profundidade (Metz *et al.*, 2005)

Na figura da esquerda o CO₂ libertado a 3600m, inicialmente forma uma piscina de CO₂ líquido no fundo do mar para, após algum tempo reagir com o tempo com a água do mar formando um hidrato de CO₂ sólido conforme se verifica na figura da direita (Metz *et al.*, 2005).

7. Exemplos de projetos de armazenamento de CO₂

Três exemplos de sucesso da aplicação do armazenamento geológico do CO₂ observam-se pelos resultados de três projetos ligados à produção de gás natural ou de petróleo: Sleipner, In Salah, e Weyburn-Midale (BRGM, 2007).

Sleipner

Desde 1996 que em Sleipner, a cerca de 200 km (Figura 7.1; Statoil *website*) da costa da Noruega no Mar do Norte, se injetam por ano, num aquífero salino um milhão de toneladas de CO₂ provenientes da separação de gás natural (BRGM, 2007). Estimativas apontam para que este reservatório permita reter o CO₂ por > 1000 anos. A par da injeção do CO₂, também está a acontecer a monitorização do armazenamento, e os dados referentes a este projeto contribuem para aumentar o conhecimento e sustentar a fiabilidade do armazenamento em aquíferos salinos (GHG R&D Programme, *website*).



Figura 7.1 – Localização Sleipner (Statoil *website*)

Trata-se do primeiro projeto de armazenamento de CO₂ comercial. O gás natural produzido em Sleipner contém até 9% de CO₂, no entanto, de forma a manter os requisitos e especificações de exportação, este teria de ser reduzido para 2,5%. O CO₂ é removido dos hidrocarbonetos produzidos numa plataforma *offshore* antes de ser bombeado para terra. Se este processo não fosse adotado, o CO₂ em excesso seria libertado para a atmosfera e seria necessário pagar as licenças de emissão de CO₂ que ascenderiam a 120.000,00€ por dia. Em Maio de 2008, a empresa Statoil tinha já armazenado cerca de 10milhoes de toneladas de CO₂ não existindo evidências de fugas. A captura está a ser efetuada através de aminas. O custo aproximado da injeção é de cerca de 17 dólares por tonelada de CO₂ (MIT *website*).



Figura 7.2 – Extração de gás em Sleiper (Statoil website)

Weyburn-Midale

Em 2000 foi lançado por um consórcio das empresas Cenovus Energy, Apache Canada e PTRC (*Petroleum Technology Research Center*) o projeto Weyburn, no Canadá, que é o mais completo projeto nesta área, incluindo a captura o transporte, através de um gasoduto que liga os EUA e o Canadá, com cerca de 330 km, e o armazenamento geológico anual de um milhão de toneladas de CO₂ provenientes de uma central de gasificação nos EUA. O CO₂ injetado contribui para atividades de EOR, significando uma produção acrescida de 1300 milhões de barris de petróleo por ano (BRGM, 2007). O projeto inclui também a injeção de CO₂ no campo de Midale, propriedade da firma Apache.

Em Janeiro de 2011 foram lançados relatórios que afirmam que o reservatório de CO₂ em Weyburn estaria a libertar CO₂ para a superfície após serem encontradas perto do local de armazenamento bolhas de gás, animais mortos e proliferação de algas. Uma firma privada concluiu que este CO₂ era proveniente dos campos de Weyburn através de análises isotópicas ao CO₂, no entanto, esta situação continua a ser investigada pois foram obtidos resultados semelhantes em solos onde não foi efetuada injeção de CO₂ (MIT website).

A extração de petróleo aumentou entre 16000 e 28000 barris por dia no campo de Weyburn e 2300 a 5800 barris por dia no campo de Midale (MIT website).

Espera-se que seja possível extrair um adicional de 130 milhões de barris e aumentar o tempo de vida do campo de Weyburn em cerca de 25 anos bem como o armazenamento de 20 milhões de toneladas de CO₂. O custo do armazenamento nestes campos é de 20 dólares por tonelada de CO₂ (MIT website).

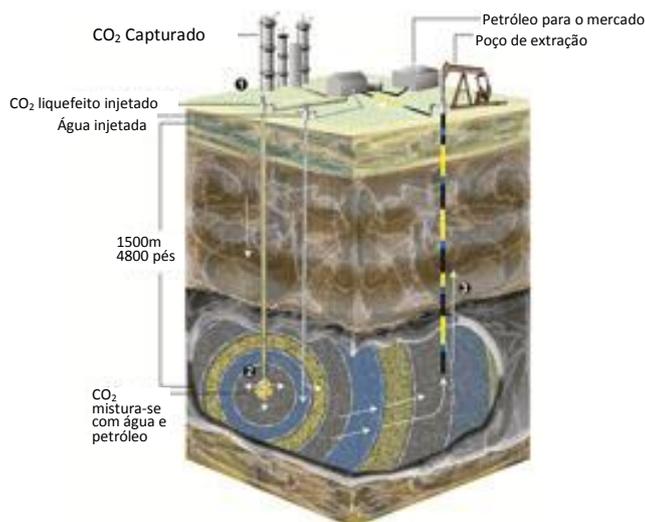


Figura 7.3 - Esquema de extração de petróleo nos campos de Weyburn e Midale (adaptado de PTRC website)

In Salah

Desde 2004 que em In Salah, na Argélia, são injetadas anualmente um milhão de toneladas de CO₂ num aquífero salino, associadas à produção de gás natural, num consórcio entre a BP, Sonatrach e Statoil. O teor de CO₂ excessivo resultante da extração do gás natural neste campo é separado, para depois ser comprimido e injetado no mesmo local (Statoil, 2010).



Figura 7.4 – Central de produção e gás natural In Salah (In Salah project website)

A injeção foi suspensa em 2010 devido a preocupações com a integridade das focas presentes nas imediações do local de injeção. No tempo de vida do projeto foram injetados 3800 toneladas de CO₂ na formação salina de Krechba não tendo sido detetada qualquer fuga (MIT website).

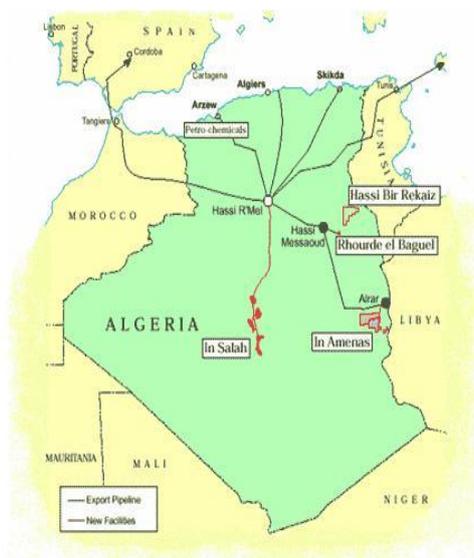


Figura 7.5 – Localização da central In Salah (In Salah project website)

A formação tem uma capacidade estimada de 17 milhões de toneladas de capacidade de armazenamento com um custo de injeção de aproximadamente 6 dólares por tonelada de CO₂. A formação de Krechba tem um nível de permeabilização rochosa relativamente baixo quando comparado com reservatórios de petróleo rochosos, logo, a injeção foi efetuada em poços horizontais de longo alcance.

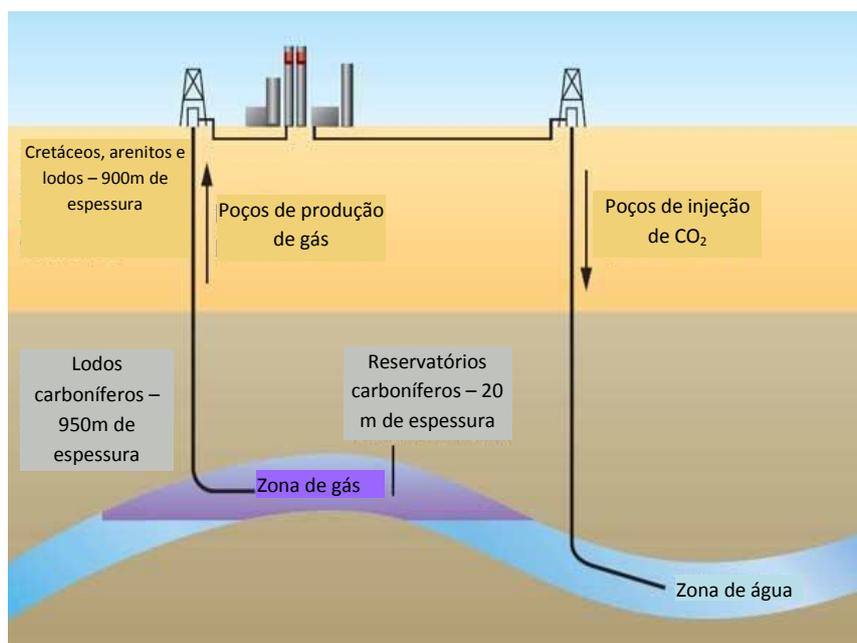


Figura 7.6 – Esquema da injeção de CO₂ em In Salah (adaptado de In Salah project website)

O local tem sido monitorizado rigorosamente com uma variedade bastante grande de técnicas de monitorização tecnologicamente bastante evoluídas. Foi utilizado o satélite InSAR (*Interferometric Synthetic Aperture Radar*) para monitorizar a tensão do solo relativamente à pressão de injeção e consequente resposta mecânica por parte do solo rochoso no reservatório.

Foram também utilizadas técnicas sísmicas (Figura 7.7; IEA-GHG R&D Programme) para obtenção de respostas relativas ao comportamento dos reservatórios com injeção de CO₂. Esta

técnica serve para atualizar e completar os modelos geológicos, geotécnicos e de dinâmica de fluxo dos reservatórios de armazenamento.

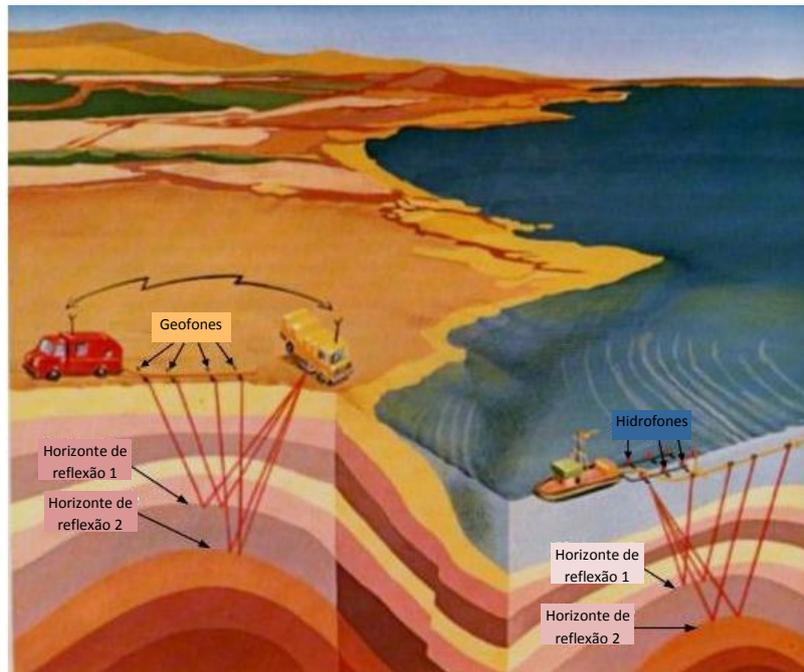


Figura 7.7 – Métodos de monitorização sísmica (adaptado de IEA-GHG R&DProgramme)

Para além destes projetos, existem bastantes mais conforme se verifica na Figura 7.8 (MIT website) onde é apresentado o mapa com todos os projetos CCS à data de 23 de Dezembro de 2013 (MIT website).



Figura 7.8 – Mapa com todos os projetos CCS (MIT website)

7.1. Projetos CCS em centrais de energia elétrica

A Tabela 7.1 (MIT *website*) identifica os projetos de captura e armazenamento de CO₂ de centrais de energia elétrica de grande escala, acima de 60MW.

Tabela 7.1 – Projetos de grande escala em centrais de energia elétrica (adaptado de MIT *website*)

Projetos de grande escala em centrais de energia elétrica							
Estados Unidos da América							
Nome do projeto	Companhia Líder	Localização	Matéria-prima	Potência MW	Processo de captura	Destino de CO ₂	Estado
Kemper County	Southern	Mississippi	Carvão	582	Pré combustão	Extração de petróleo	Em construção
HECA	SCS	Califórnia	Petcoke	405	Pré combustão	Extração de petróleo	A planejar
FutureGen	FutureGen Alliance	Illinois	Carvão	200	Oxi combustão	Formações salinas	A planejar
TCEP	Summit Power	Texas	Carvão	400	Pré combustão	Extração de petróleo	A planejar
WA Parish	NRG Energy	Texas	Carvão	250	Pós combustão	Extração de petróleo	A planejar
Canadá							
Nome do projeto	Companhia Líder	Localização	Matéria-prima	Potência MW	Processo de captura	Destino de CO ₂	Estado
Boundary Dam	SaskPower	Saskatchewan	Carvão	110	Pós combustão	Extração de petróleo	Em construção
Bow City	BCPL	Alberta	Carvão	1000	Pós combustão	Extração de petróleo	A planejar
União Europeia							
Nome do projeto	Companhia Líder	Localização	Matéria-prima	Potência MW	Processo de captura	Destino de CO ₂	Estado
Porto Tolle	ENEL	Itália	Carvão	250	Pós combustão	Formações salinas	A planejar
ROAD	E.ON	Holanda	Carvão	250	Pós combustão	Reservatório de petróleo esgotado ou Gás	A planejar
Magnum	Nuon	Holanda	Vários	1200	Pré combustão	Reservatório de petróleo esgotado ou Gás	A planejar
Getica	Turceni Energy	Roménia	Carvão	330	Pós combustão	Formações salinas	A planejar
Compostilla	ENDESA	Espanha	Carvão	323	Oxi combustão	Formações salinas	A planejar
Peterhead	Shell and SSE	Reino Unido	Gás	385	Pós combustão	Reservatório de gás esgotado	A planejar
Teesside Low Carbon	Progressive	Reino Unido	Carvão	400	Pré combustão	Reservatório de petróleo esgotado	A planejar
Captain	Summit Power	Reino Unido	Carvão	570	Pós combustão	Formações salinas	A planejar
White Rose	Capture Power	Reino Unido	Carvão	426	Oxi combustão	Formações salinas	A planejar
Killingholme	C.GEN	Reino Unido	Carvão	470	Pré combustão	Formações salinas	A planejar
Don Valley Power Project	2Co Energy	Reino Unido	Carvão	650	Pré combustão	Formações salinas	A planejar

Tabela 7.2 – Projetos de grande escala em centrais de energia elétrica (adaptado de MIT website), Continuação

Noruega							
Nome do projeto	Companhia Líder	Localização	Matéria-prima	Potência MW	Processo de captura	Destino de CO ₂	Estado
Longyearbyen	Unis CO ₂	Noruega	Carvão	N/A	Pós combustão	Formações salinas	A planejar
Resto do mundo							
Nome do projeto	Companhia Líder	Localização	Matéria-prima	Potência MW	Processo de captura	Destino de CO ₂	Estado
Daqing	Alstom & Datang	China	Carvão	350	Oxi combustão	Extração de petróleo	A planejar
Dongguan	Dongguan Taiyangzhou Power Corporation	China	Carvão	800	Pré combustão	Extração de petróleo	A planejar
Shengli	Sinopec	China	Carvão	101-250	Pós combustão	Extração de petróleo	A planejar
GreenGen	GreenGen	China	Carvão	250/400	Pré combustão	Extração de petróleo	A planejar
Lianyungang	Lianyungang Clean Energy	China	Carvão	1200	Pré combustão	Formações salinas ou Extração de petróleo	A planejar
Korea CCS	KCRC	Coreia	Carvão	300/500	Oxi combustão	Formações salinas	A planejar
Taweelah	Masdar	Emirados Árabes Unidos	Gás	2 Mton/ano	Pós combustão	Extração de petróleo	A planejar

7.2. Projetos CCS excluindo centrais de energia elétrica

A Tabela 7.2 (MIT website) identifica todos os grandes projetos de captura e armazenamento de CO₂ em instalações que não sejam centrais de energia elétrica. Inclui fontes naturais e industriais.

Tabela 7.3 - Projetos de grande escala em indústrias com excluindo centrais de energia elétrica (adaptado de MIT website)

Projetos CCS à escala industrial						
Estados Unidos da América						
Nome do projeto	Companhia Líder	Localização	Fonte de CO ₂	Extração Mton/ano	Destino de CO ₂	Estado
Decatur	Archer Daniels Midland	Illinois	Produção de Etanol	1	Formações salinas	Operacional desde Novembro 2011
Port Arthur	Air Products	Texas	Vapor Metano	1	Extração de petróleo	Operacional desde Janeiro 2013
Lake Charles	Leucadia Energy	Louisiana	Produção de Metanol	4.5	Extração de petróleo	A planejar
Canadá						
Nome do projeto	Companhia Líder	Localização	Fonte de CO ₂	Extração Mton/ano	Destino de CO ₂	Estado
Weyburn-Midale	Cenovus Energy & Apache Canada	Saskatchewan	Gasificação de Carvão	1	Extração de petróleo	Operacional desde Novembro 2000

Tabela 7.4 - Projetos de grande escala em indústrias com excluindo centrais de energia elétrica (adaptado de MIT website),
Continuação

Zama	Apache & PCOR	Alberta	Processamento de gás	0.067	Extração de petróleo	Operacional desde Julho 2006
Quest	Shell	Alberta	Vapor Metano	1.1	Formações salinas	A planear
Alberta Carbon Trunk Line	Enhance Energy	Alberta	Refinaria	até 14.7	Extração de petróleo	A planear
Fort Nelson	Spectra Energy	British Columbia	Processamento de gás	1.2	Formações salinas	A planear
Europa						
Nome do projeto	Companhia Líder	Localização	Fonte de CO ₂	Extração Mton/ano	Destino de CO ₂	Estado
Sleipner	StatoilHydro	Noruega	Processamento de gás	1	Formações salinas	Operacional desde Agosto 1996
Ketzin	GFZ	Alemanha	Produção de H ₂	0.06	Formações salinas	Operacional entre 2008-2009
Snohvit	StatoilHydro	Noruega	Processamento de gás natural	0.7	Formações salinas	Operacional desde Outubro 2007
ULCOS Florange	ArcelorMittal	França	Produção de aço	0.7	Formações salinas	A planear
Resto do Mundo						
Nome do projeto	Companhia Líder	Localização	Fonte de CO ₂	Extração Mton/ano	Destino de CO ₂	Estado
In Salah	BP	Argélia	Processamento de gás	1.2	Reservatório de gás esgotado	Operacional entre 2004-2011
Otway	CO ₂ CRC	Austrália	Depósito Natural	0.1	Reservatório de gás esgotado	Operacional Janeiro 2008
Ordos	Shenhua group	China	Liquefação	1	Extração de petróleo / Formações salinas	Operacional desde Agosto 2010
Gorgon	Chevron	Austrália	Processamento de gás	3.3	Formações salinas	Em construção
Yulin	Shenhua & Dow Chemicals	China	Carvão para químicos	2-3	Formações salinas	A planear
ESI CCS Project	Masdar and ESI	UAE	Indústria do ferro	0.8	Extração de petróleo	A planear

7.3. Projetos comerciais em recuperação de petróleo

Os projetos de captura e armazenamento de CO₂ associados à extração de petróleo (Tabela 7.3; MIT website) são projetos que capturam uma corrente de CO₂ quase pura que é utilizada comercialmente para a extração do combustível.

Tabela 7.5 – Projetos de grande escala em indústria de recuperação de petróleo (adaptado de MIT website)

Projetos de CCS na indústria do petróleo						
Estados Unidos da América						
Nome do projeto	Companhia Líder	Localização	Fonte de CO ₂	Extração Mton/ano	Destino de CO ₂	Estado
Val Verde	Vários operadores	Texas	Processamento de gás	1.3	Extração de petróleo	Operacional desde 1972
La Barge	Exxon Mobil	Wyoming	Processamento de gás	6	Extração de petróleo	Operacional desde 1986
Enid Fertilization	Koch Nitrogen Company	Oklahoma	Produção de fertilizantes	0.68	Extração de petróleo	Operacional desde 2003
Century Plant	Occidental Petroleum	Texas	Processamento de gás	5	Extração de petróleo	Operacional desde 2010
Coffeyville	CVR Energy	Kansas	Produção de fertilizantes	1	Extração de petróleo	Operacional desde 2013
Lost Cabin	ConocoPhillips	Wyoming	Processamento de gás	1	Extração de petróleo	Operacional desde 2013
Resto do Mundo						
Nome do projeto	Companhia Líder	Localização	Fonte de CO ₂	Extração Mton/ano	Destino de CO ₂	Estado
Lula	Petrobras	Brasil	Processamento de gás	0.7	Extração de petróleo	Operacional desde 2013
Uthmaniyah	Saudi Aramco	Arabia Saudita	Processamento de gás	0.8	Extração de petróleo	A planejar

7.4. Projetos CCS de menor escala

Na Tabela 7.6 (MIT website) são identificados os projetos de menor escala (1 a 50MW) que são dedicados ao avanço das pesquisas da tecnologia de captura e armazenamento de CO₂.

Tabela 7.6 – Projetos de menor escala (adaptado de MIT website)

Projetos-piloto de CCS							
Nome do projeto	Companhia Líder	Localização	Matéria-prima	Potência MW	Processo de Captura	Destino do CO ₂	Estado
Schwarze Pumpe	Vattenfall	Alemanha	Carvão	30	Oxi combustão	Reservatório de gás esgotado	Operacional desde Setembro 2008
ECO2 Burger	Powerspan	OH, Estados Unidos	Carvão	1	Pós combustão	Ventilado	Operacional entre 2008-2010
Pleasant Prairie	Alstom	WI, Estados Unidos	Carvão	5	Pós combustão	Ventilado	Operacional entre 2008-2009
AEP Mountaineer	AEP	WV, Estados Unidos	Carvão	30	Pós combustão	Formações salinas	Operacional entre 2009-2011
Karlshamn	E.ON	Suécia	Petróleo	5	Pós combustão	Ventilado	Operacional em 2009

Tabela 7.7 – Projetos de menor escala (adaptado de MIT website), Continuação

Jilin	PetroChina	China	Processamento de gás natural	0.2 Mton/ano	Pós combustão	Extração de petróleo	Operacional desde 2009
Lacq	Total	França	Petróleo	35	Oxi combustão	Reservatório de gás esgotado	Operacional desde 2010
Puertollano	ELCOGAS	Espanha	Carvão	14	Pré combustão	Reciclado	Operacional desde Setembro 2010
Shidongkou	Huaneng	China	Carvão	0.1Mton/ano	Pós combustão	Uso comercial	Operacional desde 2011
Brindisi	Enel &Eni	Itália	Carvão	48	Pós combustão	Extração de petróleo	Operacional desde Março 2011
Buggenum	Vattenfall	Holanda	Carvão	20	Pré combustão	Ventilado	Operacional desde Maio 2011
Ferrybridge	SSE	Reino Unido	Carvão	5	Pós combustão	Reservatório de petróleo esgotado	Operacional desde Novembro 2012
Mongstad	Statoil	Noruega	Gás	0.1Mton/ano	Pós combustão	Formações salinas	Operacional desde Maio 2012
Plant Barry	Southern Energy	AL, Estados Unidos	Carvão	25	Pós combustão	Formações salinas	Operacional desde Agosto 2012
Callide-A Oxy Fuel	CS Energy	Austrália	Carvão	30	Oxi combustão	Formações salinas	Operacional desde Dezembro 2012
Aberthaw	RWE	Gales, Reino Unido	Carvão	3	Pós combustão	N/A	Operacional desde Janeiro 2013
Jingbian	Yanchang	China	Químicos	40 Kton/ano	N/A	Extração de petróleo	Operacional desde 2013
Big Bend Station	Siemens	FL, Estados Unidos	Carvão	1	Pós combustão	Ventilado	A planear
Polk	Tampa Electric	FL, Estados Unidos	Carvão	0.3Mton/ano	Pós combustão	Formações salinas	A planear
Compostilla	ENDESA	Espanha	Carvão	30	Oxi combustão	Formações salinas	A planear

7.5. Projetos anunciados

Existem vários projetos de CCS a serem anunciados em todo o mundo. A Tabela 7.5 (MIT website) numera os principais projetos que se encontram em fase de estudo e onde se pode verificar que no futuro irão surgir vários projetos de grande envergadura.

Tabela 7.8 – Lista de projetos anunciados (adaptado de MIT website)

Projetos anunciados			
Nome do projeto	Localização	Companhia Líder	Potência MW/Extração
CarbonNet	Austrália	Victorian Government	Network
Galilee	Austrália	Waratah Carvão	450 MW
South West CO ₂ Geosequestration Hub	Austrália	Western Australian Dep. Mines and Petroleum	2.5 Mton/ano
Coolimba	Austrália	Aviva	400 MW
Wandoan	Austrália	GE Energy and Stanwell Corporation	350 MW
Lula	Brasil	Petrobras	Desconhecido
Shand	Canadá	SaskPower & Hitachi	Desconhecido
Shanxi	China	Shanxi Energy Group	350 MW
YiHe Coal plant	China	China Energy & Seamwell	1000 MW
Ledvice	República Checa	CEZ	660 MW
Hodonin	República Checa	CEZ	660 MW
Nord	França	Total	N/A
Wilhelmshaven	Alemanha	E.ON	0.57 Mton/ano
Saline Joinche	Itália	SEI	2x660 MW
Rotterdam Essent	Holanda	Essent	1000 MW
E.ON Benelux	Holanda	E.ON	1100 MW
Rotterdam ENECO	Holanda	ENECO	1500 MW
Eemshaven RWE	Holanda	RWE	0.19 Mton/ano
Husnes	Noruega	Sargas	2.6 Mton/ano
Industrikraft Möre	Noruega	Sargas AS	450 MW
Turceni	Roménia	Turceni	1.5 Mton/ano
Drym	Reino Unido	Progressive Energy	450 MW
Caledonia Clean Energy Project	Reino Unido	Summit Power	N/A
Medicine Bowl	Estados Unidos	Sinopec	2.5 Mton/ano
Quintana	Estados Unidos	Great Northern Power Development	2.1 Mton/ano
Polk	Estados Unidos	Tampa Electric	250 MW

8. Aplicação da tecnologia em Portugal

Uma vez que a UE pretende diminuir até 2020 as emissões de CO₂ em 20% relativamente aos níveis de emissão de 1990, o Conselho Europeu estabeleceu que, a partir de 2013, o sector de produção de energia elétrica terá que adquirir a maioria das licenças de emissão de CO₂ (Figura 8.1; Boavida, 2013) em leilão ao contrário do que acontece atualmente onde as licenças são atribuídas às instalações industriais gratuitamente.

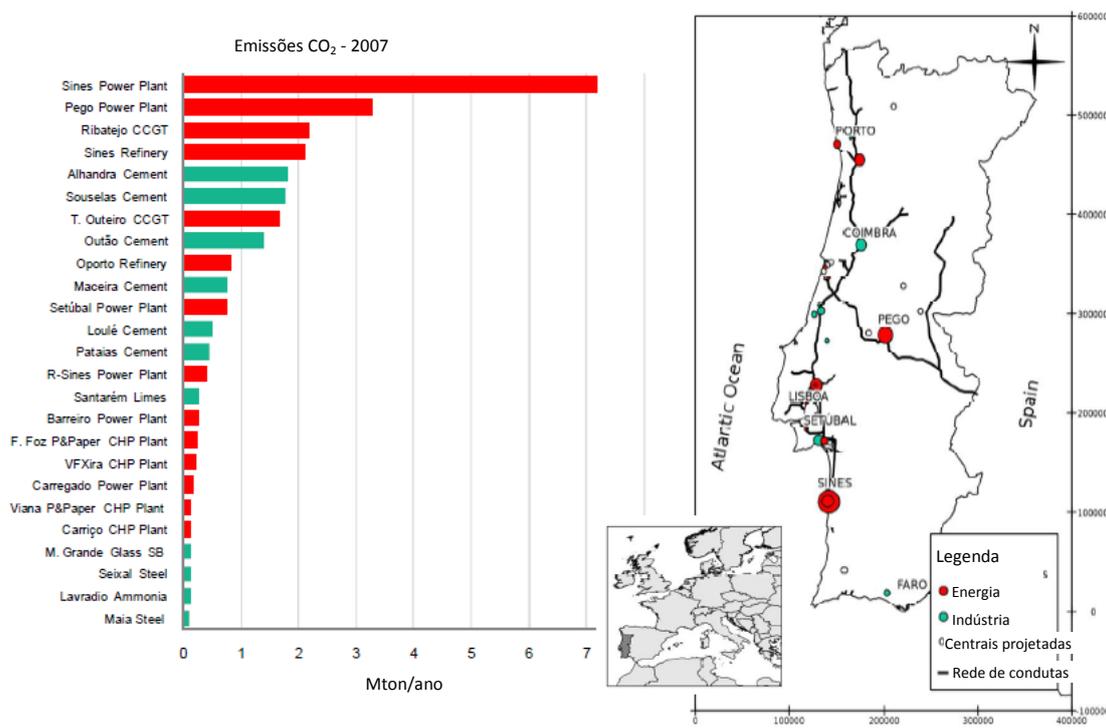


Figura 8.1 – Principais fontes de CO₂ (adaptado de Boavida, 2013)

8.1. Central termoelétrica de Sines

A aplicação de tecnologias de sequestro de CO₂ em Portugal aparenta ser propícia para ser instalada na central termoelétrica de Sines. Esta unidade foi construída em 1985 e opera consumindo carvão para a produção de energia elétrica, sendo atualmente a central termoelétrica com maior potência instalada, de 1180 MW (Tabela 8.1).

Tabela 8.1 – Caracterização das centrais Termoelétricas (adaptado de wikienergia, REN website e EDP website)

Central termoelétrica	Região	Concelho	Tecnologia	Combustível	Potência elétrica (MW)
Central de Ciclo Combinado da Tapada do Outeiro	Portugal Continental	Gondomar	Ciclo combinado	Gás natural	990
Central de Ciclo Combinado do Pego	Portugal Continental	Abrantes	Ciclo combinado	Gás natural	837
Central Termoelétrica de Lares	Portugal Continental	Figueira da Foz	Ciclo combinado	Gás natural	826
Central Termoelétrica do Ribatejo	Portugal Continental	Alenquer	Ciclo combinado	Gás natural	1176
Central Termoelétrica de Tunes	Portugal Continental	Silves	Turbina a gás	Gasóleo	165
Central Termoelétrica a Biomassa da Figueira da Foz	Portugal Continental	Figueira da Foz	Turbina a vapor	Biomassa	30
Central Termoelétrica a Biomassa de Cacia	Portugal Continental	Aveiro	Turbina a vapor	Biomassa	12,5
Central Termoelétrica a Biomassa de Constância	Portugal Continental	Constância	Turbina a vapor	Biomassa	14
Central Termoelétrica a Biomassa de Setúbal	Portugal Continental	Setúbal	Turbina a vapor	Biomassa	12,5
Central Termoelétrica de Mortágua	Portugal Continental	Coimbra	Turbina a vapor	Biomassa	10
Central Termoelétrica de Sines	Portugal Continental	Sines	Turbina a vapor	Carvão	1180
Central Termoelétrica do Pego	Portugal Continental	Abrantes	Turbina a vapor	Carvão	576
Central Termoelétrica de Setúbal	Portugal Continental	Setúbal	Turbina a vapor	Fuelóleo	946
Central Termoelétrica do Carregado	Portugal Continental	Alenquer	Turbina a vapor	Fuelóleo – Gás natural	710
Central Térmica de Santa Bárbara	R. A. Açores	Santa Bárbara	Motor Diesel	Fuelóleo (Fuelóleo – Gasóleo até 2007)	15,7
Central Termoelétrica do Caldeirão	R. A. Açores	Caldeirão	Motor Diesel	Fuelóleo	98
Central Termoelétrica do Pico	R. A. Açores	Pico	Motor Diesel	Fuelóleo	13,34
Central Térmica do Belo Jardim	R. A. Açores	Belo Jardim	Motor Diesel	Fuelóleo – Gasóleo (Fuelóleo até 2008)	58,8
Central Térmica da Vitória	R. A. Madeira	Vitória	Motor Diesel	Fuelóleo – Gasóleo	117
Central Térmica do Porto Santo	R. A. Madeira	Porto Santo	Motor Diesel	Fuelóleo – Gasóleo	19
Central Termoelétrica do Caniçal	R. A. Madeira	Caniçal	Motor Diesel	Fuelóleo – Gasóleo	36

Em termos ambientais, a central termoelétrica de Sines é também a unidade com desempenho ambiental mais preocupante, visto ser alimentada por carvão e por essa razão ser a central com maior quantidade de CO₂ emitida (Tabela 8.2; ERSE website).

Tendo em consideração a tipologia e a tecnologia existente em Portugal, a tecnologia do CCS enfrenta várias dificuldades na sua implementação e respetivo retorno de investimento, tanto a nível monetário como ambiental. Esta tecnologia poderá ser viável em futuros projetos onde seja efetuado o retrofit de alguma central ou na construção de novas centrais termoelétricas.

Tabela 8.2 – Licenças de emissão atribuídas no CELE, Por central Termoelétrica (ERSE website)

Licenças de emissão atribuídas no CELE, por central termoelétrica (ton CO ₂)							
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	Total Atribuídas
Portugal Continental	20 112 585	20 112 585	20 112 585	12 823 606	12 854 262	13 926 326	99 941 949
Sines	7 837 380	7 837 380	7 837 380	5 833 317	5 833 317	5 833 317	41 012 091
Pego	3 801 434	3 801 434	3 801 434	2 727 371	2 746 044	2 747 507	19 625 224
Ribatejo	2 019 570	2 019 570	2 019 570	1 423 103	1 423 103	1 423 103	10 328 019
Tapada do Outeiro	2 600 858	2 600 858	2 600 858	1 198 020	1 198 020	1 198 020	11 396 634
Setúbal	2 505 210	2 505 210	2 505 210	1 118 999	1 118 999	1 118 999	10 872 627
Lares						1 055 962	1 055 962
Carregado	1 088 575	1 088 575	1 088 575	377 234	377 234	377 234	4 397 427
Barreiro	253 048	253 048	253 048	138 977	138 977	138 977	1 176 075
Figueira da Foz					7 162	9 559	16 721
Setúbal (biom.)						5 287	5 287
Cacia						4 793	4 793
Tunes	5 000	5 000	5 000	4 537	4 537	4 537	28 611
Constância					1 782	3 944	5 726
Rodão				895	3 934	3 934	8 763
Mortágua	1 510	1 510	1 510	1 153	1 153	1 153	7 989
R.A. Açores	378 808	378 808	378 808	477 883	477 883	477 883	2 570 073
Caldeirão	185 152	185 152	185 152	245 432	245 432	245 432	1 291 752
Belo Jardim	129 061	129 061	129 061	153 040	153 040	153 040	846 303
Santa Bárbara	34 582	34 582	34 582	41 638	41 638	41 638	228 660
Pico	30 013	30 013	30 013	37 773	37 773	37 773	203 358
R.A. Madeira	477 845	477 845	477 845	705 747	778 386	839 312	3 756 980
Vitória	324 052	324 052	324 052	537 383	537 383	537 383	2 584 305
Canical	127 000	127 000	127 000	128 328	200 967	261 893	972 188
Porto Santo	26 793	26 793	26 793	40 036	40 036	40 036	200 487
Total Geral	20 969 238	20 969 238	20 969 238	14 007 236	14 110 531	15 243 521	106 269 002

A eficiência da atual central de Sines poderá ser a principal barreira à sua reconversão num sistema onde o CO₂ aí produzido possa ser capturado. A instalação de um sistema de captura de CO₂ nesta central agravaria de tal forma os consumos energéticos que a eficiência global da central seria reduzida para cerca de 26%, o que tornaria inviável economicamente o funcionamento da unidade (Alves, 2008). A aplicação de uma tecnologia de sequestro de CO₂ na unidade de Sines será apenas possível com uma profunda reconversão dos atuais sistemas de queima, ou com a construção de uma nova unidade, idealizada desde a sua conceção para o sequestro do CO₂. Para esse efeito a central poderia ser reconvertida, ou já implementada, caso fosse construída uma nova central, com um ciclo de vapor supercrítico que poderia aumentar a eficiência da central para respetivamente 40%-46%, sem um sistema de sequestro de CO₂, e que permitiria alcançar uma eficiência global da central entre 36%-41% com um sistema de sequestro de CO₂, que, não sendo muito elevada, permitiria que a central operasse nas mesmas condições que opera atualmente, podendo fornecer sensivelmente a mesma capacidade produtiva de energia elétrica (Alves, 2008). Estima-se que a aplicação deste tipo de tecnologia em Sines poderia representar um investimento de cerca de 2 mil milhões de Euros (Alves, 2008).

Em termos de armazenamento em território Português do CO₂ que poderia ser eventualmente captado na central termoelétrica de Sines, e visto que Portugal não possui jazidas de gás ou petróleo, outras opções terão de ser consideradas, como o armazenamento de CO₂ em aquíferos salinos profundos (Alves, 2008).

8.2. Central termoelétrica do Pego - KTejo

Pelos elevados volumes de CO₂ emitidos anualmente pela Central do Pego, e pelo preço atual das licenças de emissão estar a variar segundo o *Point Carbon* nos últimos meses (Setembro e Outubro de 2010) entre os 13 e os 15€ e os 18€ por tonelada de CO₂ emitido, os custos de operação na Central irão aumentar dentro de dois anos entre 39-45 M€ se as emissões anuais continuarem a rondar os 3Mton de CO₂ e o preço por tonelada continuar a ser desta ordem de grandeza. Assim, é de todo o interesse que a Central Termoelétrica do Pego reduza as suas emissões de CO₂, havendo para isso três tipos de medidas que podem ser tomadas: aumento da eficiência energética dos processos, o uso de fontes renováveis de energia e o CCS. Como as duas primeiras medidas não conseguem sozinhas alcançar as necessárias reduções de emissões, poderá ser necessário recorrer ao CCS (Sardinha, 2010).

Desta forma, o projeto KTEJO pretende dar resposta às exigências da EU ao nível das emissões de CO₂ e aumentar a competitividade da Central Termoelétrica do Pego, assentando a sua estratégia de crescimento no desenvolvimento sustentado da atividade (Sardinha, 2010).

Os estudos referentes à captura vão incidir principalmente em três aspetos:

i. A avaliação da possibilidade de capturar o CO₂ com uma percentagem muito reduzida de outros gases ou impurezas, tal como exigido na Diretiva Comunitária 2009/31/EC aprovada pelo Conselho Europeu em Junho de 2009, onde é estabelecido um enquadramento legal para o armazenamento geológico do CO₂ e reconhecida a importância do CCS na atenuação das alterações climáticas.

ii. Seleção da tecnologia de captura, analisando as diferentes alternativas em função da possibilidade de adaptação dos sistemas existentes.

iii. Viabilidade de efetuar a reconversão da Central do Pego, isto é, a adaptação da Central e dos seus equipamentos e espaços, comparando as alternativas existentes do ponto de vista técnico e económico.

Já os estudos referentes ao transporte vão incidir sobre:

i. Alternativas de transporte do CO₂, nomeadamente através de gasodutos, de transporte rodoviário ou ferroviário, em termos de viabilidade económica e de operacionalidade e segurança do sistema

ii. Estudo das implicações em termos de ocupação de solo da eventual construção de gasodutos ou de outras estruturas dedicadas ao transporte do CO₂, e definição dos corredores mais favoráveis para a implementação desse sistema de transporte.

Os estudos referentes ao armazenamento geológico do CO₂ vão ter como ponto de partida os locais e formações geológicas identificados no estudo efetuado em 2007 pelo INETI (Sardinha, 2010).

Embora se presuma que existam algumas zonas com potencial para armazenamento nacional *onshore* a algumas dezenas de quilómetros da Central do Pego, importa considerar a possibilidade da existência de zonas de sequestro no *offshore* nacional.

A duração desta primeira fase do projeto é de 12 meses, e caso se conclua pela viabilidade desta opção tecnológica para a Central do Pego, deste projeto resultará a indicação da tecnologia de captura mais favorável, a caracterização das alterações técnicas a implementar na Central para se proceder a sua reconversão, a avaliação dos custos envolvidos na implementação do sistema, a hierarquização das formações geológicas com maior potencial

para armazenamento de CO₂ e a identificação das exigências e soluções de transporte do mesmo (Sardinha, 2010).

Caso o projeto apresente resultados satisfatórios, nomeadamente se forem detetadas formações geológicas onde o armazenamento do CO₂ possa ser efetuado, entre outros aspetos fundamentais, o próximo passo será a concretização de um outro projeto-piloto de grandes dimensões com vista à implementação da melhor solução identificada (Sardinha, 2010).

8.3. Projeto COMET

Um outro projeto é o COMET que se trata de um projeto que visa o estudo técnico e económico para uma infraestrutura integrada de transporte e armazenamento de CO₂ no Mediterrâneo Ocidental (Portugal, Espanha e Marrocos). Participam entre outras as empresas e entidades Portuguesas CGE, LNEG, Fundação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Galp, EDP, Universidade de Évora e Tejo energia (Boavida e Carneiro, 2013).

Na Figura 8.2 (LNEG Website) é identificado um cenário possível para o projeto. As linhas vermelhas representam os gasodutos, os círculos verdes representam os pontos de captura e os círculos amarelos representam os pontos de armazenamento (Boavida e Carneiro, 2013).



Figura 8.2 – Visualização do cenário de transporte (LNEG website)

Na Figura 8.3 (Boavida e Carneiro, 2013) são identificados os locais adequados para armazenamento de CO₂ em Portugal onde se verifica que existe um potencial para armazenamento de cerca de 335Mton de CO₂ (Boavida e Carneiro, 2013).

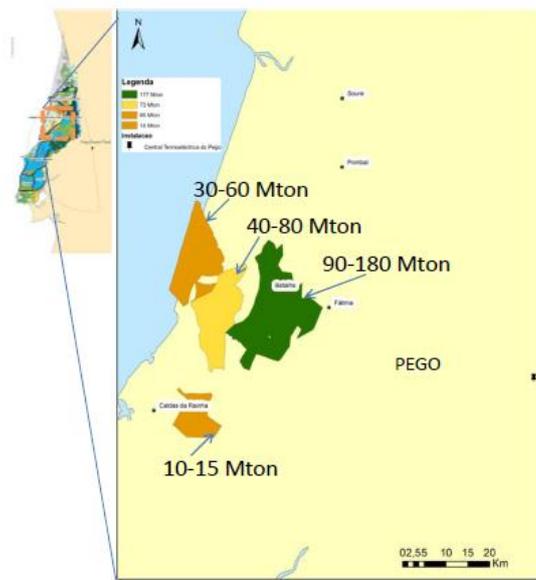


Figura 8.3 – Identificação das zonas *onshore* adequadas para armazenamento de CO₂ em Portugal (Boavida e Carneiro, 2013)

Na Figura 8.4 Portugal (Boavida e Carneiro, 2013) são identificados os locais *offshore* adequados para armazenamento de CO₂ em Portugal.

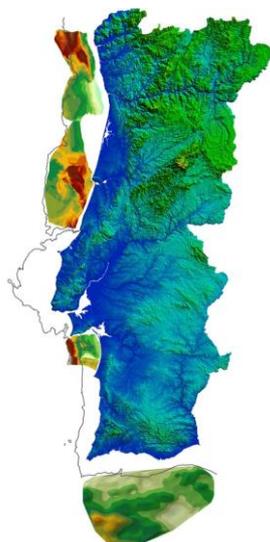


Figura 8.4 - Identificação das zonas *offshore* adequadas para armazenamento de CO₂ em Portugal (Boavida e Carneiro, 2013)

Verifica-se que, em Portugal existe um potencial para armazenamento de cerca de 7140Mton de CO₂ a profundidades entre os 800 e os 2500m (Tabela 8.3; Boavida e Carneiro, 2013).

Tabela 8.3 – Potencial de armazenamento na costa Portuguesa (adaptado de Boavida e Carneiro, 2013)

Profundidade entre os 800 e os 2500m		
Bacia	Reservatório	Capacidade de armazenamento (Mton)
Porto	Cretáceos profundos	2004
	Triássico superficiais	
Lusitana	Cretáceos profundos	3888
	Triássico superficiais	
Algarve	Miocénios superficiais	1247
	Cretáceos recentes	
Total		7140

9. Aplicações em centrais de energia elétrica

9.1. Centrais termoelétricas a carvão

Quase todas as centrais a carvão, nucleares, geotérmicas, solares térmicas e de queima de biomassa e de resíduos (bem como muitas das centrais a gás natural) são aproveitamentos de tipo termoelétrico. O gás natural é alternativamente queimado em turbinas a gás e em caldeiras, podendo ser porém usados para elevar o vapor em centrais de ciclo combinado com níveis de eficiência superior. As centrais que queimam carvão, derivados do petróleo, ou gás natural são designadas de forma coletiva por centrais a combustíveis fósseis. As centrais termoelétricas não nucleares que não usam sistemas de cogeração são em regra conhecidas como centrais termoelétricas convencionais.

As instalações termoelétricas de tipo comercial utilizadas para abastecer redes elétricas são quase sempre construídas com grandes dimensões e desenhadas para funcionarem de forma contínua. Utilizam tipicamente geradores elétricos trifásicos ou monofásicos para produzirem corrente alternada (CA) a uma frequência de 50 ou de 60 Hz (dependendo da localização das mesmas no mundo). Algumas companhias e instituições podem possuir as suas próprias centrais termoelétricas (de dimensões mais pequenas) de forma a poderem gerar calor ou energia elétrica autonomamente para as suas infraestruturas. Isto costuma acontecer se o calor/vapor tiver de ser produzido de qualquer forma para qualquer outros tipos de aplicações. As centrais termoelétricas de bordo foram utilizadas em vários tipos de navios no passado, mas atualmente são sobretudo aplicadas em grandes embarcações da marinha. Possuem em regra uma menor capacidade que as centrais termoelétricas de grande escala, mas no resto têm muitas semelhanças com estas (excetuando o facto das suas turbinas principais fazerem rodar as hélices diretamente ou com caixas redutoras). As centrais termoelétricas de navios podem ser tanto convencionais com nucleares, e as deste último tipo são sobretudo usadas em embarcações de guerra (como submarinos).

Em determinadas instalações industriais de grandes dimensões ou regiões com uma forte densidade populacional são também habitualmente utilizadas centrais de cogeração, que produzem simultaneamente calor e energia elétrica tanto para o uso em unidades fabris como em sistemas municipalizados de aquecimento. A eletricidade em corrente contínua pode ser aumentada para uma tensão muito elevada de modo a ser transportada a grandes distâncias com perdas mínimas. Já o vapor e a água quente perdem muita energia quando são transportados a grandes distâncias, razão pela qual o seu aproveitamento neste género de sistemas só é exequível se for feito localmente.

Nas centrais termoelétricas abastecidas por combustíveis fósseis, a expressão gerador de vapor refere-se a uma caldeira que queima um combustível para aquecer água com vista à produção de vapor. A mesma expressão numa central nuclear indica um tipo específico de permutador de calor que pode ou não estar diretamente ligado ao circuito do fluido de trabalho. Uma caldeira de geração de vapor tem de produzir vapor com um alto nível de pureza e com as pressões e temperaturas necessárias para abastecer a turbina mecânica que vai depois acionar o gerador. Uma central a combustíveis fósseis inclui igualmente um economizador, um barrilete (que serve de separador de fase entre a mistura de vapor e de água quente), e um sobreaquecedor de vapor (que converte o vapor saturado/húmido em vapor seco). Estão dispostas válvulas de segurança em pontos específicos do sistema de

maneira a evitar uma pressão excessiva da caldeira. As centrais geotérmicas típicas não precisam caldeiras pelo facto de tirarem proveito de fontes naturais de vapor, embora possam ser usados permutadores de calor quando o fluido geotérmico é corrosivo ou tem um excesso de sólidos em suspensão (adaptado de IEAv website).

Por seu lado, os grupos turbo-alternadores que são acionados pelo vapor seco produzido no gerador de vapor convertem a energia mecânica capturada pelas pás da turbina para o gerador elétrico (normalmente de corrente alternada) por meio da rotação de um grande veio central comum a ambos. Este veio está rodeado por um conjunto de chumaceiras que o ajudam a manter-se em posição e a evitar a fricção. Este fenómeno é também evitado com a adição de óleos lubrificantes entre o veio e as chumaceiras.

Após a execução do trabalho mecânico no grupo turbo-alternador e da geração de energia elétrica, o vapor sai da turbina a uma temperatura mais baixa do que aquela a que entrou e é encaminhado para o condensador no qual um permutador permite cruzar dois sistemas: o primeiro é o circuito fechado no qual o vapor se converte novamente em condensado de água e é enviado de novo para a caldeira; e o segundo o circuito aberto de arrefecimento formado por água mais fria de uma massa de água próxima das instalações. Para além de muitos outros sistemas auxiliares, a maior parte das centrais termoelétricas precisam de ser servidas por um sistema de abastecimento que efetue o transporte para o local, armazenamento, e alimentação contínua de combustível (como o carvão) nas suas caldeiras. O combustível pode necessitar de ser processado no local (pulverização do carvão, por exemplo) antes de ser introduzido na fornalha (adaptado de IEAv website).

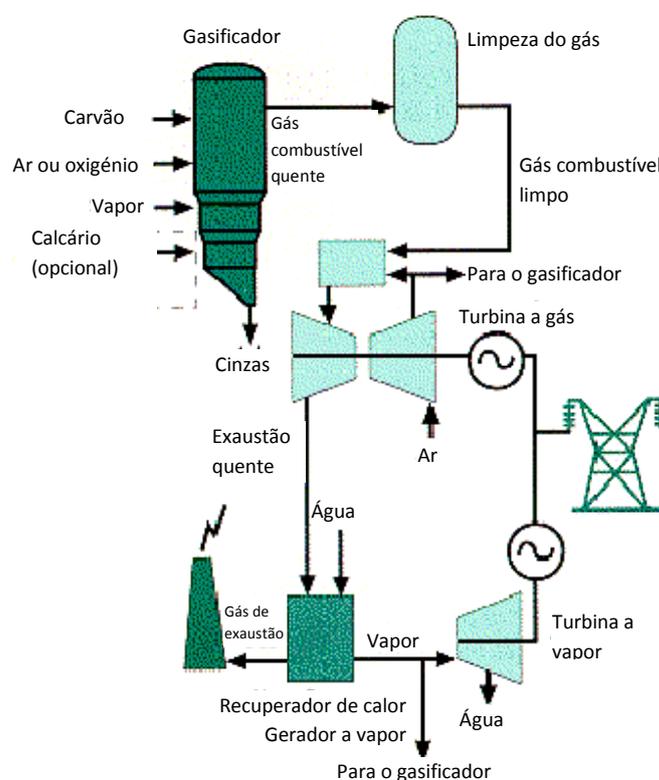


Figura 9.1 - Diagrama do Processo de Produção de Energia Elétrica a Partir de uma Central a Carvão (adaptado de IEAv website).

O funcionamento de uma central supercrítica é muito semelhante ao funcionamento de uma central termoelétrica clássica a carvão, possuindo apenas algumas adaptações. Em seguida procurou-se descrever de uma forma simples e genérica os seus princípios de funcionamento. O carvão a ser queimado nas caldeiras, geralmente carvão de alta qualidade e com baixos teores de enxofre, é previamente seco e pulverizado em partículas finas (entre 75 e 300 m) em moinhos, pois uma menor granulometria do carvão e conseqüentemente um aumento da sua área de superfície permite um melhor aproveitamento térmico do carvão. Este carvão é armazenado em silos e posteriormente injetado na câmara de combustão, através de queimadores, sendo esta operação realizada na presença de um determinado caudal de ar que é extraído do ar exterior e é enviado para a fornalha da caldeira, para que a combustão do carvão se realize por completo (Chopra, 2009; Valente e Torres, 2003).

Na caldeira, o calor produzido pela combustão do carvão transforma a água, que circula nos tubos que envolvem a fornalha, em vapor sobreaquecido que é transferido para uma turbina. Esse vapor que é fornecido à turbina movimenta o seu eixo, e possuindo a turbina uma conexão a um gerador, o movimento giratório da turbina (energia mecânica) é transformado em energia elétrica que posteriormente é convertida para as tensões requeridas e fornecida aos consumidores por meio de linhas de transmissão. O vapor que é transferido para a turbina é ainda condensado, sendo o seu calor latente removido utilizando uma fonte fria e voltando novamente para a caldeira, onde é reaquecido (Oliveira, 2009). Este esquema é exemplificado na Figura 9.2.

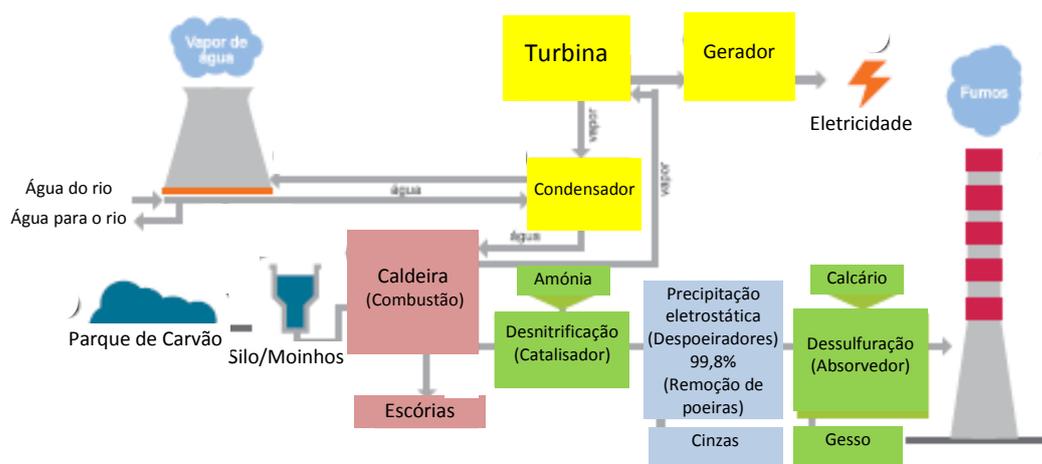


Figura 9.2 - Fluxograma Simplificado do Processo de Produção de Energia Elétrica a Partir de Carvão (adaptado de Tejo Energia website)

É na fase do reaquecimento do vapor que reside uma das maiores diferenças quanto ao funcionamento das centrais de ciclo supercrítico comparativamente com as centrais de ciclo sub-crítico, que é o facto de não ser necessária energia para que o vapor seja reaquecido, devido à alta pressão e temperatura do vapor na saída da caldeira e entrada da turbina, encontrando-se o vapor sempre no estado de vapor sobreaquecido, aumentando assim a eficiência do ciclo supercrítico (Andrade *et al.*, 1987).

Apesar da estrutura em si de uma central supercrítica ser muito semelhante à estrutura de uma central subcrítica, com diferenças ao nível do tipo de caldeira e turbina e dos tubos possuírem um menor diâmetro e das paredes serem mais espessas, as centrais supercríticas apresentam algumas vantagens em relação às centrais subcríticas, tais como: uma redução no

tamanho de vários itens da central supercrítica, devido essencialmente à redução das taxas de fluxo térmico associadas à maior eficiência do ciclo; um balanço hídrico superior, sendo utilizada menos água para alimentar o sistema e sendo gerados menos resíduos líquidos; produção de um menor volume de cinzas; o arranque da central supercrítica, para que esta entre em funcionamento, é mais rápido do que o arranque de uma central subcrítica, possuindo também um maior grau de flexibilidade operacional. No entanto em termos operacionais, as centrais supercríticas pode possuir a desvantagem de serem mais sensíveis á qualidade da água que alimenta o sistema e de possuírem uma menor flexibilidade do tipo de carvão utilizado (Oliveira, 2009; Tumanovskii *et al.*, 2009).

Relativamente à potência das centrais supercríticas existentes, a potência mínima para uma central deste tipo atualmente disponível é de 350 MW e a potência máxima com a qual uma central supercrítica pode ser instalada é de 1000 MW (Figura 9.3; DTI *website*).

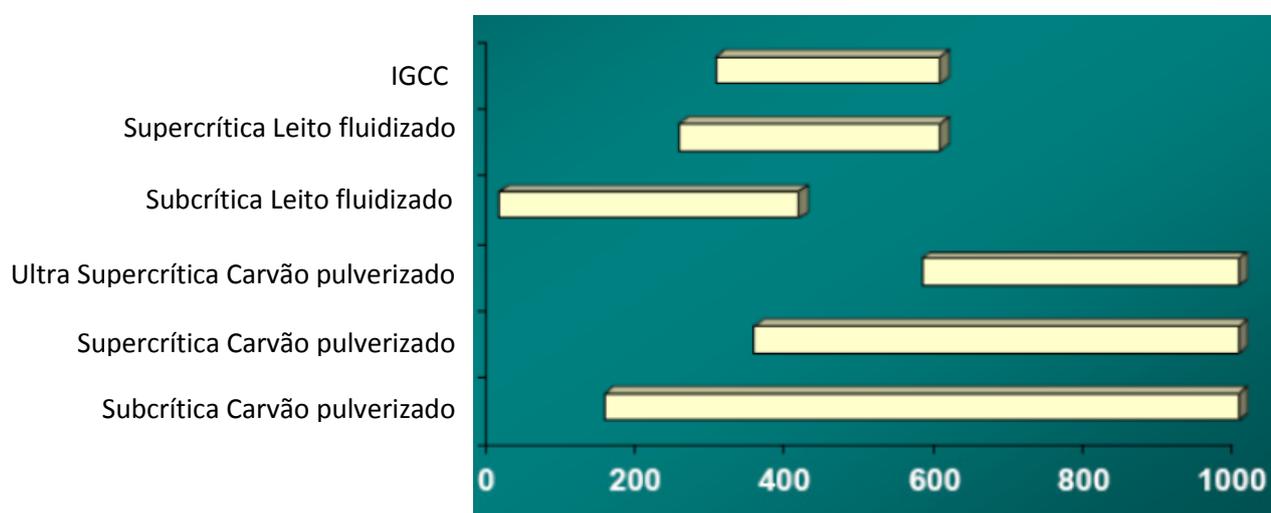


Figura 9.3 - Potências Máximas e Mínimas das Centrais Termoelétricas Existentes (adaptado de DTI *website*).

No entanto é importante referir que as centrais supercríticas com menos de 400 MW de potência instalada possuem uma eficiência baixa, de cerca de 37%, devido a fatores de escala e a perdas térmicas nas turbinas de alta pressão, além de que ao nível da emissão de gases com efeito de estufa, a diferença das quantidades emitidas, comparativamente com as centrais subcríticas, é marginal (Hamilton *et al.*, 2009).

Para a captura de CO₂ é necessário que o CO₂ esteja em estado com uma quantidade mínima de gases não condensáveis como azoto, argão e oxigénio. Necessita também de estar limpo de contaminantes como água que poderá corroer os gasodutos. Não é ainda certo que o dióxido de enxofre tenha de ser removido pois alguns estudos indicam que a presença do contaminante possa afetar negativamente a porosidade da zona de injeção reduzindo a capacidade do reservatório (MIT, 2006).

As tecnologias principais utilizadas na captura de CO₂ em centrais termoelétricas a carvão são a tecnologia por separação por solventes e a oxidação. A tecnologia com solventes utiliza um solvente como aminas para separar o CO₂ dos gases de exaustão. A oxidação utiliza oxigénio perto da pureza (95% de pureza ou mais) para a combustão em vez do ar atmosférico. O gás resultante é composto por CO₂ na sua maioria com vestígios de oxigénio e outros gases que podem ser eliminados durante a compressão do CO₂ (Bohm, 2006).

9.1.1. Captura por solventes

A captura de CO₂ através de solventes consiste na absorção do CO₂ dos gases de exaustão através da absorção química com um solvente, normalmente aminas como a monoetanolamina. Após a lavagem do CO₂ a partir dos gases de combustão em bruto, o solvente é regenerado por calor e liberta o CO₂ através da solução de aminas. O vapor é fornecido desviando algum deste vapor que seria conduzido para a turbina de baixa pressão. O CO₂ é libertado à pressão ambiente e necessita de ser comprimido e seco para o transporte por *gasoduto* para o local de armazenamento (Bohm, 2006).

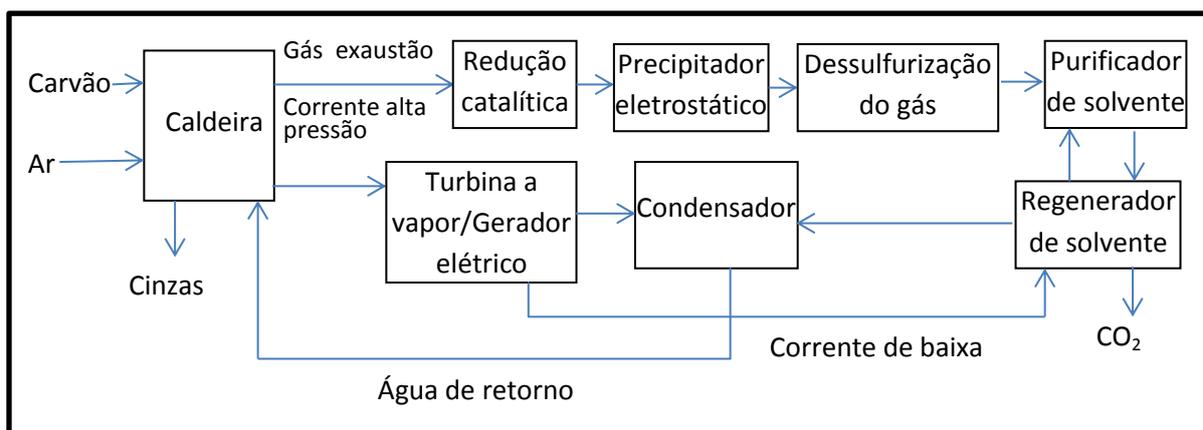


Figura 9.4 – Fluxograma para uma central a carvão pulverizado com captura de CO₂ com solventes (adaptado de Bohm, 2006)

Uma vantagem da captura por solventes reside no facto que as centrais termoelétricas apenas necessitarem de alterações de baixo impacto no seu processo. A caldeira e o ciclo de vapor mantêm-se inalteráveis. Outra vantagem é o facto da captura de CO₂ por solventes poder ser utilizada a uma escala comercial para que possa ser capturado CO₂ para utilização em aplicações industriais, no entanto, tem sido utilizada apenas em escalas comerciais (Bohm, 2006).

Alguns dos problemas que têm surgido na utilização de solventes tem a ver com os custos do solvente e do depurador controlando as perdas de solvente e a quantidade de vapor utilizado na separação do CO₂ do solvente saturado. Os custos e penalizações na eficiência podem ser minimizados selecionando uma caldeira mais eficiente que produza menos gases de exaustão por unidade de eletricidade produzida. Estas caldeiras têm sido utilizadas no Japão e Europa mas é uma tecnologia que ainda não está desenvolvida na América do Norte (Bohm, 2006).

9.1.2. Captura por oxidcombustão

Numa central com captura por oxidcombustão, o oxigénio necessário é fornecido por uma unidade de separação de ar que separa o oxigénio dos restantes gases presentes no ar atmosférico. Após os gases de exaustão serem devidamente tratados, secos e separados dos gases não condensáveis e comprimidos para o transporte. Não é, ainda, certo que os vestígios de enxofre sejam prejudiciais. Alguns estudos apontam para dificuldades de injeção do CO₂ com enxofre não sendo ainda estudos com conclusões definitivas. Por outro lado, existe o perigo de contaminação devido à presença de Dióxido de enxofre (SO₂). Na Figura 9.5 (Bohm,

2006) é identificado o Fluxograma para uma central a carvão pulverizado com captura de CO₂ com oxicombustão.

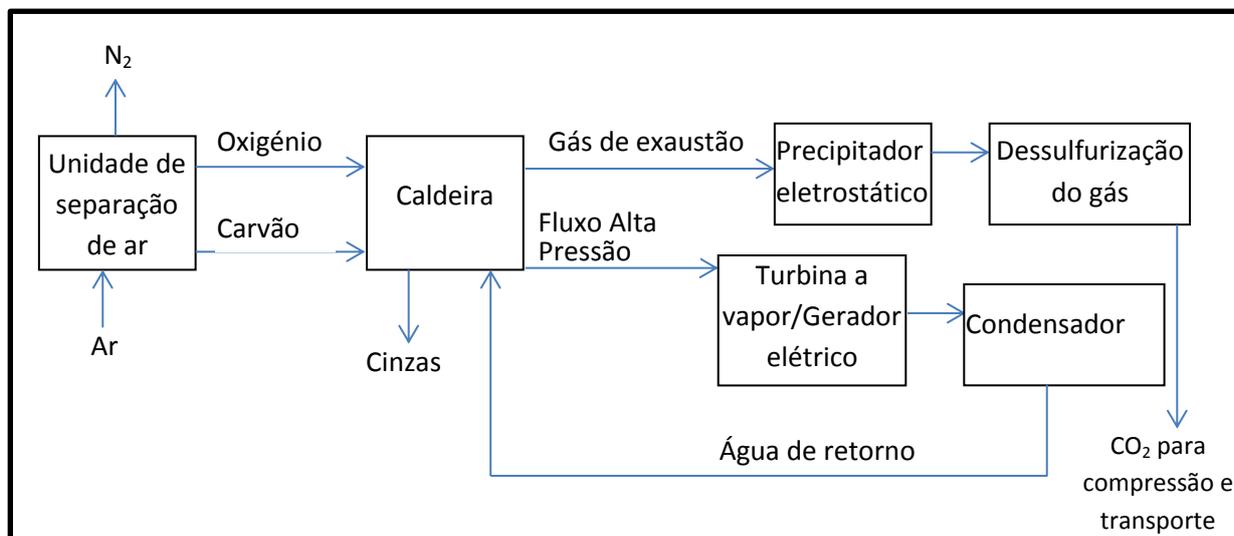


Figura 9.5 – Fluxograma para uma central a carvão pulverizado com captura de CO₂ com oxicombustão (adaptado de Bohm, 2006)

A captura de CO₂ por oxicombustão apresenta vantagens em relação à pós-combustão com utilização de solventes tanto ao nível técnico como económico. A separação criogénica do ar é uma tecnologia utilizada em larga escala para propósitos industriais sendo os seus custos reduzidos. A caldeira pode também ser de dimensões reduzidas devido ao menor consumo de combustível e temperaturas mais elevadas que se podem obter pela utilização de oxigénio puro na combustão. Ainda não existe um grande conhecimento da oxicombustão pois ainda não existem centrais com esta tecnologia. Uma das dificuldades que os promotores se têm deparado são as altas temperaturas e propriedades da oxicombustão, dificuldade que se prevê ultrapassar com a recirculação dos gases de combustão de forma a controlar a temperatura de combustão e prevenir danos na caldeira. As fugas de ar da caldeira também representam um problema nas centrais com oxicombustão. Normalmente as caldeiras funcionam com uma pressão ligeiramente negativa para prevenir que os gases de combustão a altas temperaturas se escapem. O excesso de ar que entra na caldeira não representa um problema nas caldeiras a ar, no entanto, nas caldeiras de oxicombustão, o ar iria levar o CO₂ a escapar com os restantes gases não condensados como o azoto e o oxigénio. Este CO₂ teria de ser separado na fase da compressão o que representaria um adicional de custos para o sistema (Bohm, 2006).

Existem também grandes necessidades energéticas na unidade de separação de ar. Alguma dessa energia pode ser obtida por integração desta mesma unidade de separação de ar no sistema de turbina a vapor utilizando a potência do eixo da turbina para acionar os compressores a ar da unidade, no entanto, esta integração torna a central mais complexa (Bohm, 2006).

9.2. Centrais de ciclo combinado (IGCC – *Integrated Gasification Combined Cycle*)

Capturar o CO₂ de uma central de ciclo combinado é um processo menos intenso energeticamente que o processo de pós combustão com solventes ou tecnologia de oxicomustão. O investimento é, também, bastante inferior ao investimento necessário numa central com pós combustão. Estas premissas tornam a captura de CO₂ uma tecnologia bastante apetecível em relação às tecnologias referidas anteriormente. A Figura 9.6 (Bohm, 2006) ilustra o fluxograma para uma central de ciclo combinado com captura de CO₂.

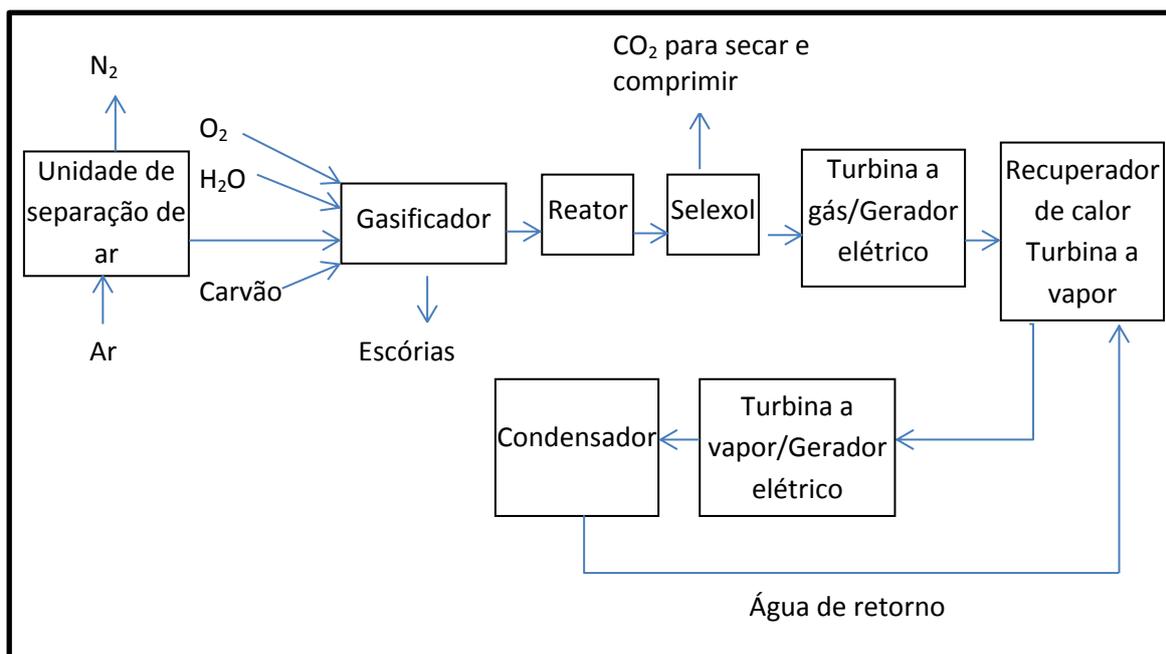
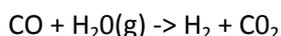


Figura 9.6 – Fluxograma para uma central IGCC (adaptado de Bohm, 2006)

O processo de remoção do CO₂ numa central de ciclo combinado ocorre antes do processo de combustão do gás de síntese, após a saída do gasificador e antes de entrar na turbina a vapor. O gás síntese reage com água sendo este um processo exotérmico a temperaturas entre os 180 e 530°C dependendo do reator, necessitando de um catalisador de óxido metálico para completar a reação (Bohm, 2006):



A reação pode ter lugar antes ou após a remoção do gás ácido. A reação do gás ácido tem a vantagem de melhor utilização da entalpia do gás melhorando a eficiência e diminuindo os custos dos equipamentos, no entanto, permite conversões máximas de CO. Permite também a separação de gases como o H₂S e CO₂ num processo de duas etapas, reduzindo os custos. A reação com o gás limpo apresenta maiores taxas de conversão do CO (cerca de 99%), no entanto, necessita de uma quantidade superior de vapor para a reação e necessita de mais investimento em equipamento e catalisadores para completar a reação (Gottlicher, 2004). Face a estes argumentos, a reação com gás ácido é a abordagem preferível para a remoção de gás numa central (Maurstad, 2005).

A separação do CO₂ após a reação é feita com um absorvente solvente como o Selexol (UOP website). Este processo utiliza o solvente para remover o CO₂ e o H₂S que são conhecidos como

gás ácido na indústria do petróleo. O solvente é feito de éter dimetílico de polietilenoglicol, é quimicamente inerte e não se degrada com o tempo (Bohm, 2006).

Num processo com duas etapas, o Selexol remove o H₂S dos gases de exaustão com um solvente carregado de CO₂. O solvente é depois regenerado num reator separado através da aplicação de calor proveniente do vapor de baixa pressão o que fará com que seja libertado o CO₂ e o H₂S do solvente. O solvente é levado para a segunda unidade de separação de Selexol absorvendo o restante CO₂. O CO₂ é secado e comprimido estando pronto para transporte por *gasoduto* para o local de armazenamento sendo o H₂ enviado para a turbina de combustão. Finalmente, o solvente é enviado para a primeira unidade de separação completando o ciclo (Bohm, 2006).

No caso de gás ácido, as duas unidades de separação de selexol estão em linha tratando o gás após a saída do reator a água. No caso de o gás ser limpo, a primeira unidade de separação de selexol é anterior ao reator a água e a segunda unidade de selexol é logo após o reator a água (Bohm, 2006).

O processo com água com separação de H₂S e CO₂ numa unidade de separação de selexol tem sido utilizado no sector comercial para produção de hidrogénio e amónia ao longo dos últimos 40 anos sendo já uma tecnologia madura (Bohm, 2006).

10. Aplicações na indústria

10.1. Refinarias

Uma refinaria consiste num número de processos variados e complexos que, devido a essa complexidade, apresenta vários pontos emissores de gases distribuídos pelo local. De uma forma mais global, as emissões podem ser divididas em 4 categorias principais:

- Aquecedores do processo
- *Utilities*
- Unidade de *cracking* catalítico
- Produção de hidrogénio

A Tabela 10.1 (Straelen *et al.*, 2009) descreve mais detalhadamente as emissões de cada fonte de emissão de CO₂ (Brown *et al.*, 2010).

Tabela 10.1 – Panorama das principais fontes de CO₂ num complexo de uma refinaria (adaptado de Straelen *et al.*, 2009)

Emissor de CO ₂	Descrição	% das emissões totais da refinaria	% Concentração de CO ₂ no fluxo
Aquecedores de processo	Calor necessário para a separação do líquido e providenciar calor para os processos de refinação	30-60	8-10
<i>Utilities</i>	CO ₂ provenientes da produção de eletricidade e vapor da refinaria	20-50	4
<i>Cracker</i> catalítico	Processo utilizado para transformar o hidrogénio em produtos mais valiosos	20-50	10-20
Fabricação de hidrogénio	O hidrogénio é necessário em vários processos nas refinarias. A maioria das refinarias produzem hidrogénio produz o seu hidrogénio no local. Os requisitos de hidrogénio aumentam com a necessidade de regulamentação de qualidade de combustível mais apertada.	5-20	20-99

10.1.1. Unidade de *cracking* catalítico - Fluid catalytic *cracking* (FCC) unit

Nem todas as refinarias operam com unidades de *cracking* catalítico mas nas que operam com esta tecnologia, as emissões de CO₂ podem chegar a 50% do total de emissões da refinaria (Kuuskraa, 2009). As emissões provenientes desta unidade não estão relacionadas com a combustão. Durante o processo, o carbono é depositado na superfície do pó catalisador essencial para a desativação do catalisador. O catalisador é regenerado por oxidação do coque pelo ar. Dependendo do processo, a concentração de CO₂ nos gases de exaustão atinge os 10 a 20% (de Mello *et al.*, 2008).

Na Tabela 10.2 (de Mello *et al.*, 2008) é demonstrado o consumo e geração de resíduos da pós-combustão de unidades de *cracking* catalítico com oxicomustão da mesma unidade. A base do estudo é uma unidade de *cracking* catalítico com 10,000 m³/d, utilizando o sistema de Kerr-McGee para recuperação de CO₂ com a monoetanolamina como solvente para a pós-

combustão e um depurador de SO_x para reduzir a concentração para 7ppm. Nos casos de oxicomustão, utilizou-se uma unidade de separação de ar para produzir 99,9% ou 95% de volume de O₂. O SO_x nos gases de exaustão a altas temperaturas é removido com um depurador de SO_x antes da desidratação e compressão (de Mello *et al.*, 2008)

Tabela 10.2 - Consumo e geração de resíduos da pós combustão de unidades de *cracking* catalítico com oxicomustão da mesma unidade (adaptado de de Mello *et al.*, 2008)

Dados	Captura Pós combustão	Oxi combustão (99,9% O ₂)	Oxi combustão (95% O ₂)
Água de entrada (m ³ /h)	67,5	59,8	59,8
Água desperdiçada (m ³ /h)	15,1	18,3	18,3
Consumo de água de arrefecimento (m ³ /dia)	572,2	288,3	314,1
Vapor consumido alta pressão (ton/h)	140,3	0,3	0,4
Vapor consumido média pressão (ton/h)	0	2,3	2,4
Vapor consumido baixa pressão (ton/h)	216,5	0	0
Vapor produzido alta pressão (ton/h)	78,7	103,6	102,2
Eletricidade consumida (MW)	15,8	74	71,2

10.1.2. Aquecedores do processo

A combustão nos processos de aquecimento representa até 60% das emissões de CO₂ de uma refinaria. Atualmente, as tecnologias mais desenvolvidas na redução das emissões de CO₂ nos processos de aquecimento de refinarias e caldeiras das *utilities* são a captura por pós combustão e oxicomustão. No futuro, poderão ser incluídas as tecnologias de combustão química utilizando gás de refinaria (Morin e Béal, 2005) e pré combustão utilizando hidrogênio em caldeiras e aquecedores.

São necessárias mais Estudos para avaliar o potencial da pré combustão em processos de aquecimento em refinarias uma vez que os mesmos irão incluir unidades de produção de hidrogênio (Mirracca, 2009).

Com os lay-outs das refinarias com vários pontos de emissão em vários locais distintos, a captura de CO₂ será limitada e determinada mais pela possibilidade de ligação entre os pontos de emissão do que pela eficiência dos processos de captura (Brown *et al.*, 2010).

Um dos requisitos obrigatórios é a remoção de SO_x e NO_x dos gases antes do absorvedor de CO₂ atuar. A remoção de SO_x e NO_x é já uma tecnologia bastante madura sendo utilizada em várias indústrias por razões ambientais. O SO_x deve ser reduzido nos gases para 1 a 50ppm para a captura do CO₂ por pós combustão (Metz *et al.*, 2005). Para combustão em refinaria ou gás natural em caldeiras e aquecedores, o SO_x pode não ser removido desde que não existam grandes quantidades de combustível de óleo de enxofre e combustíveis sólidos (Brown *et al.*, 2010).

As concentrações de NO_x têm de ser reduzidas para 20ppm para captura de CO₂ o que significa que a redução de NO_x será certamente necessária em todas as caldeiras e aquecedores independentemente do combustível (Hurst e Walker, 2005).

A adição da captura de CO₂ irá corresponder a um considerável aumento de energia o que resulta num aumento de emissões. A Tabela 10.3 (Hurst e Walker, 2005) detalha os requisitos em *utilities* e produção de resíduos dos equipamentos necessários para a reconversão da

refinaria de Grangemouth (refinaria com produção de 196.000 bbl/dia) para a captura de CO₂ em caldeiras e aquecedores. A alteração de processos reduz as emissões de CO₂ em 2 milhões de toneladas por ano em caldeiras e aquecedores (Hurst e Walker, 2005).

Tabela 10.3 – Aumento dos requisitos em *utilities* e produção de resíduos com a reconversão para captura de CO₂ em caldeiras e aquecedores na refinaria de Grangemouth (adaptado de Hurst e Walker, 2005)

Dados	Quantidade
Vapor	480 ton/h
Potência	72 MW
Água de arrefecimento	18,138 m ³ /h
Água para o processo	1025 ton/h
Fontes e desperdícios	
CO ₂ produzido numa central a gás natural com 18% de eficiência	0,6 Milhões ton/ano
Vapor de água	8 Milhões ton/ano
Resíduos de aminas	150 ton/semana
So _x	100 ton/semana

A oxidação tem outro potencial para a captura de CO₂ em caldeiras e aquecedores. A refinaria de Grangemouth foi utilizada como base para investigar o desenvolvimento da oxidação numa refinaria existente. Para este cenário foi proposto que as caldeiras e aquecedores fossem modificados para combustão com oxigénio puro, produzido numa unidade central, e que os gases de exaustão fossem tratados perto dos locais de produção (remoção de água e CO₂ comprimido a 30bar). Conforme se verifica na Tabela 10.4 (Hurst e Walker, 2005), a produção de oxigénio necessita de uma grande quantidade de energia adicional aumentando as emissões de CO₂ (Wilkinson *et al.*, 2003; Allam, 2005).

Tabela 10.4 – Requisitos de *utilities* e produção de resíduos para a adição de CCS por oxidação na refinaria de Grangemouth (adaptado de Hurst e Walker, 2005)

Dados	Quantidade
Potência gerada	108 MW
Potência exportada	0,3 MW
Requisitos de O ₂	6889 ton/dia
Água utilizada para arrefecimento	16700 ton/h
CO ₂ capturado	2,33 Milhões ton/ano
CO ₂ evitado	1,97 Milhões ton/ano

A compressão final do CO₂ para a pressão adequada ao *gasoduto* será efetuada num local centralizado. Para s aquecedores e caldeiras que produzem 2 milhões de toneladas de CO₂ por ano com oxigénio, serão necessárias duas unidades de separação de ar de 3700ton/ dia (Allam *et al.*, 2005). Com as caldeiras e aquecedores existentes, estes valores não são possíveis sendo necessário substituir ou alterar bastante significativamente a sua tecnologia. A utilização de ventiladores para reduzir as percas de ar nas caldeiras é necessário, no entanto, a selagem total não é possível devido aos requisitos de manutenção (Wilkinson *et al.*, 2003).

Para controlar a temperatura de combustão, cada aquecedor e caldeira necessita de alterações para a reciclagem dos gases de exaustão, incluindo um ventilador para a recirculação. Todas estas alterações resultarão em percas de até 15% nas taxas de combustão. O maior desafio na captura de CO₂ em refinarias prende-se com as grandes distâncias de

gasodutos para o oxigênio e CO₂ entre os locais de produção do O₂ e as estações de compressão do CO₂ conforme se verifica na Figura 10.1 (Allam *et al.*, 2005).

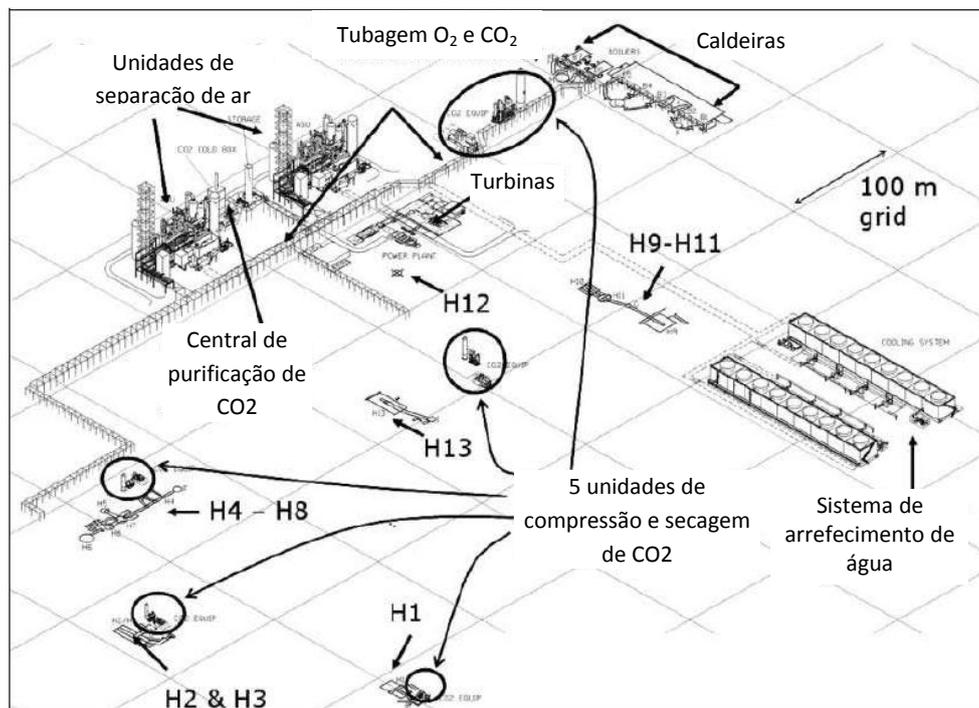


Figura 10.1 – Vista isométrica da refinaria de Grangemouth (adaptado de Allam *et al.*, 2005)

A existência de novos ou em quantidades superiores de materiais perigosos como oxigênio puro ou CO₂ a alta pressão, irá aumentar o nível de risco numa refinaria, no entanto, os perigos existentes ao nível de saúde, segurança ou ambiente numa refinaria são de tal ordem que estes novos perigos não irão alterar os métodos em curso (Wilkinson *et al.*, 2003).

10.1.3. Utilities

Numa refinaria, as *utilities* para produção de vapor e eletricidade são utilizados em vários processos a diferentes níveis. Existe uma grande necessidade de vapor em qualquer refinaria, mais ainda que de eletricidade. O vapor é produzido em caldeiras onde a cogeração é uma das medidas implementadas para melhoramento da eficiência da refinaria (Brown *et al.*, 2010).

A curto, médio prazo, a tecnologia de captura implementada nas *utilities* deverá ser a tecnologia de pós combustão. A longo prazo, deverão surgir outras tecnologias como poli geração e oxicomustão que deverão ter outras potencialidades para novas instalações (Brown *et al.*, 2010).

A tecnologia com aminas desenvolvida através do processamento de gás ácido é a tecnologia que se encontra mais desenvolvida, no entanto, outras tecnologias como processos com amónia apresentam grande potencial. Apesar de não estar provado, numa escala comercial, existem estudos que indicam que os processos com amónia são menos penalizadores em termos de energia (Brown *et al.*, 2010).

A cogeração é outra tecnologia que apresenta grande potencial na redução de emissões devido ao aumento e eficiência do processo tornando a tecnologia CCS adequada pela

centralização das emissões. Mesmo em instalações com grandes rácios de vapor/energia, a cogeração irá produzir eletricidade em excesso (Brown *et al.*, 2010).

A operação de uma refinaria necessita que o fornecimento de vapor tenha grande viabilidade e fiabilidade, ou seja, a cogeração numa refinaria torna-se complexa necessitando de modos de operação igualmente complexos para que seja viável (Brown *et al.*, 2010).

O ciclo combinado de gasificação integrada (*Integrated Gasification Combined Cycle – IGCC*) é um processo de pré combustão para *utilities* de uma refinaria que pode ser ligado com o CCS. Uma atração do IGCC é a possibilidade da unidade de gasificação ser utilizada para produzir hidrogénio ou gás síntese que pode ser utilizado em poli geração. Na gasificação de resíduos pesados em poli geração, a produção de hidrogénio pode ser combinada com o gás síntese utilizado nas turbinas a gás para cogeração de vapor, potencialmente adaptado para desenvolvimento de turbinas a gás utilizando hidrogénio que irá centralizar a emissão de CO₂. Existem já alguns projetos em curso com esta tecnologia como a “OPTI *Canada Oil Sands project*” (Simbeck, 2005). A complexidade desta tecnologia torna-a adequada apenas para novas instalações onde os processos podem ser mais facilmente integrados (Brown *et al.*, 2010).

10.1.4. Produção de hidrogénio

O hidrogénio, devido às alterações de combustíveis que necessitam de hidro tratamento, é cada vez mais, um contribuinte para as emissões de CO₂ nas refinarias (Brown *et al.*, 2010).

Numa refinaria, entre 5 e 20% das emissões de CO₂ estão relacionadas com a produção de hidrogénio. O hidrogénio é um produto do reformador catalítico e dos processos do *cracker* catalítico de leito fluidizado, no entanto, com o aumento da exigência devido às alterações das especificações do combustível, a procura excede a oferta destes processos na maioria das refinarias. Para combater este aumento da procura, o hidrogénio é produzido a partir de regeneração de gás natural com vapor de metano ou gasificação de resíduos pesados e petróleo (Brown *et al.*, 2010).

As centrais de gasificação para produção de hidrogénio são, normalmente, maiores que os reformadores a vapor de metano e operam a pressões entre os 50 e 70bar. Estas condições são adequadas para a utilização de absorção física com solventes uma vez que necessitam de menos energia produzindo CO₂ seco nestas condições (Brown *et al.*, 2010).

Tradicionalmente, o CO₂ produzido num reformador de vapor de metano é purificado com recurso a sistemas de absorção química como carbonato de potássio ou metildietanolamina, no entanto, existe uma tendência nestas últimas décadas que apontam para a separação utilizando a absorção por alteração de pressão. Em sistemas de reformador de vapor de metano com absorção química, cerca de 60% do CO₂ libertado é capturado numa corrente com elevado grau de pureza, 99%, resultando o remanescente numa corrente rica em azoto (Brown *et al.*, 2010).

No mercado atual de refinação, a absorção por alteração de pressão (*pressure swing absorption - PSA*) apresenta duas vantagens sobre a absorção química por aminas:

- 1) A pureza do hidrogénio, superior a 99,9%;

2) A eficiência energética do processo de produção de hidrogénio é bastante superior (Lindsay *et al.*, 2009).

A alteração para a absorção por alteração de pressão tem sido conduzida pelo mercado de hidrogénio com grande nível de pureza e tem levado à produção de correntes com menos concentrações de CO₂ contendo 20 a 30% de impurezas. Entre as impurezas, encontra-se H₂, CO e CH₄, o que significa que o gás faz parte do combustível para a caldeira do reformador a vapor de metano que irá diluir o CO₂ na combustão final e reduzir a viabilidade de captura de CO₂ (Simbeck, 2005).

A utilização de absorção por alteração de pressão implica a necessidade de separação e processamento para preparação do CO₂ para o transporte e armazenamento levando a maiores custos de captura (Brown *et al.*, 2010).

A separação por hidrogénio tem requisitos inferiores no que à pureza do hidrogénio diz respeito (95%) o que pode ser obtido por processos de absorção química (Lindsay *et al.*, 2009).

10.2. Exploração de petróleo

A injeção de dióxido de carbono em campos de petróleo é um método de recuperação de petróleo que é utilizada comercialmente há mais de 40 anos. Para a recuperação de petróleo, o CO₂ é comprimido à superfície e injetado como um líquido para o reservatório de petróleo a uma superfície que atue como um solvente para aumentar a quantidade de petróleo que o campo pode produzir (Whittaker *et al.*, 2013).

A produção primária utiliza a pressão natural do reservatório para elevar o petróleo até à superfície, a produção secundária envolve sistemas de bombagem do petróleo para a superfície e injeção de água para restaurar ou aumentar a pressão do reservatório. A razão pela qual o CO₂ é utilizado numa terceira fase é o facto de o CO₂ se misturar com o petróleo (o que não acontece com a água) resultando numa diminuição da viscosidade do petróleo e uma maior facilidade em fluir (Melzer, 2012).

A quantidade de petróleo que é recuperada depende da natureza do reservatório geológico e da composição do petróleo. Em termos gerais espera-se uma recuperação entre 10 e 20% em cada uma das 3 fases de recuperação. Assim, a recuperação de petróleo por injeção de CO₂ pode representar um aumento significativo da eficiência de extração do recurso bem como benefícios económicos pela extração adicional e extensão da vida útil dos campos de extração. Outro benefício prende-se com o facto de o CO₂ misturado com petróleo pode ser separado e re-injetado até ficar retido no reservatório (Whittaker *et al.*, 2013).

Após a captura de CO₂, o gás é comprimido e, normalmente, transportado por *gasoduto* para os campos (camiões e comboios também são utilizados em projetos de menor escala). Os navios também foram propostos para o transporte de grandes quantidades de CO₂ para utilização *offshore* ou para áreas sem outras opções de captura (Chiyoda, 2012).

A compressão do CO₂ para transporte e injeção converte o CO₂ para uma fase mais densa (líquido ou fluido supercrítico). Fluidos supercríticos são semelhantes fisicamente a líquidos ou gases e CO₂ supercrítico tem uma densidade semelhante a um líquido e a mobilidade semelhante a um gás. A maior parte dos materiais como a água e CO₂ tornam-se supercríticos

acima de determinados valores de pressões e temperaturas, para o CO₂, a temperatura é 31,1°C a pressões superiores a 7,38Mpa. Estas condições são obtidas naturalmente abaixo dos 800m (Bachu, 2008).

A Figura 10.2 (Bachu, 2008) representa a influência da temperatura e pressão na densidade do CO₂. Este facto é bastante importante uma vez que o CO₂ supercrítico tem propriedades que tornam o CO₂ num solvente bastante eficiente para muitos tipos de petróleo.

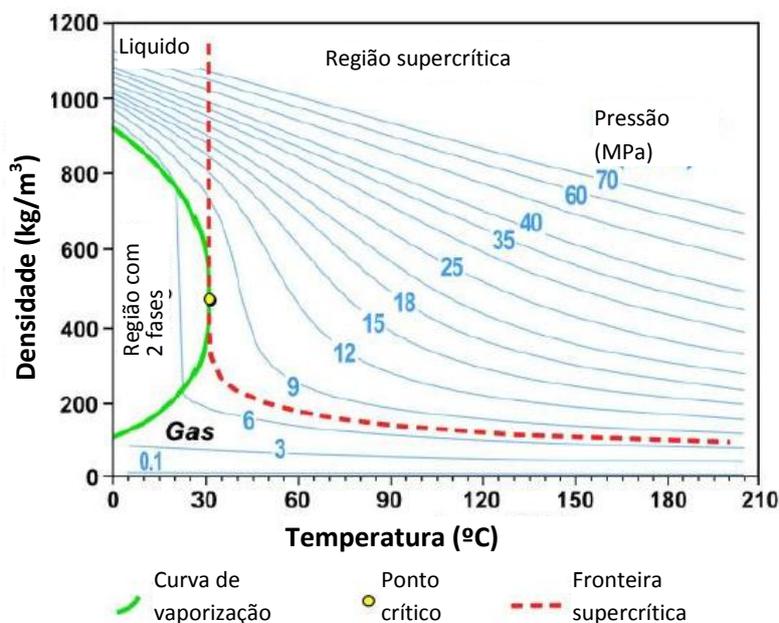


Figura 10.2 – Influência da temperatura e pressão na densidade do CO₂ (adaptado de Bachu, 2008)

Quando o CO₂ injetado entra em contacto com o petróleo, o CO₂ começa a dissolver-se no petróleo e o petróleo começa a dissolver-se no CO₂ denso. Não sendo imediato, esta mistura dá-se após algum tempo e, quando a mistura está completa o petróleo fica menos viscoso fluindo mais facilmente (Whittaker *et al.*, 2013). Esta técnica de extração de petróleo é ilustrada na Figura 10.3.

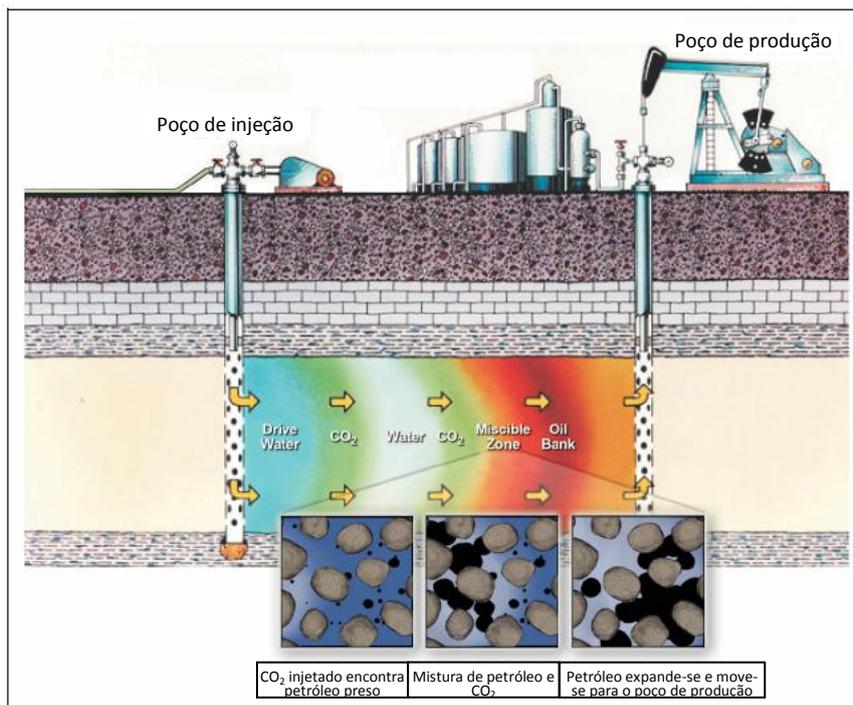


Figura 10.3 – Extração de petróleo com injeção de CO₂ (adaptado de Carter, 2011)

Um parâmetro chave para um projeto de recuperação de petróleo com CO₂ é a manutenção da miscibilidade entre o CO₂ e o petróleo. A pressão mínima de miscibilidade é a pressão mínima à qual o CO₂ e petróleo se mantêm miscíveis sendo específica para cada tipo de petróleo sendo determinada a partir de análises laboratoriais (Figura 10.4; Whittaker *et al.*, 2013).

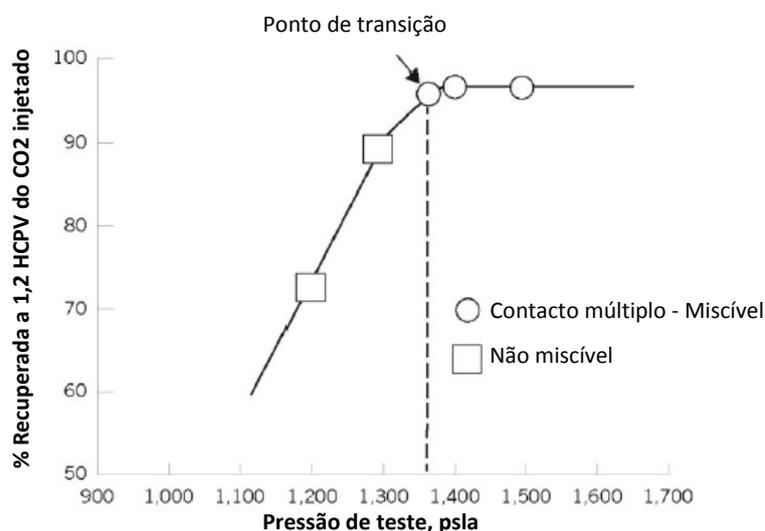


Figura 10.4 – Zonas miscíveis e não miscíveis em função da pressão do CO₂ (adaptado de Shelton e Yarborough, 1977)

Existem várias estratégias para a injeção de CO₂ para recuperação de petróleo. Normalmente é efetuada a injeção num único poço durante algum tempo, deixa-se o CO₂ no reservatório durante algum tempo (dias, semanas ou mesmo meses) que é o chamado período de estabilização e depois produzem-se fluidos de reservatório utilizando o mesmo poço. Este

processo é chamado de estimulação cíclica ou ‘huff’n puff’ (Figura 10.5; Whittaker *et al.*, 2013) sendo utilizado em projetos de pequena dimensão. Normalmente esta tecnologia é utilizada em grandes campos de extração de petróleo com centenas de poços e onde existem processos secundários de recuperação de petróleo (Edwards *et al.*, 2002).

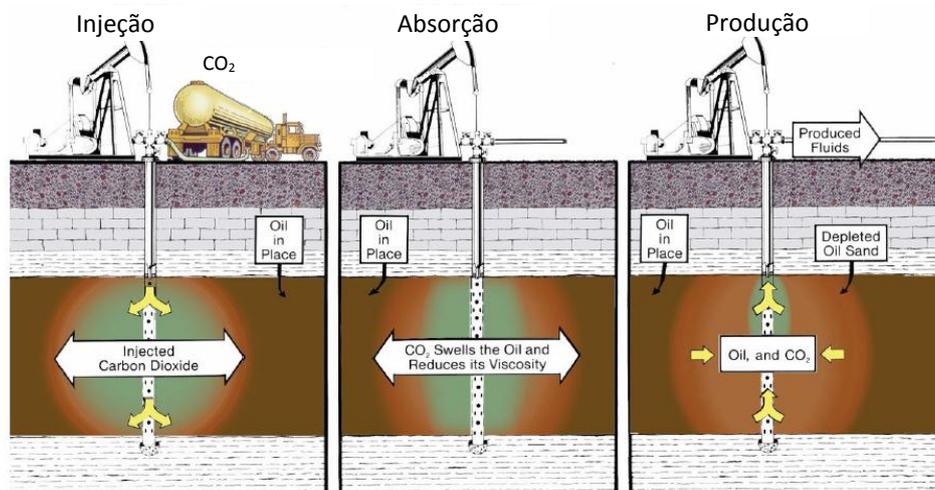


Figura 10.5 – Diagrama do processo de estimulação cíclica para a recuperação de petróleo com injeção de CO₂ (adaptado de Whittaker *et al.*, 2013)

11. Custos associados

Uma vez que o CCS ainda não é uma tecnologia aplicada em condições reais no tratamento de um grande volume de gases, a estimativa dos custos não é consensual: os custos vão depender de vários fatores que se prendem com as diferentes fases (captura, transporte e armazenamento) da cadeia CCS (Sardinha, 2010).

Custos relacionados com a aquisição de equipamentos, com o tamanho da Central, com o combustível usado, com a energia necessária para fazer funcionar a unidade de captura, a distância ao local de armazenamento, a operação e manutenção da Central, a diminuição da energia elétrica debitada para a rede são apenas alguns exemplos de variáveis que podem influenciar os custos da captura (Worley Parsons, 2009).

Apesar de o grande número de variáveis que vão condicionar os custos, todos os estudos são consensuais num ponto: operar uma central de produção de eletricidade com uma unidade de captura de CO₂ é mais caro do que operá-la sem esta (Sardinha, 2010).

De um modo geral, o intervalo de valores estimados da penalização energética da potência debitada para um sistema de captura do CO₂ varia entre os 15-28%, e a penalização na eficiência de 8 a 15 pontos percentuais. Estas diferenças variam com o tipo de central, a eficiência, a tecnologia de captura, a percentagem de captura do CO₂ (Page *et al.*, 2009).

Os custos de transporte e armazenamento de CO₂ representam apenas 25% dos custos totais, ficando a maior fatia reservada aos custos da unidade de captura (Plasynski *et al.*, 2009).

11.1. Captura e compressão

Para a maior parte das grandes fontes de CO₂ os custos com a captura e compressão do CO₂ representam a maior fatia dos custos do CCS (Metz *et al.*, 2005).

Para as tecnologias existentes, a maior parte dos custos com a captura e compressão correspondem aos gastos com energia. Uma vez que existe um grande número de fatores técnicos e económicos relacionados com a operação dos sistemas de captura e das próprias centrais, os custos variam bastante mesmo em aplicações semelhantes (Metz *et al.*, 2005).

A Tabela 11.1 (Metz *et al.*, 2005) sumariza os custos da captura de CO₂ para as operações numa central a combustíveis fósseis, nova e com potência entre os 300 e os 800MW (Metz *et al.*, 2005).

Tabela 11.1 – Sumário de custos de captura de CO₂ em novas centrais de energia elétrica (adaptado de Metz *et al.*, 2005)

Medições de desempenho e custos	NGCC			Carvão			IGCC			Hidrogénio			Unidades para central de H ₂
	Gama		Valor	Gama		Valor	Gama		Valor	Gama		Valor	
	Baixo	Alto		Baixo	Alto		Baixo	Alto		Baixo	Alto		
Taxa de emissões sem captura (kg CO ₂ MWh ⁻¹)	344	379	367	736	811	762	682	846	773	78	174	137	kg CO ₂ GJ ⁻¹ (sem captura)
Taxa de emissões com captura (kg CO ₂ MWh ⁻¹)	40	66	52	92	145	112	65	152	108	7	28	17	kg CO ₂ GJ ⁻¹ (com captura)
Redução de CO ₂ por kWh (%)	83	88	86	81	88	85	81	91	86	72	96	86	% de redução por unidade produzida
Eficiência da central com captura (%)	47	50	48	30	35	33	31	40	35	52	68	60	Eficiência da captura (%)
Requisitos energéticos da captura (% a mais MWh ⁻¹)	11	22	16	24	40	31	14	25	19	4	22	8	% de energia necessária por GJ produzido
Requisitos de capital sem captura (USD kW ⁻¹)	515	724	568	1161	1486	1286	1169	1565	1326	na			Requisitos de capital sem captura
Requisitos de capital com captura (USD kW ⁻¹)	909	1261	998	1894	2578	2096	1414	2270	1825				Requisitos de capital com captura
Aumento do custo de capital com captura (%)	64	100	76	44	74	63	19	66	37	-2	54	18	% de aumento dos custos de capital
Custo da eletricidade sem captura (USD MWh ⁻¹)	34	50	37	43	52	46	41	61	47	6,5	10	7,8	Custos do H ₂ sem captura (USD GJ ⁻¹)
Custo da eletricidade com captura (USD MWh ⁻¹)	43	72	54	62	86	73	54	79	62	7,5	13,3	9,1	Custos do H ₂ com captura (USD GJ ⁻¹)
Aumento do custo de eletricidade com captura (USD MWh ⁻¹)	12	24	17	18	34	27	9	22	16	0,3	3,3	1,3	Aumento do custo de H ₂ (USD GJ ⁻¹)
Porcentagem do custo de eletricidade com captura (%)	37	69	46	42	66	57	20	55	33	5	33	15	% de aumento de custo de H ₂
Custo do CO ₂ capturado (USD/ton CO ₂)	33	57	44	23	35	29	11	32	20	2	39	12	USD/ton CO ₂ capturado
Custo do CO ₂ evitado (USD/ton CO ₂)	37	74	53	29	51	41	13	37	23	2	56	15	USD/ton CO ₂ evitado

Numa central de alta eficiência a carvão ou numa central nova de ciclo combinado a gás natural, a captura de CO₂ usando um depurador de aminas aumenta o custo da produção de eletricidade em 40 a 70% com reduções de cerca de 85% nas emissões de CO₂ enquanto que numa central nova a carvão com a tecnologia de ciclo combinado de gasificação integrada para uma redução semelhante das emissões, o custo de produção da eletricidade aumentará entre 20 a 55%. Esta redução inferior deve-se ao facto da captura necessitar de menores quantidades de energia e menos volume de gás (Metz *et al.*, 2005).

Adicionalmente aos processos de conversão baseado em energia fóssil, o CO₂ também pode ser capturado em centrais que utilizem biomassa como combustível. As centrais que operam a biomassa são ainda de pequena escala, logo os custos de captura nestas centrais são relativamente altos quando comparados com as alternativas fósseis (Metz *et al.*, 2005). Por exemplo, a captura de 0,19 Mton de CO₂ por ano numa central de 24MW a biomassa estima-se que tenha um custo de cerca de 82 dólares por tonelada de CO₂ correspondendo a um aumento do custo da produção de eletricidade de 80 dólares por MWh produzido (Audus e Freund, 2004).

A competitividade do CCS em sistemas de biomassa está relacionada com as reduções das emissões de CO₂ e com os créditos obtidos com as emissões negativas dos sistemas. Além

disso, centrais a biomassa de grande escala podem beneficiar da economia de escala baixando os custos da captura de CO₂ para os níveis das centrais a carvão não existindo ainda experiência em centrais a biomassa de grande escala, logo, não existem dados sobre a viabilidade destas centrais e estimativas de custos (Metz *et al.*, 2005).

As tecnologias de CCS podem também ser aplicadas em processos industriais, no entanto, a diversidade de pressão e concentração de CO₂ nos gases tornam impossível estimar custos com algum grau de certeza. Em alguns processos onde o CO₂ é um dos gases produzidos com relativa pureza como processamento de gás natural ou produção de amônia, o custo da captura é significativamente mais baixo que nas centrais de energia elétrica operadas a combustíveis fósseis. Em outros processos como cimenteiras ou indústria do aço os custos da captura de CO₂ são similares ou superiores aos custos destas centrais de energia elétrica (Metz *et al.*, 2005).

Novas tecnologias ou tecnologias melhoradas para a captura de CO₂ combinadas com os sistemas de produção de energia e processos industriais podem reduzir significativamente os custos da captura de CO₂ no futuro. Enquanto não existem dados concretos, estudos indicam que melhoramentos na tecnologia existente podem reduzir os custos com a captura de CO₂ em 20 a 30% enquanto que novas tecnologias podem reduzir ainda mais estes custos (Metz *et al.*, 2005).

11.1.1. Custos da captura de CO₂ por aminas em centrais de energia elétrica a carvão através de pós combustão

Os custos e os dados de desempenho da captura por pós combustão numa central a carvão são indicados na Tabela 11.2 (IEA, 2011) onde foram analisados dados de 14 casos diferentes em 7 organizações. Todos os projetos utilizam solventes baseados em aminas, tipicamente a monoetanolamina. Foram analisadas centrais a carvão pulverizado supercrítico, ultra supercrítico, subcrítica, caldeiras de leito fluidizado circulante e centrais que operam com lenhite ou com adição de biomassa (IEA, 2011).

Tabela 11.2 – Captura através de aminas em centrais de energia elétrica a carvão (adaptado de IEA, 2011)

Regiões analisadas	OCDE													Chn	Média OCDE
Ano dos dados de custos	2005	2005	2005	2005	2007	2007	2007	2007	2007	2007	2009	2009	2009	2009	
Ano de publicação	2007	2007	2007	2007	2009	2009	2009	2009	2010	2010	2009	2009	2009	2009	
Organização	CMU	MIT	GHG	GHG	EPRI	EPRI	EPRI	MIT	NETL	NETL	GCC SI	GCC SI	GHG	NZEC	
Dados originais (convertidos para USD)															
Regiões	US	US	EU	EU	EU	US	EU	CHN							
Tipo de combustível	Carvão	Lenhite	Carvão +10% biomassa	Carvão											
Potência sem captura (MW)	528	500	758	758	600	600	500	550	550	550	550	550	519	824	582
Potência com captura (MW)	493	500	666	676	550	550	500	550	550	550	550	550	399	622	545
Eficiência sem captura (%)	41,3	36,5	44	44	39,2	39,8	40,4	41,2	41,4	38,6	41,4	46,8	44,8	43,9	41,4
Eficiência com captura (%)	31,4	26,7	34,8	35,3	28,2	28,8	30,7	29,9	29,7	27,5	29,7	34,9	34,5	33,1	30,9
Emissões de CO ₂ sem captura (kg/MWh)	811	1030	743	743	879	865	830	802	804	856	804	707	754	797	820
Emissões de CO ₂ com captura (kg/MWh)	107	141	117	92	124	121	109	111	112	121	112	95	73	106	111
Custo de capital sem captura (USD/kW)	1442	1330	1408	1408	2061	2089	1910	2024	2587	1996	2587	2716	1710	856	1899
Custo de capital com captura (USD/kW)	2345	2270	1979	2043	3439	3485	3080	3570	4511	3610	4511	4279	2790	1572	3135
Diminuição da eficiência (%)	24	27	21	20	28	28	24	28	28	29	28	26	23	25	25
Dados reavaliados (2010 USD)															
Custo da produção de eletricidade sem captura (USD/MWh)	50	49	69	69	62	63	70	65	70	66	70	70	78	51	66
Custo da produção de eletricidade com captura (USD/MWh)	80	84	95	97	107	109	112	113	121	117	121	112	118	80	107
Custo de CO ₂ evitado (USD/ton CO ₂)	43	40	42	42	60	61	58	69	74	69	74	68	59	42	58
Aumento do custo da produção de eletricidade (%)	59	73	38	40	72	72	60	77	73	77	73	59	52	57	63

Os custos e impacto no desempenho ao adicionar captura de CO₂ por pós combustão numa central sem captura são referenciados na Figura 11.1 (IEA, 2011).

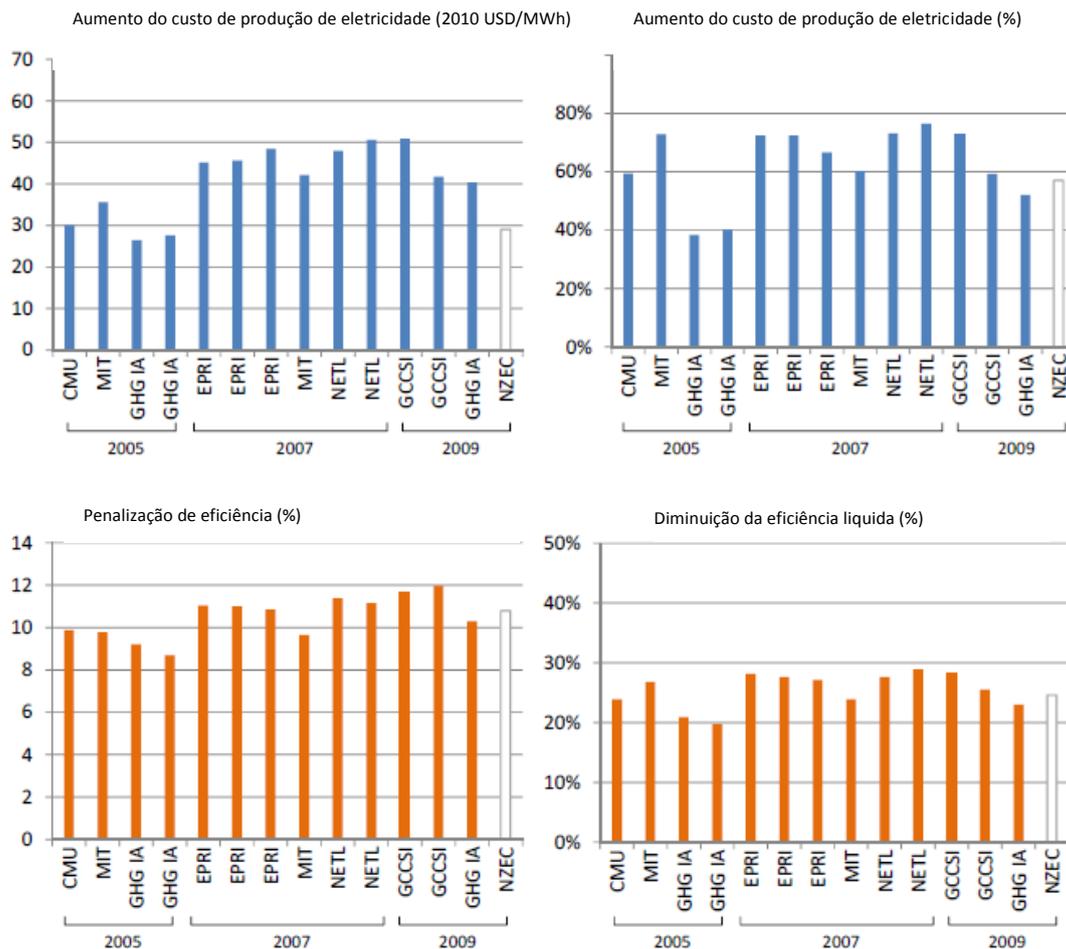


Figura 11.1 – Impacte da inserção de captura de CO₂ em centrais a carvão (adaptado de IEA, 2011)

A penalização da eficiência é de cerca de 25% que se traduz num aumento de custo da eletricidade entre 40 e 78% (IEA, 2011).

A Tabela 11.3 (IEA, 2011) demonstra a Influência do tipo de combustível nas centrais de energia elétrica.

Tabela 11.3 – Captura por pós combustão - Influência do combustível e do tipo de central nos países da OECD (adaptado de IEA, 2011)

Tipo de combustível específico	Carvão			Lenhite			Média global
	3	5	1	1	1	1	
Dados originais							
Potência sem captura (MW)	689	581	550	600	600	500	582
Potência com captura (MW)	631	553	550	550	550	500	545
Eficiência sem captura (%)	44,9	41,4	38,6	39,8	39,2	36,5	41,4
Eficiência com captura (%)	35	31	27,5	28,8	28,2	26,7	30,9
Emissões de CO ₂ sem captura (kg/MWh)	731	804	856	865	879	1030	820
Emissões de CO ₂ com captura (kg/MWh)	101	109	121	121	124	141	111
Custo de capital sem captura (USD/kW)	1844	1896	1996	2089	2061	1330	1899
Custo de capital com captura (USD/kW)	2767	3151	3610	3485	3439	2270	3135
Diminuição da eficiência (%)	22	25	29	28	28	27	25
Dados reavaliados (2010 USD)							
Custo da produção de eletricidade sem captura (USD/MWh)	69	66	66	63	62	49	66
Custo da produção de eletricidade com captura (USD/MWh)	101	107	117	109	107	84	107
Custo de CO ₂ evitado (USD/ton CO ₂)	51	59	69	61	60	40	58
Aumento do custo da produção de eletricidade (%)	46	62	77	72	72	73	63

11.1.2. Custos da captura de CO₂ em centrais de ciclo combinado a gás natural através de pós combustão

Os custos e análise de desempenho para captura de CO₂ por pós combustão em centrais de ciclo combinado a gás natural são demonstrados na Tabela 11.4 (IEA, 2011). Foram analisados 9 casos de 5 organizações distintas (IEA, 2011).

Tabela 11.4 – Captura por pós combustão em centrais de ciclo combinado a gás natural (adaptado de IEA, 2011)

Regiões analisadas	OCDE									Média (OCDE)
	2005	2005	2005	2007	2008	2008	2008	2008	2009	
Ano dos dados de custos	2007	2007	2007	2010	2009	2009	2009	2009	2009	2009
Ano de publicação	2007	2007	2007	2010	2009	2009	2009	2009	2009	2009
Organização	MIT	GHG IA	GHG IA	NETL	NETL	NETL	CMU	CMU	EPRI	
Dados originais (convertidos para USD)										
Regiões	US	EU	EU	US	EU	EU	EU	EU	US	
Tipo de combustível	Gás Nat									
Potência sem captura (MW)	507	776	776	555	395	395	395	395	560	528
Potência com captura (MW)	432	662	692	474	322	367	360	361	482	461
Eficiência sem captura (%)	55,2	55,6	55,6	55,2	58	58	58	58	55,9	56,6
Eficiência com captura (%)	47,1	47,4	49,6	47,1	47,3	49,3	49,7	49,7	48,1	48,4
Emissões de CO ₂ sem captura (kg/MWh)	367	379	379	365	370	370	370	370	362	370
Emissões de CO ₂ com captura (kg/MWh)	43	66	63	43	60	60	60	60	42	55
Custo de capital sem captura (USD/kW)	671	499	499	718	1245	1245	1245	1245	957	925
Custo de capital com captura (USD/kW)	1091	869	887	1497	2358	1741	1786	1767	1870	1541
Diminuição da eficiência (%)	15	15	11	15	18	15	14	14	14	15
Dados reavaliados (2010 USD)										
Custo da produção de eletricidade sem captura (USD/MWh)	64	76	76	64	86	86	86	86	67	77
Custo da produção de eletricidade com captura (USD/MWh)	84	98	95	92	126	110	110	110	96	102
Custo de CO ₂ evitado (USD/ton CO ₂)	62	69	60	87	128	75	76	75	90	80
Aumento do custo da produção de eletricidade (%)	31	29	25	44	46	27	27	27	43	33

O impacto ao adicionar captura de CO₂ por pós combustão numa central de ciclo combinado comparado com uma central sem captura é demonstrado na Figura 11.2 (IEA, 2011).

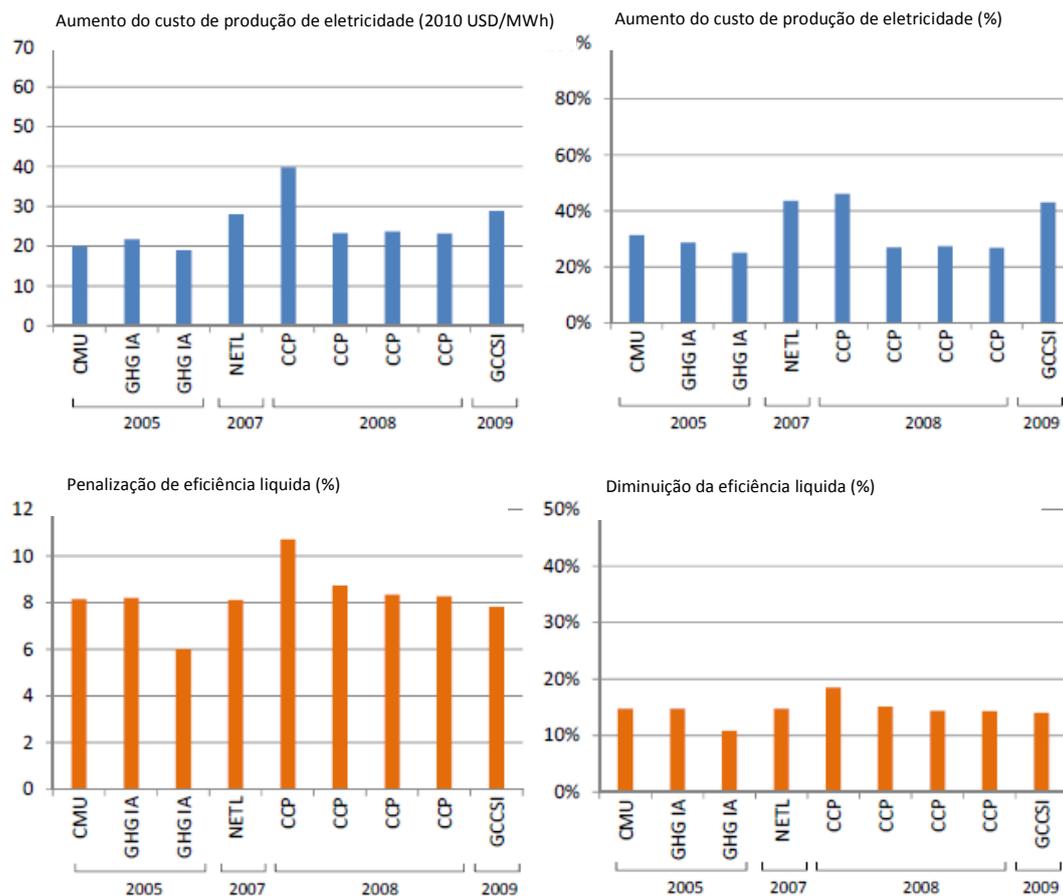


Figura 11.2 - Impacte da inserção de captura de CO₂ em centrais de ciclo combinado a gás natural (adaptado de IEA, 2011)

A penalização da eficiência é de cerca de 15% que se traduz num aumento de custo da produção de eletricidade entre 25 e 45% (IEA, 2011).

11.1.3. Custos da captura de CO₂ por pré combustão em centrais de ciclo combinado com gasificação integrada

O impacte da inserção de captura de CO₂ por pré combustão em centrais de ciclo combinado com gasificação integrada é demonstrado na Tabela 11.5 (IEA, 2011). Foram analisados dados de 11 casos de 7 organizações distintas (IEA, 2011).

Tabela 11.5 – Captura por pré combustão em centrais de ciclo combinado com gasificação integrada (adaptado de IEA, 2011)

Regiões analisadas	OCDE										China	Média OCDE
	2005	2005	2005	2007	2007	2007	2008	2008	2008	2009	2009	
Ano dos dados de custos	2005	2005	2005	2007	2007	2007	2008	2008	2008	2009	2009	
Ano de publicação	2007	2007	2007	2010	2010	2010	2009	2009	2009	2009	2009	
Organização	MIT	GHG IA	GHG IA	NETL	NETL	NETL	CMU	EPRI	EPRI	GCCSI	NZEC	
Dados originais (convertidos para USD)												
Regiões	US	EU	EI	US	CHN							
Tipo de combustível	Carvão											
Potência sem captura (MW)	500	776	826	622	625	629	538	573	603	636	-	633
Potência com captura (MW)	500	676	730	543	514	497	495	482	507	517	662	546
Eficiência sem captura (%)	40,3	43,1	38	40,9	41,7	44,2	40	41	41,2	43,2	-	41,4
Eficiência com captura (%)	32,7	34,5	31,5	34,3	32,6	32,8	34,5	32,3	32,3	33,6	36,8	33,1
Emissões de CO ₂ sem captura (kg/MWh)	832	763	833	782	776	723	819	845	805	753	-	793
Emissões de CO ₂ com captura (kg/MWh)	102	142	152	93	98	99	94	141	135	90	96	115
Custo de capital sem captura (USD/kW)	1430	1613	1439	2447	2351	2716	1823	3239	2984	3521	-	2356
Custo de capital com captura (USD/kW)	1890	2204	1815	3334	3466	3904	2513	4221	3940	4373	1471	3166
Diminuição da eficiência (%)	19	20	17	16	22	26	14	21	22	22	-	20
Dados reavaliados (2010 USD)												
Custo da produção de eletricidade sem captura (USD/MWh)	62	69	75	76	73	81	52	86	88	88	-	75
Custo da produção de eletricidade com captura (USD/MWh)	83	102	95	104	109	120	71	118	115	115	73	104
Custo de CO ₂ evitado (USD/ton CO ₂)	29	53	30	42	53	62	26	45	41	41	-	43
Aumento do custo da produção de eletricidade (%)	35	48	27	38	49	48	37	37	31	31	-	39

O impacto ao adicionar captura de CO₂ por pós combustão numa central de ciclo combinado com gasificação integrada comparado com uma central sem captura é demonstrado na Figura 11.3 (IEA, 2011).

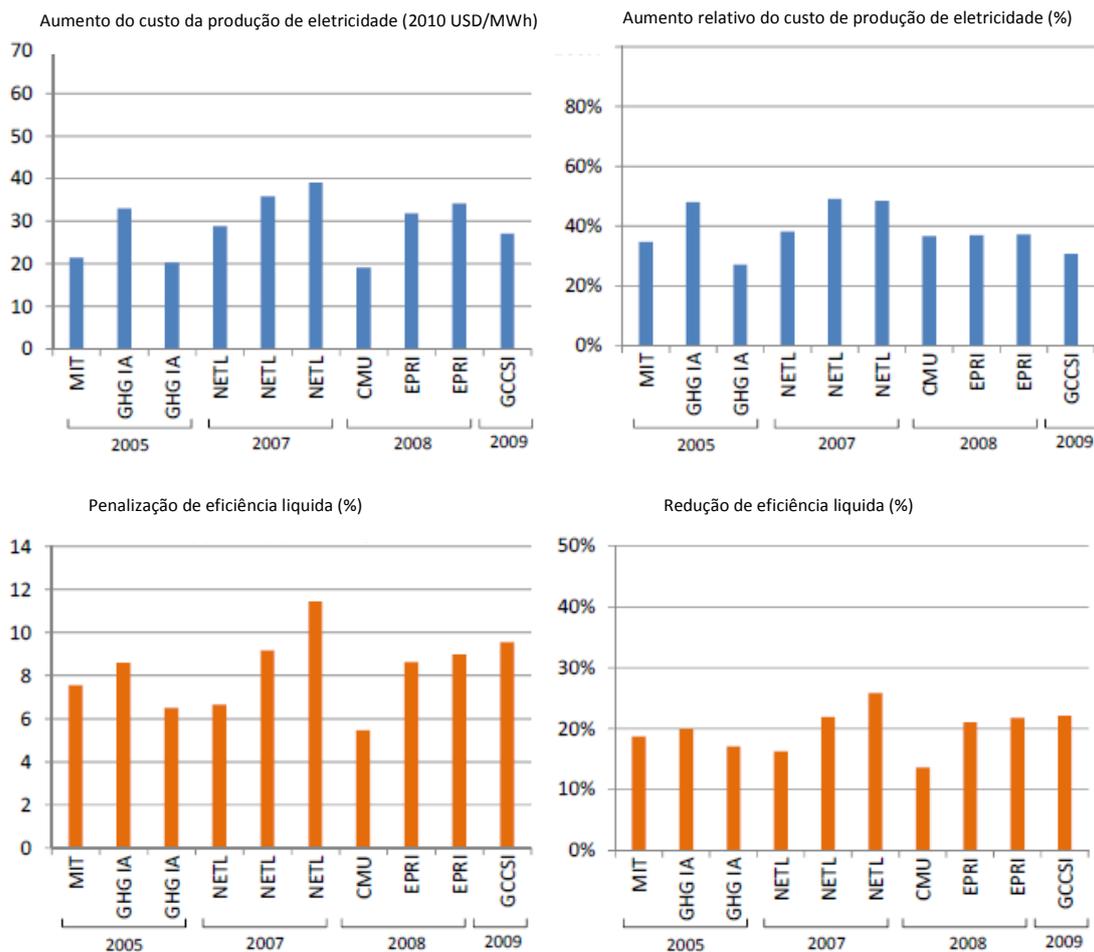


Figura 11.3 – Impacte da inserção de captura de CO₂ em centrais de ciclo combinado com gasificação integrada (IEA,2011)

A penalização da eficiência é entre 15 e 27% que se traduz num aumento de custo da produção de eletricidade entre 28 e 49% (IEA, 2011).

A Tabela 11.6 (IEA, 2011) ilustra a influência de cada tipo de combustível, no entanto, apenas existem dados de uma central de carvão sub-betuminoso e lenhite pelo que não é possível obter qualquer resultado credível (IEA, 2011).

Tabela 11.6 – Influência do combustível em pré combustão (adaptado de IEA, 2011)

Tipo de combustível	Carvão	Lenhite	Média global
Número de casos analisados	9	1	
Dados originais			
Potência sem captura (MW)	639	573	633
Potência com captura (MW)	553	482	546
Eficiência sem captura (%)	41,4	41	41,4
Eficiência com captura (%)	33,2	32,3	33,1
Emissões de CO ₂ sem captura (kg/MWh)	787	845	793
Emissões de CO ₂ com captura (kg/MWh)	112	141	115
Custo de capital sem captura (USD/kW)	2258	3239	2356
Custo de capital com captura (USD/kW)	3049	4221	3166
Diminuição da eficiência (%)	20	21	20
Dados reavaliados (2010 USD)			
Custo da produção de eletricidade sem captura (USD/MWh)	74	86	75
Custo da produção de eletricidade com captura (USD/MWh)	103	118	104
Custo de CO ₂ evitado (USD/ton CO ₂)	43	45	43
Aumento do custo da produção de eletricidade (%)	39	37	39

11.1.4. Custos da captura de CO₂ por oxidação em centrais a carvão

Os dados de custo e de desempenho da captura de CO₂ por oxidação são demonstrados na Tabela 11.7 (IEA,2011). São apresentados dados de 11 casos de 5 organizações distintas (IEA, 2011).

Tabela 11.7 – Captura de CO₂ em centrais a carvão por oxico combustão (adaptado de IEA,2011)

Regiões analisadas	OCDE										China	Média OCDE	
	2005	2005	2007	2007	2007	2007	2007	2007	2007	2009	2009		2009
Ano dos dados de custos	2005	2005	2007	2007	2007	2007	2007	2007	2007	2009	2009		2009
Ano de publicação	2007	2007	2008	2010	2010	2010	2010	2010	2010	2009	2009		2009
Organização	GHG IA	MIT	NETL	NETL	NETL	NETL	NETL	NETL	NETL	GCCSI	GCCSI	NZEC	
Dados originais (convertidos para USD)													
Regiões	EU	US	US	US	US	US	US	US	US	US	US	CHN	
Tipo de combustível	Carvão	Carvão	Carvão	Carvão	Carvão	Lenhite	Carvão	Lenhite	Carvão	Carvão	Carvão	Carvão	
Potência sem captura (MW)	758	500	550	550	550	550	550	550	550	550	550	824	
Potência com captura (MW)	532	500	550	550	550	550	549	550	550	550	550	673	
Eficiência sem captura (%)	44	40,4	41,4	40,6	40,6	39,4	40,9	40,2	41,4	46,8	43,9	41,6	
Eficiência com captura (%)	35,4	32,1	30,7	32,5	29,5	31,4	31,6	30,7	30,8	34,7	35,6	31,9	
Emissões de CO ₂ sem captura (kg/MWh)	743	830	800	859	859	925	846	884	800	707	797	825	
Emissões de CO ₂ com captura (kg/MWh)	84	104	0	98	0	103	99	105	0	0	98	59	
Custo de capital sem captura (USD/kW)	1408	1330	1579	1851	1851	2003	1938	2048	2587	2716	856	1931	
Custo de capital com captura (USD/kW)	2205	1900	2660	3093	3086	3163	3491	3821	4121	3985	1266	3153	
Diminuição da eficiência (%)	20	21	26	20	27	20	23	24	26	26	19	23	
Dados reavaliados (2010 USD)													
Custo da produção de eletricidade sem captura (USD/MWh)	69	59	61	56	56	62	59	63	70	70	51	62	
Custo da produção de eletricidade com captura (USD/MWh)	101	84	100	96	97	100	108	119	112	106	69	102	
Custo de CO ₂ evitado (USD/ton CO ₂)	49	35	49	52	47	46	66	72	52	50	27	52	
Aumento do custo da produção de eletricidade (%)	47	43	65	71	72	62	84	89	60	51	36	64	

O impacto da adição de captura por oxico combustão em centrais a carvão é demonstrado na Figura 11.4 (IEA, 2011).

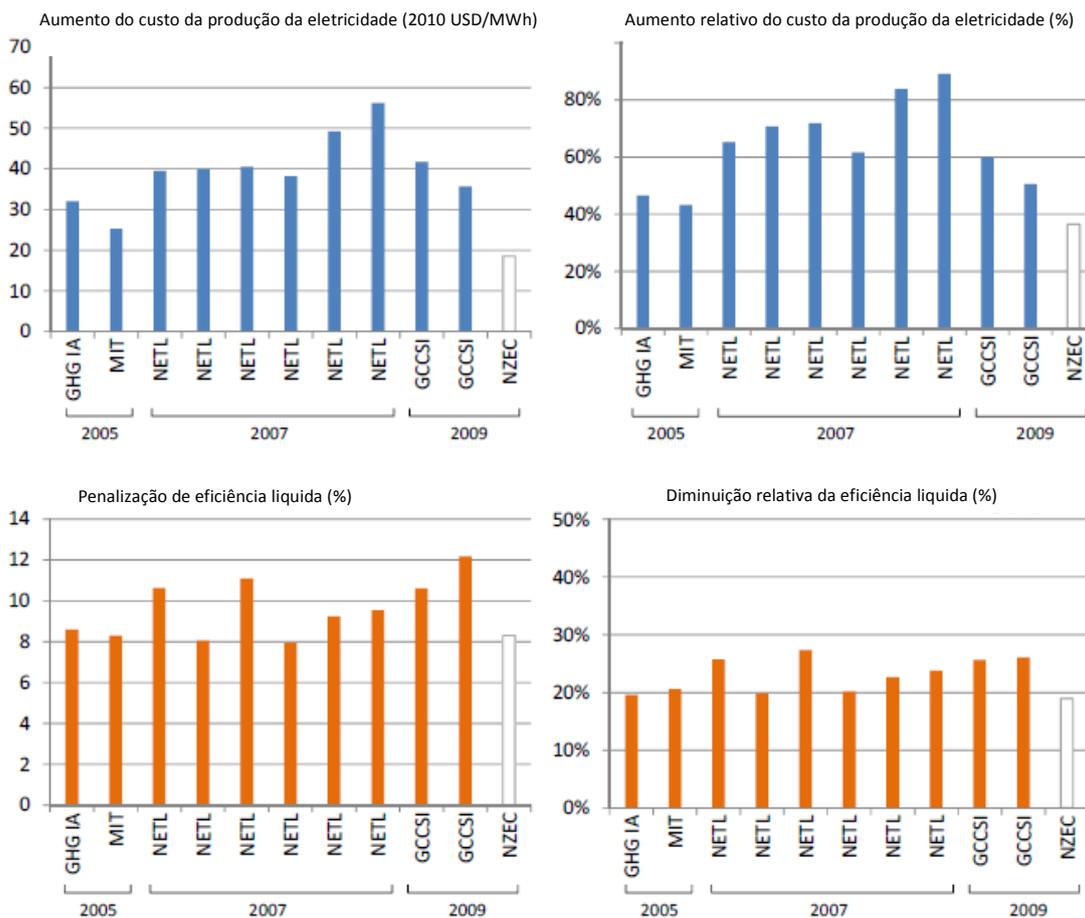


Figura 11.4 - Impacte da inserção de captura de CO₂ em centrais a carvão (IEA,2011)

A penalização da eficiência é entre 20 e 28% que se traduz num aumento de custo da produção de eletricidade entre 43 e 88% (IEA, 2011).

A Tabela 11.8 (IEA, 2011) apresenta os dados da influência do combustível em cada central. As amostras não apresentam valores significativos não devendo, por isso, ser considerados viáveis (IEA, 2011).

Tabela 11.8 – Influência do combustível em oxicombustão (adaptado de IEA, 2011)

Tipo de combustível	Carvão		Lenhite		Média global
	Ultra supercrítica	Supercrítica	Supercrítica	Leito fluidizado	
Número de casos incluídos	2	3	3	2	
Dados originais					
Potência sem captura (MW)	654	533	550	550	566
Potência com captura (MW)	541	533	550	549	543
Eficiência sem captura (%)	45,4	41	40,2	40,5	41,6
Eficiência com captura (%)	35	31,2	31,2	31,2	31,9
Emissões de CO ₂ sem captura (kg/MWh)	725	810	881	865	825
Emissões de CO ₂ com captura (kg/MWh)	42	35	67	102	59
Custo de capital sem captura (USD/kW)	2062	1832	1902	1993	1931
Custo de capital com captura (USD/kW)	3095	2894	3114	3656	3153
Diminuição da eficiência (%)	23	24	22	23	23
Dados reavaliados (2010 USD)					
Custo da produção de eletricidade sem captura (USD/MWh)	70	63	58	61	62
Custo da produção de eletricidade com captura (USD/MWh)	103	99	98	114	102
Custo de CO ₂ evitado (USD/ton CO ₂)	50	45	49	69	52
Aumento do custo da produção de eletricidade (%)	49	56	68	86	64

11.2. Transporte

O mais comum e, normalmente, o mais económico método de transporte para grandes quantidades de CO₂ é através de gasodutos. Para grandes distâncias por mar, a alternativa mais económica será a utilização de petroleiros. Os custos dos gasodutos podem ser divididos em 3 elementos (Metz *et al.*, 2005).

- Custos de construção – materiais, mão-de-obra e eventual estação de bombagem
- Operação e manutenção – monitorização, manutenção, custos com energia
- Outros – seguros, salários, direito de passagem

Os gasodutos *offshore* são entre 40 e 70% mais caros que os gasodutos *onshore*. Sendo uma tecnologia madura, não se prevê alguma redução de custos no futuro para este tipo de transporte (Metz *et al.*, 2005).

Na Figura 11.5 (Metz *et al.*, 2005) são demonstradas as curvas de custos para o transporte por gasoduto *onshore* e *offshore*. Os custos podem ser bastante aumentados para passagem por áreas protegidas, montanhosas ou populosas (Metz *et al.*, 2005).

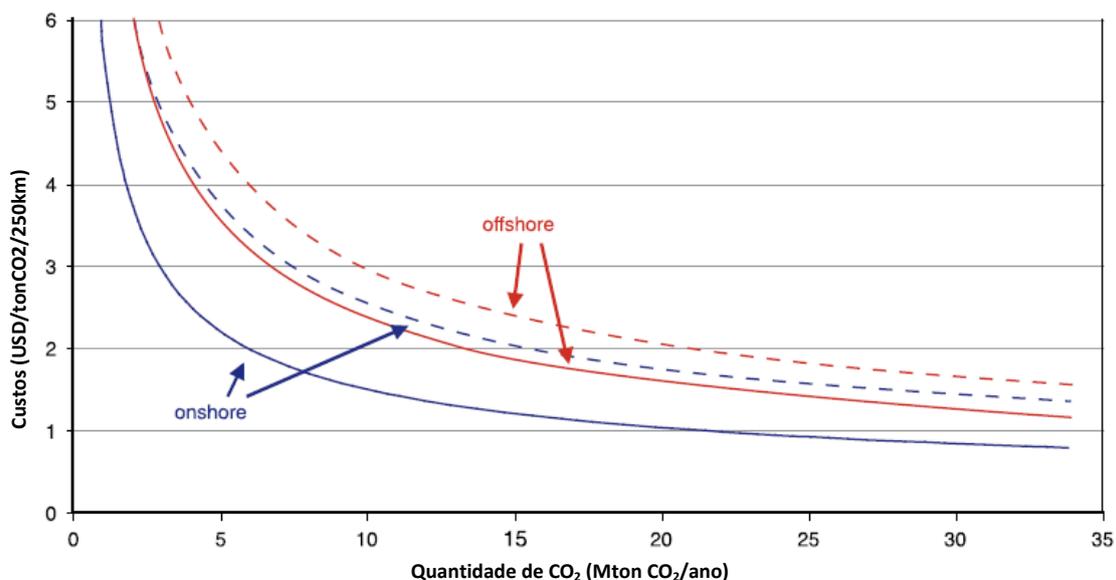


Figura 11.5 – Custos de transporte de CO₂ por gasoduto (adaptado de Metz *et al.*, 2005)

No caso dos petroleiros, os custos dividem-se pelas seguintes parcelas:

- Petroleiros – Aquisição ou aluguer
- Infraestruturas para carregamento e descarregamento
- Infraestruturas para armazenamento intermédio
- Taxas de porto marítimo
- Custos com combustível

Os custos estimados para um petroleiro encontram-se entre os 34 e os 82 milhões de dólares para navios de 10.000 e 50.000 toneladas respetivamente. O custo do transporte por navio de 6Mton de CO₂ numa distância de 500km tem um custo de cerca de 10 dólares por tonelada de CO₂, no entanto, como o custo é insensível com a distância, o transporte da mesma quantidade de CO₂ por 1250km tem um custo aproximado de 15 dólares por tonelada de CO₂ que se aproxima do custo por *gasoduto* (Metz *et al.*, 2005).

11.3. Armazenamento

11.3.1. Armazenamento geológico

Devido ao facto da tecnologia utilizada no armazenamento geológico ser semelhante ao utilizado na indústria do petróleo e gás, as estimativas de custo são mantidas confidenciais, no entanto, existe uma gama de custos bastante variada devido a fatores relacionados com o local de armazenamento (Metz *et al.*, 2005).

- *Onshore* ou *offshore* local
- Profundidade do poço de armazenamento
- Características geológicas da formação de armazenamento – permeabilidade, espessura, etc.

Mesmo não existindo dados concretos, é possível efetuar-se uma estimativa dos custos associados ao armazenamento geológico de CO₂, no entanto, como se verifica na Tabela 11.9 (Metz *et al.*, 2005), os intervalos de valores são bastante alargados (Metz *et al.*, 2005).

Quando combinado com a recuperação de petróleo ou gás, a captura e armazenamento de CO₂ torna-se bastante mais apetecível em termos de custos, no entanto, estes valores são bastante dependentes do valor do petróleo ou do gás no mercado (Metz *et al.*, 2005).

11.3.2. Armazenamento no oceano

O custo do armazenamento no oceano é dado em função da distância da costa e profundidade do local de armazenamento incluindo o transporte e injeção no local de armazenamento. São considerados os seguintes esquemas para armazenamento no oceano (Metz *et al.*, 2005).

- Petroleiros para o transporte de CO₂ a baixas temperaturas do CO₂ (-55 a -50°C), líquido e a altas pressões (0,6 a 0,7MPa) para uma plataforma da qual é libertado através de um *gasoduto* vertical até aos 3.000m;
- Navios de carga transportam o CO₂ líquido com injeção do CO₂ através de uma tubagem presa ao navio em movimento;
- Gasodutos subterrâneos para transporte do CO₂ até ao local de armazenamento.

A Tabela 11.9 (Metz *et al.*, 2005) apresenta os valores de custos de transporte a distâncias entre os 100 e os 500km a profundidade de 3.000m (Metz *et al.*, 2005).

11.3.3. Armazenamento por carbonatação mineral

A carbonatação mineral ainda está na sua fase de pesquisa e desenvolvimento, daí que os seus custos sejam ainda uma incerteza incluindo extração de minério, britagem e moagem, custos com os locais da extração mineira, armazenamento de minério e outros resíduos. Estima-se que os estes custos sejam na ordem dos 10 dólares por tonelada de CO₂ armazenado. Os custos com a carbonatação incluem a ativação química e a carbonatação, ou seja, os custos totais deste modo de armazenamento podem chegar aos 50 a 100 dólares por tonelada de CO₂ armazenada (Metz *et al.*, 2005).

Os custos e penalizações de energia (30 a 50% do total de produção da central) são dominados pela ativação do minério necessário para acelerar a reação de carbonatação. Para que o armazenamento mineral possa ser uma realidade, será necessário mais pesquisa para que os custos da carbonatação possam ser reduzidos e eliminar uma grande parte da penalização energética através, por exemplo, do aproveitamento do calor da carbonatação (Metz *et al.*, 2005).

Mesmo sem dados concretos e fiáveis, na Tabela 11.9 (Metz *et al.*, 2005) são apresentados os custos estimados da captura de CO₂ por carbonatação mineral (Metz *et al.*, 2005).

Tabela 11.9 – Custos estimados para o armazenamento de CO₂ (adaptado de Metz *et al.*, 2005)

Opção	Gama de custo (USD/tCO ₂ armazenado)	Gama de custo (USD/tC armazenado)
Armazenamento geológico	0,5-8	2-29
Monitorização (armazenamento geológico)	0,1-0,3	0,4-1,1
Oceano		
Gasoduto	6-31	22-114
Navio	12-16	44-59
Carbonatação mineral	50-100	180-370

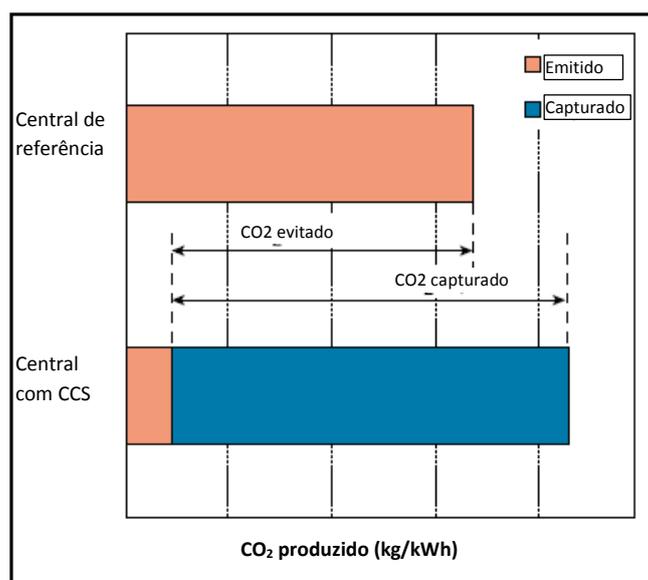


Figura 11.6 – CO₂ capturado e emitido em centrais de energia elétrica com e sem CCS (adaptado de Metz *et al.*, 2005)

Através da análise da Figura 11.6 pode-se verificar o potencial de redução de emissões de CO₂ para a atmosfera em centrais de energia elétrica através da sua captura e armazenamento.

11.4. Sistemas integrados

O custo da mitigação das emissões de CO₂ não pode ser calculada somando os custos da captura, transporte e armazenamento, terá de se ter em conta que a quantidade de CO₂ capturado será diferente da quantidade de emissões de CO₂ evitadas na produção de um determinada quantidade de energia (por exemplo kWh ou kg de H₂). Assim, o custo associado à tonelada de CO₂ deve ser claramente definido se está relacionado com a captura ou relacionado com a quantidade de CO₂ evitada para a atmosfera (Metz *et al.*, 2005).

A Tabela 11.10 (Metz *et al.*, 2005) apresenta as gamas de valores de custos para a captura, armazenamento e transporte de CO₂ provenientes de quatro fontes distintas (Metz *et al.*, 2005).

Tabela 11.10 – Gama de custos para captura, transporte e armazenamento geológico de CO₂ baseado nas tecnologias correntes para as centrais de energia elétrica (adaptado de Metz *et al.*, 2005)

	Central a carvão pulverizado	NGCC	IGCC
Custo de eletricidade sem CCS	43-52	31-50	41-61
Central de energia elétrica com captura			
Aumento da necessidade de combustível (%)	24-40	11-22	14-25
CO ₂ capturado (kg MWh ⁻¹)	820-970	360-410	670-940
CO ₂ evitado (kg MWh ⁻¹)	620-700	300-320	590-730
% CO ₂ evitado	81-88	83-88	81-91
Central de energia elétrica com captura e armazenamento geológico			
Custo da eletricidade (USD MWh ⁻¹)	63-99	43-77	55-91
Aumento do custo da eletricidade (USD MWh ⁻¹)	19-47	12-29	10-32
% de aumento	43-91	37-85	21-78
Custo de mitigação (USD/tCO ₂ evitado)	30-71	38-91	14-53
Custo de mitigação (USD/tC evitado)	110-260	140-330	51-200
Central de energia elétrica com captura e recuperação de petróleo			
Custo da eletricidade (USD MWh ⁻¹)	49-81	37-70	40-75
Aumento do custo da eletricidade (USD MWh ⁻¹)	5-29	6-22	-5-19
% de aumento	12-57	19-63	-10-46
Custo de mitigação (USD/tCO ₂ evitado)	9-44	19-68	-7-31
Custo de mitigação (USD/tC evitado)	31-160	71-250	-25-120

Na Tabela 11.11 (Metz *et al.*, 2005) os custos apresentados são baseados na comparação entre uma central de produção de hidrogénio com e sem CCS, logo, os custos apresentados representam o incremento de valor relacionado com uma centra igual sem captura de CO₂ (Metz *et al.*, 2005).

Os custos negativos nas centrais de ciclo combinado com gasificação integrada referem-se ao ganho com a recuperação de petróleo que torna a atividade de CCS rentável. Verifica-se que apenas com captura e com captura e armazenamento, os custos nas centrais de ciclo combinado com gasificação integrada são significativamente superiores aos custos em centrais de ciclo combinado a gás natural.

Tabela 11.11 - Gama de custos para captura, transporte e armazenamento geológico de CO₂ baseado nas tecnologias correntes para as centrais de produção de hidrogénio (adaptado de Metz *et al.*, 2005)

Central de produção de hidrogénio	
Custo do hidrogénio sem captura de CO ₂	6,5-10
Central de hidrogénio com captura de CO₂	
Requisitos de aumento de combustível (%)	4-22
CO ₂ capturado (kg Gj ⁻¹)	75-160
CO ₂ evitado (kg Gj ⁻¹)	60-150
% de CO ₂ evitado	73-96
Central de hidrogénio com captura de CO₂ e armazenamento geológico	
Custo de H ₂ (USD Gj ⁻¹)	7,6-14,4
Aumento do custo de H ₂ (USD Gj ⁻¹)	0,4-4,4
% de aumento	6-54
Custo de mitigação (USD/tCO ₂ evitado)	3-75
Custo de mitigação (USD/tC evitado)	10-280
Central de hidrogénio com captura de CO₂ e recuperação de petróleo	
Custo de H ₂ (USD Gj ⁻¹)	5,2-12,9
Aumento do custo de H ₂ (USD Gj ⁻¹)	-2-2,8
% de aumento	-28-28
Custo de mitigação (USD/tCO ₂ evitado)	-14-49
Custo de mitigação (USD/tC evitado)	-53-180

Os custos negativos referem-se ao ganho com a recuperação de petróleo que torna a atividade de CCS rentável. Verifica-se que apenas com captura de CO₂, os custos da tecnologia são bastante significativos, baixando ligeiramente com captura e armazenamento e tornam-se rentáveis quando se adiciona a recuperação de petróleo.

12. Conclusões

As preocupações em matéria de segurança energética, a ameaça das alterações climáticas e a necessidade de atender a uma procura de energia crescente (em particular nos países em desenvolvimento) constituem grandes desafios para os decisores na área da energia. O CCS entra neste cenário como uma tecnologia que tem a capacidade de reduzir as emissões de CO₂ ao mesmo tempo que permite fazer face ao aumento das necessidades energéticas, traduzidas pela queima de combustíveis fósseis em centrais termoelétricas (Sardinha, 2010).

Em geral, a captura, transporte e armazenamento requerem energia para o processo. Para uma central de energia elétrica, este *input* de energia irá ser traduzido num aumento de matéria-prima e, conseqüentemente, um aumento de emissões de CO₂ por unidade de energia produzida. A menos que a quantidade de energia necessária para a captura e armazenamento seja nula, a quantidade de CO₂ evitado será sempre menos que a quantidade de CO₂ capturado, logo, o custo do CO₂ evitado será sempre superior ao custo de CO₂ capturado (Metz *et al.*, 2005).

Atualmente verifica-se que a captura e armazenamento de CO₂ é uma tecnologia bastante dispendiosa e penalizadora para a eficiência das centrais de energia elétrica que, por si só, já é bastante baixa. Esta penalização energética em unidades de queima de carvão representa um consumo energético entre 0,06 e 0,11 GJ/tCO₂ com sistemas de pós-combustão. Em centrais de ciclo combinado alimentadas a gás natural, os valores variam entre 0,21 e 0,33 GJ/tCO₂. Por sua vez, a posterior compressão do CO₂ removido até 110 bar exige cerca de 0,4 GJ/tCO₂ (Katzer *et al.*, 2007).

Para que esta tecnologia possa ser implementada de forma a cumprir com as metas estabelecidas em termos de emissões de CO₂, será necessário que existam incentivos financeiros para que os promotores possam investir nesta tecnologia associados a um enquadramento legal para que a questão monetária não se sobreponha às questões ambientais.

Em Portugal, para além das aplicações industriais, verifica-se que a tecnologia de captura de CO₂ não se apresenta como uma alternativa de futuro a curto prazo devido à tecnologia existente. Seria necessário efetuar retrofit das centrais a carvão para um outro combustível (praticamente inviável) ou abandonar as tecnologias existentes para que se possa construir de raiz novas centrais de energia elétrica onde fosse implementada a tecnologia de CCS. As centrais a carvão que são hoje construídas são projectadas para laborar em média 40 anos, o que significa que irão manter as suas emissões ainda durante muitos anos.

Em aplicações industriais, verifica-se que o CO₂ é á uma alternativa viável para várias aplicações e mesmo para a extração do petróleo onde se pode recuperar até mais 40% de petróleo num poço.

Os dados acerca dos custos e desempenho publicados variam significativamente com o tempo, estudo e, por vezes, mesmo entre países ou regiões. Os custos e desempenho médio das instalações com CCS nos Estados Unidos e Europa são referenciados na Tabela 12.1 (IEA, 2011).

Tabela 12.1 – Custo e desempenho médio de instalações com CCS (adaptado de IEA, 2011)

Tipo de combustível	Carvão			Gás Natural
	Pós combustão	Pré combustão	Oxi combustão	Pós combustão
Forma de captura				
Tipo de central	Carvão pulverizado	IGCC (Carvão pulverizado)	Carvão pulverizado	NGCC
Eficiência (%)	30,9	33,1	31,9	48,4
Penalização de eficiência líquida (%)	10,5	7,5	9,6	8,3
Penalização de eficiência relativa (%)	25	20	23	15
Custo de eletricidade com captura (USD/MWh)	107	104	102	102
Custo do CO ₂ evitado (USD/tCO ₂)	58	43	52	80

Tendo em consideração o nível de incerteza dos casos estudados, podem ser avançados os seguintes dados em relação aos custos e desempenho das tecnologias de captura e armazenamento de CO₂ (IEA, 2011):

➤ **Centrais de energia elétrica a carvão**

Penalizações de eficiência em cerca de 10% para pós e oxicomustão em relação a uma central a carvão pulverizado sem captura de CO₂. Penalizações em cerca de 8% em centrais de ciclo combinado com gasificação integrada utilizando a tecnologia de pré combustão.

Os custos com a produção de eletricidade variam bastante com o tipo de central e combustível. A média situa-se em cerca de 105 dólares por MWh produzido.

Os custos relacionados com o CO₂ evitado são de cerca de 55 dólares por tonelada de CO₂ tendo por base uma central a carvão pulverizado sem captura de CO₂.

➤ **Centrais de energia elétrica a gás natural**

Penalizações de eficiência em cerca de 8% para pós combustão em relação a uma central de ciclo combinado a gás natural sem captura de CO₂.

Os custos com a produção de eletricidade são de cerca de 102 dólares por MWh produzido.

Os custos relacionados com o CO₂ evitado são de cerca de 80 dólares por tonelada de CO₂ para centrais com pós combustão.

13. Anexos

13.1. Anexo I – Seleção de disposições relevantes da UNCLOS

Selection of relevant provisions under UNCLOS

(concluded in 1982, in force since 1994)

Part I Introduction

Article 1

Use of terms and scope

1. For the purposes of this Convention:

- (1) "Area" means the seabed and ocean floor and subsoil thereof, beyond the limits of national jurisdiction;
- (2) "Authority" means the International Seabed Authority;
- (3) "activities in the Area" means all activities of exploration for, and exploitation of, the resources of the Area;
- (4) "pollution of the marine environment" means the introduction by man, directly or indirectly, of substances or energy into the marine environment, including estuaries, which results or is likely to result in such deleterious effects as harm to living resources and marine life, hazards to human health, hindrance to marine activities, including fishing and other legitimate uses of the sea, impairment of quality for use of sea water and reduction of amenities;
- (5) (a) "dumping" means:
 - (i) any deliberate disposal of wastes or other matter from vessels, aircraft, platforms or other man-made structures at sea;
 - (ii) any deliberate disposal of vessels, aircraft, platforms or other man-made structures at sea;
- (b) "dumping" does not include:
 - (i) the disposal of wastes or other matter incidental to, or derived from the normal operations of vessels, aircraft, platforms or other man-made structures at sea and their equipment, other than wastes or other matter transported by or to vessels, aircraft, platforms or other man-made structures at sea, operating for the purpose of disposal of such matter or derived from the treatment of such wastes or other matter on such vessels, aircraft, platforms or structures;
 - (ii) placement of matter for a purpose other than the mere disposal thereof, provided that such placement is not contrary to the aims of this Convention.

Section 2. Principles of Governing the Area

Article 136 *Common Heritage of Mankind*

The Area and its resources are the common heritage of mankind.

Article 145 Protection of the Marine Environment

Necessary measures shall be taken in accordance with this Convention with respect to activities in the Area to ensure effective protection for the marine environment from harmful effects which may arise from such activities. To this end the Authority shall adopt appropriate rules, regulations and procedures for *inter alia*:

- (a) the prevention, reduction and control of pollution and other hazards to the marine environment, including the coastline, and of interference with the ecological balance of the marine environment, particular attention being paid to the need for protection from harmful effects of such activities as drilling, dredging, excavation, disposal of waste, construction and operation or maintenance of installations, pipelines and other devices related to such activities;
- (b) the protection and conservation of the natural resources of the Area and the prevention of damage to the flora and fauna of the marine environment.

Part XII - Protection and Preservation of the Marine Environment**Section 1. General Provisions****Article 192 General Obligation**

States have the obligation to protect and preserve the marine environment.

Article 193 Sovereign Right of States to Exploit their Natural Resources

States have the sovereign right to exploit their natural resources pursuant to their environmental policies and in accordance with their duty to protect and preserve the marine environment.

Article 194 Measures to Prevent, Reduce and Control Pollution of the Marine Environment

1. States shall take, individually or jointly as appropriate, all measures consistent with this Convention that are necessary to prevent, reduce and control pollution of the marine environment from any source, using for this purpose the best practicable means at their disposal and in accordance with their capabilities, and they shall endeavor to harmonise their policies in this connection.
2. States shall take all measures necessary to ensure that activities under their jurisdiction or control are so conducted as not to cause damage by pollution to other States and their environment, and that pollution arising from incidents or activities under their jurisdiction or control does not spread beyond the areas where they exercise sovereign rights in accordance with this Convention.
3. The measures taken pursuant to this Part shall deal with all sources of pollution of the marine environment. These measures shall include, *inter alia*, those designed to minimise to the fullest possible extent:
 - (a) the release of toxic, harmful or noxious substances, especially those which are persistent, from land-based sources, from or through the atmosphere or by dumping;
 - (b) pollution from vessels, in particular measures for preventing accidents and dealing with emergencies, ensuring the safety of operations at sea, preventing intentional and

3. Such laws, regulations and measures shall ensure that dumping is not carried out without the permission of the competent authorities of States.
4. States, acting especially through competent international organisations or diplomatic conference, shall endeavor to establish global and regional rules, standards and recommended practices and procedures to prevent, reduce and control such pollution. Such rules, standards and recommended practices and procedures shall be re-examined from time to time as necessary.
5. Dumping within the territorial sea and the exclusive economic zone or onto the continental shelf shall not be carried out without the express prior approval of the coastal State, which has the right to permit, regulate and control such dumping after due consideration of the matter with other States which by reason of their geographical situation may be adversely affected thereby.
6. National laws, regulations and measures shall be no less effective in preventing, reducing and controlling such pollution than the global rules and standards.

Article 211 Pollution from Vessels

1. States, acting through the competent international organisation or general diplomatic conference, shall establish international rules and standards to prevent, reduce and control pollution of the marine environment from vessels and promote the adoption, in the same manner, wherever appropriate, of routing systems designed to minimise the threat of accidents which might cause pollution of the marine environment, including the coastline, and pollution damage to the related interests of coastal States. Such rules and standards shall, in the same manner, be re-examined from time to time as necessary.
2. States shall adopt laws and regulations for the prevention, reduction and control of pollution of the marine environment from vessels flying their flag or of their registry. Such laws and regulations shall at least have the same effect as that of generally accepted international rules and standards established through the competent international organisation or general diplomatic conference.
3. States which establish particular requirements for the prevention, reduction and control of pollution of the marine environment as a condition for the entry of foreign vessels into their ports or internal waters or for a call at their off-shore terminals shall give due publicity to such requirements and shall communicate them to the competent international organisation. Whenever such requirements are established in identical form by two or more coastal States in an endeavor to harmonise policy, the communication shall indicate which States are participating in such cooperative arrangements. Every State shall require the master of a vessel flying its flag or of its registry, when navigating within the territorial sea of a State participating in such cooperative arrangements, to furnish, upon the request of that State, information as to whether it is proceeding to a State of the same region participating in such cooperative arrangements and, if so, to indicate whether it complies with the port entry requirements of that State. This article is without prejudice to the continued exercise by a vessel of its right of innocent passage or to the application of article 25, paragraph 2.
4. Coastal States may, in the exercise of their sovereignty within their territorial sea, adopt laws and regulations for the prevention, reduction and control of marine pollution from foreign vessels, including vessels exercising the right of innocent passage. Such laws and regulations shall, in accordance with Part II, section 3, not hamper innocent passage of foreign vessels.

5. Coastal States, for the purpose of enforcement as provided for in section 6, may in respect of their exclusive economic zones adopt laws and regulations for the prevention, reduction and control of pollution from vessel conforming to and giving effect to generally accepted international rules and standards established through the competent international organisation or general diplomatic conference.
6. (a) Where the international rules and standards referred to in paragraph 1 are inadequate to meet special circumstances and coastal States have reasonable grounds for believing that a particular, clearly defined area of their respective exclusive economic zones is an area where the adoption of special mandatory measures for the prevention of pollution from vessels is required for recognised technical reasons in relation to its oceanographical and ecological conditions, as well as its utilisation or the protection of its resources and the particular character of its traffic, the coastal States, after appropriate consultations through the competent international organisation with any other States concerned, may, for that area, direct a communication to that organisation, submitting scientific and technical evidence in support and information on necessary reception facilities. Within 12 months after receiving such a communication, the organisation shall determine whether the conditions in that area correspond to the requirements set out above. If the organisation so determines, the coastal States may, for that area, adopt laws and regulations for the prevention, reduction and control of pollution from vessels implementing such international rules and standards or navigational practices as are made applicable, through the organisation, for special areas. These laws and regulations shall not become applicable to foreign vessels until 15 months after the submission of the communication to the organisation.
 - (b) The coastal States shall publish the limits of any such particular, clearly defined area.
 - (c) If the coastal States intend to adopt additional laws and regulations for the same area for the prevention, reduction and control of pollution from vessels, they shall, when submitting the aforesaid communication, at the same time notify the organisation thereof. Such additional laws and regulations may relate to discharges or navigational practices but shall not require foreign vessels to observe design, construction, manning or equipment standards other than generally accepted international rules and standards; they shall become applicable to foreign vessels 15 months after the submission of the communication to the organisation, provided that the organisation agrees within 12 months after the submission of the communication.
7. The international rules and standards referred to in this article should include inter alia those relating to prompt notification to coastal States, whose coastline or related interests may be affected by incidents, including maritime casualties, which involve discharges or probability of discharges.

Article 212 Pollution from or through the Atmosphere

1. States shall adopt laws and regulations to prevent, reduce and control pollution of the marine environment from or through the atmosphere, applicable to the air space under their sovereignty and to vessels flying their flag or vessels or aircraft of their registry, taking into account internationally agreed rules, standards and recommended practices and procedures and the safety of air navigation.
2. States shall take other measures as may be necessary to prevent, reduce and control such pollution.

3. States, acting especially through competent international organisations or diplomatic conference, shall endeavor to establish global and regional rules, standards and recommended practices and procedures to prevent, reduce and control such pollution.

Section 11. Obligations under other Conventions on the Protection and Preservation of the Marine Environment

Article 237 Obligations under other Conventions on the Protection and Preservation of the Marine Environment

1. The provisions of this Part are without prejudice to the specific obligations assumed by States under special conventions and agreements concluded previously which relate to the protection and preservation of the marine environment and to agreements which may be concluded in furtherance of the general principles set forth in this Convention.
2. Specific obligations assumed by States under special conventions, with respect to the protection and preservation of the marine environment, should be carried out in a manner consistent with the general principles and objectives of this Convention.

13.2. Anexo II – Seleção de disposições relevantes da Convenção de Londres

Selection of relevant provisions under the London Convention

(concluded in 1972, in force since 1975)

Article I

Contracting Parties shall individually and collectively promote the effective control of all sources of pollution of the marine environment, and pledge themselves especially to take all practicable steps to prevent the pollution of the sea by the dumping of waste and other matter that is liable to create hazards to human health, to harm living resources and marine life, to damage amenities or to interfere with other legitimate uses of the sea.

Article II

Contracting Parties shall, as provided for in the following articles, take effective measures individually, according to their scientific, technical and economic capabilities, and collectively, to prevent marine pollution caused by dumping and shall harmonise their policies in this regard.

Article III

For the purposes of this Convention:

- 1 (a) "Dumping" means:
 - (i) any deliberate disposal at sea of wastes or other matter from vessels, aircraft, platforms or other man-made structures at sea;
 - (ii) any deliberate disposal at sea of vessels, aircraft, platforms or other man-made structures at sea.
- (b) "Dumping" does not include:
 - (i) the disposal at sea of wastes or other matter incidental to, or derived from the normal operations of vessels, aircraft, platforms or other man-made structures at sea and their equipment, other than wastes or other matter transported by or to vessels, aircraft, platforms or other man-made structures at sea, operating for the purpose of disposal of such matter or derived from the treatment of such wastes or other matter on such vessels, aircraft, platforms or structures;
 - (ii) placement of matter for a purpose other than the mere disposal thereof, provided that such placement is not contrary to the aims of this Convention.
- (c) The disposal of wastes or other matter directly arising from, or related to the exploration, exploitation and associated off-shore processing of sea-bed mineral resources will not be covered by the provisions of this Convention.

[...]

3 "Sea" means all marine waters other than the internal waters of States.

4 "Wastes or other matter" means material and substance of any kind, form or description.

[...]

Article IV

- 1 In accordance with the provisions of this Convention Contracting Parties shall prohibit the dumping of any wastes or other matter in whatever form or condition except as otherwise specified below:
- (a) the dumping of wastes or other matter listed in Annex I is prohibited;
 - (b) the dumping of wastes or other matter listed in Annex II requires a prior special permit;
 - (c) the dumping of all other wastes or matter requires a prior general permit.

[...]

Article VIII

In order to further the objectives of this Convention, the Contracting Parties with common interests to protect in the marine environment in a given geographical area shall endeavor, taking into account characteristic regional features, to enter into regional agreements consistent with this Convention for the prevention of pollution, especially by dumping. The Contracting Parties to the present Convention shall endeavor to act consistently with the objectives and provisions of such regional agreements, which shall be notified to them by the Organisation. Contracting Parties shall seek to co-operate with the Parties to regional agreements in order to develop harmonised procedures to be followed by Contracting Parties to the different conventions concerned. Special attention shall be given to co-operation in the field of monitoring and scientific research.

[...]

Annex I to the London Convention

[...]

11 Industrial waste as from 1 January 1996.

For the purposes of this Annex:

"Industrial waste" means waste materials generated by manufacturing or processing operations and does not apply to:

- (a) dredged material;
- (b) sewage sludge;
- (c) fish waste, or organic materials resulting from industrial fish processing operations;
- (d) vessels and platforms or other man-made structures at sea, provided that material capable of creating floating debris or otherwise contributing to pollution of the marine environment has been removed to the maximum extent;
- (e) uncontaminated inert geologic materials the chemical constituents of which are unlikely to be released into the marine environment;
- (f) uncontaminated organic materials of natural origin.

[...]

13.3. Anexo III – Seleção de disposições relevantes do Protocolo de Londres

Selection of relevant provisions under the London Protocol

(concluded in 1996, since March 2006 in force)

Article 1 Definitions

For the purposes of this Protocol:

[...]

4 1. "Dumping" means:

1. any deliberate disposal into the sea of wastes or other matter from vessels, aircraft, platforms or other man-made structures at sea;
2. any deliberate disposal into the sea of vessels, aircraft, platforms or other man-made structures at sea;
3. any storage of wastes or other matter in the seabed and the subsoil thereof from vessels, aircraft, platforms or other man-made structures at sea; and
4. any abandonment or toppling at site of platforms or other man-made structures at sea, for the sole purpose of deliberate disposal.

2. "Dumping" does not include:

1. the disposal into the sea of wastes or other matter incidental to, or derived from the normal operations of vessels, aircraft, platforms or other man-made structures at sea and their equipment, other than wastes or other matter transported by or to vessels, aircraft, platforms or other man-made structures at sea, operating for the purpose of disposal of such matter or derived from the treatment of such wastes or other matter on such vessels, aircraft, platforms or other man-made structures;
 2. placement of matter for a purpose other than the mere disposal thereof, provided that such placement is not contrary to the aims of this Protocol; and
 3. notwithstanding paragraph 4.1.4, abandonment in the sea of matter (*e.g.*, cables, pipelines and marine research devices) placed for a purpose other than the mere disposal thereof.
3. The disposal or storage of wastes or other matter directly arising from, or related to the exploration, exploitation and associated off-shore processing of seabed mineral resources is not covered by the provisions of this Protocol.

[...]

7 "Sea" means all marine waters other than the internal waters of States, as well as the seabed and the subsoil thereof; it does not include sub-seabed repositories accessed only from land.

8 "Wastes or other matter" means material and substance of any kind, form or description.

[...]

10 "Pollution" means the introduction, directly or indirectly, by human activity, of wastes or other matter into the sea which results or is likely to result in such deleterious effects as harm

to living resources and marine ecosystems, hazards to human health, hindrance to marine activities, including fishing and other legitimate uses of the sea, impairment of quality for use of sea water and reduction of amenities.

Article 2 Objectives

Contracting Parties shall individually and collectively protect and preserve the marine environment from all sources of pollution and take effective measures, according to their scientific, technical and economic capabilities, to prevent, reduce and where practicable eliminate pollution caused by dumping or incineration at sea of wastes or other matter. Where appropriate, they shall harmonise their policies in this regard.

Article 3 General Obligations

- 1 In implementing this Protocol, Contracting Parties shall apply a precautionary approach to environmental protection from dumping of wastes or other matter whereby appropriate preventative measures are taken when there is reason to believe that wastes or other matter introduced into the marine environment are likely to cause harm even when there is no conclusive evidence to prove a causal relation between inputs and their effects.
- 2 Taking into account the approach that the polluter should, in principle, bear the cost of pollution, each Contracting Party shall endeavor to promote practices whereby those it has authorised to engage in dumping or incineration at sea bear the cost of meeting the pollution prevention and control requirements for the authorised activities, having due regard to the public interest.
- 3 In implementing the provisions of this Protocol, Contracting Parties shall act so as not to transfer, directly or indirectly, damage or likelihood of damage from one part of the environment to another or transform one type of pollution into another.

[...]

Article 4 Dumping of Wastes or other Matter

1. Contracting Parties shall prohibit the dumping of any wastes or other matter with the exception of those listed in Annex 1.
2. The dumping of wastes or other matter listed in Annex 1 shall require a permit. Contracting Parties shall adopt administrative or legislative measures to ensure that issuance of permits and permit conditions comply with provisions of Annex 2. Particular attention shall be paid to opportunities to avoid dumping in favor of environmentally preferable alternatives.

[...]

Article 12 Regional Co-operation

In order to further the objectives of this Protocol, Contracting Parties with common interests to protect the marine environment in a given geographical area shall endeavor, taking into account characteristic regional features, to enhance regional co operation including the conclusion of regional agreements consistent with this Protocol for the prevention, reduction and where practicable elimination of pollution caused by dumping or incineration at sea of wastes or other matter. Contracting Parties shall seek to co-operate with the parties to regional agreements in

order to develop harmonised procedures to be followed by Contracting Parties to the different conventions concerned.

[...]

Article 14 Scientific and Technical Research

1 Contracting Parties shall take appropriate measures to promote and facilitate scientific and technical research on the prevention, reduction and where practicable elimination of pollution by dumping and other sources of marine pollution relevant to this Protocol. In particular, such research should include observation, measurement, evaluation and analysis of pollution by scientific methods.

[...]

Annex 1 to the London Protocol

Wastes or other Matter that May be Considered for Dumping

1 The following wastes or other matter are those that may be considered for dumping being mindful of the Objectives and General Obligations of this Protocol set out in articles 2 and 3:

1. dredged material;
2. sewage sludge;
3. fish waste, or material resulting from industrial fish processing operations;
4. vessels and platforms or other man-made structures at sea;
5. inert, inorganic geologic material;
6. organic material of natural origin; and

[...]

13.4. Anexo IV – Seleção de disposições relevantes da OSPAR

Selection of relevant provisions under OSPAR

(concluded in 1992, in force since 1998)

Article 1 Definitions

For the purposes of the Convention:

- (a) "Maritime area" means the internal waters and the territorial seas of the Contracting Parties, the sea beyond and adjacent to the territorial sea under the jurisdiction of the coastal state to the extent recognised by international law, and the high seas, including the bed of all those waters and its sub-soil, situated within the following limits [...]
- (b) "Internal waters" means the waters on the landward side of the baselines from which the breadth of the territorial sea is measured, extending in the case of watercourses up to the freshwater limit.
- (c) "Freshwater limit" means the place in a watercourse where, at low tide and in a period of low freshwater flow, there is an appreciable increase in salinity due to the presence of seawater.
- (d) "Pollution" means the introduction by man, directly or indirectly, of substances or energy into the maritime area which results, or is likely to result, in hazards to human health, harm to living resources and marine ecosystems, damage to amenities or interference with other legitimate uses of the sea.
- (e) "Land-based sources" means point and diffuse sources on land from which substances or energy reach the maritime area by water, through the air, or directly from the coast. It includes sources associated with any deliberate disposal under the sea-bed made accessible from land by tunnel, pipeline or other means and sources associated with man-made structures placed, in the maritime area under the jurisdiction of a Contracting Party, other than for the purpose of offshore activities.
- (f) "Dumping" means
 - (i) any deliberate disposal in the maritime area of wastes or other matter
 - (1) from vessels or aircraft;
 - (2) from offshore installations;
 - (ii) any deliberate disposal in the maritime area of
 - (1) vessels or aircraft;
 - (2) offshore installations and offshore pipelines.
- (g) "Dumping" does not include:
 - (i) the disposal in accordance with the International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973, as modified by the Protocol of 1978 relating thereto, or other applicable international law, of wastes or other matter incidental to, or derived from, the normal operations of vessels or aircraft or offshore installations other than wastes or other matter transported by or to vessels or aircraft or offshore installations for the purpose of disposal of such wastes or other matter or derived from the

- treatment of such wastes or other matter on such vessels or aircraft or offshore installations;
- (ii) placement of matter for a purpose other than the mere disposal thereof, provided that, if the placement is for a purpose other than that for which the matter was originally designed or constructed, it is in accordance with the relevant provisions of the Convention; and
 - (iii) for the purposes of Annex III, the leaving wholly or partly in place of a disused offshore installation or disused offshore pipeline, provided that any such operation takes place in accordance with any relevant provision of the Convention and with other relevant international law.
- (j) "Offshore activities" means activities carried out in the maritime area for the purposes of the exploration, appraisal or exploitation of liquid and gaseous hydrocarbons.
 - (k) "Offshore sources" means offshore installations and offshore pipelines from which substances or energy reach the maritime area.
 - (l) "Offshore installation" means any man-made structure, plant or vessel or parts thereof, whether floating or fixed to the seabed, placed within the maritime area for the purpose of offshore activities.
 - (m) "Offshore pipeline" means any pipeline which has been placed in the maritime area for the purpose of offshore activities.
 - (n) "Vessels or aircraft" means waterborne or airborne craft of any type whatsoever, their parts and other fittings. This expression includes air-cushion craft, floating craft whether self-propelled or not, and other man-made structures in the maritime area and their equipment, but excludes offshore installations and offshore pipelines.
 - (o) "Wastes or other matter" does not include:
 - (i) human remains;
 - (ii) offshore installations;
 - (iii) offshore pipelines;
 - (iv) unprocessed fish and fish offal discarded from fishing vessels.[...]

Article 2 General Obligations

1. (a) The Contracting Parties shall, in accordance with the provisions of the Convention, take all possible steps to prevent and eliminate pollution and shall take the necessary measures to protect the maritime area against the adverse effects of human activities so as to safeguard human health and to conserve marine ecosystems and, when practicable, restore marine areas which have been adversely affected.
- (b) To this end Contracting Parties shall, individually and jointly, adopt programmes and measures and shall harmonise their policies and strategies.
2. The Contracting Parties shall apply:
 - (a) the precautionary principle, by virtue of which preventive measures are to be taken when there are reasonable grounds for concern that substances or energy introduced, directly or indirectly, into the marine environment may bring about hazards to human health, harm living resources and marine ecosystems, damage amenities or interfere with other legitimate uses of the sea, even when there is no conclusive evidence of a causal relationship between the inputs and the effects;

- (b) the polluter pays principle, by virtue of which the costs of pollution prevention, control and reduction measures are to be borne by the polluter.
3. (a) In implementing the Convention, Contracting Parties shall adopt their completion and which take full account of the use of the latest pollution fully.
- (b) To this end they shall:
- (i) taking into account the criteria set forth in Appendix 1, define with respect to programmes and measures the application of, *inter alia*,
- best available techniques
 - best environmental practice
- including, where appropriate, clean technology;
- (ii) in carrying out such programmes and measures, ensure the application of best available techniques and best environmental practice as so defined, including, where appropriate, clean technology.
4. The Contracting Parties shall apply the measures they adopt in such a way as to prevent an increase in pollution of the sea outside the maritime area or in other parts of the environment.
5. No provision of the Convention shall be interpreted as preventing the Contracting Parties from taking, individually or jointly, more stringent measures with respect to the prevention and elimination of pollution of the maritime area or with respect to the protection of the maritime area against the adverse effects of human activities.

[...]

Article 3 Pollution from Land Based Sources

The Contracting Parties shall take, individually and jointly, all possible steps to prevent and eliminate pollution from land-based sources in accordance with the provisions of the Convention, in particular as provided for in Annex I.

Article 4 Pollution by Dumping or Incineration

The Contracting Parties shall take, individually and jointly, all possible steps to prevent and eliminate pollution by dumping or incineration of wastes or other matter in accordance with the provisions of the Convention, in particular as provided for in Annex II.

Article 5 Pollution from Offshore Sources

The Contracting Parties shall take, individually and jointly, all possible steps to prevent and eliminate pollution from offshore sources in accordance with the provisions of the Convention, in particular as provided for in Annex III.

Article 8 Scientific and Technical Research

1. To further the aims of the Convention, the Contracting Parties shall establish complementary or joint programmes of scientific or technical research and, in accordance with a standard procedure, to transmit to the Commission:
- (a) the results of such complementary, joint or other relevant research;
 - (b) details of other relevant programmes of scientific and technical research.

2. In so doing, the Contracting Parties shall have regard to the work carried out, in these fields, by the appropriate international organisations and agencies.

Annex I

On the Prevention and Elimination of Pollution from Land-based Sources

[...]

Article 2

1. Point source discharges to the maritime area, and releases into water or air which reach and may affect the maritime area, shall be strictly subject to authorisation or regulation by the competent authorities of the Contracting Parties. Such authorisation or regulation shall, in particular, implement relevant decisions of the Commission which bind the relevant Contracting Party.
2. The Contracting Parties shall provide for a system of regular monitoring and inspection by their competent authorities to assess compliance with authorisations and regulations of releases into water or air.

Annex II

On the Prevention and Elimination of Pollution by Dumping or Incineration

Article 1

This Annex shall not apply to any deliberate disposal in the maritime area of:

- (a) wastes or other matter from offshore installations;
- (b) offshore installations and offshore pipelines.

[...]

Article 3

1. The dumping of all wastes or other matter is prohibited, except for those wastes or other matter listed in paragraphs 2 and 3 of this Article.
2. The list referred to in paragraph 1 of this Article is as follows:
 - (a) dredged material;
 - (b) inert materials of natural origin, that is solid, chemically unprocessed geologic material the chemical constituents of which are unlikely to be released into the marine environment;
 - (c) sewage sludge until 31st December 1998;
 - (d) fish waste from industrial fish processing operations;
 - (e) vessels or aircraft until, at the latest, 31st December 2004.
3. (a) The dumping of low and intermediate level radioactive substances, including wastes, is prohibited.

[...]

Article 5

No placement of matter in the maritime area for a purpose other than that for which it was originally designed or constructed shall take place without authorisation or regulation by the

competent authority of the relevant Contracting Party. Such authorisation or regulation shall be in accordance with the relevant applicable criteria, guidelines and procedures adopted by the Commission in accordance with Article 6 of this Annex. This provision shall not be taken to permit the dumping of wastes or other matter otherwise prohibited under this Annex.

Annex III

On the Prevention and Elimination of Pollution from Offshore Sources

Article 1

This Annex shall not apply to any deliberate disposal in the maritime area of:

- (a) wastes or other matter from vessels or aircraft;
- (b) vessels or aircraft.

Article 2

1. When adopting programmes and measures for the purpose of this Annex, the Contracting Parties shall require, either individually or jointly, the use of:
 - (a) best available techniques
 - (b) best environmental practiceincluding, where appropriate, clean technology.
2. When setting priorities and in assessing the nature and extent of the programmes and measures and their time scales, the Contracting Parties shall use the criteria given in Appendix 2.

Article 3

1. Any dumping of wastes or other matter from offshore installations is prohibited.
 2. This prohibition does not relate to discharges or emissions from offshore sources.
- [...]

13.5. Anexo V – Seleção de disposições relevantes da UNFCCC

Selection of relevant provisions under the UNFCCC

(concluded in 1992, in force since 1994)

Article 1 Definitions

For the purposes of this Convention:

[...]

3. "Climate system" means the totality of the atmosphere, hydrosphere, biosphere and geosphere and their interactions.

[...]

7. "Reservoir" means a component or components of the climate system where a greenhouse gas or a precursor of a greenhouse gas is stored.
8. "Sink" means any process, activity or mechanism which removes a greenhouse gas, an aerosol or a precursor of a greenhouse gas from the atmosphere.

Article 2 Objective

The ultimate objective of this Convention and any related legal instruments that the Conference of the Parties may adopt is to achieve, in accordance with the relevant provisions of the Convention, stabilisation of greenhouse gas concentrations in the atmosphere at a level that would prevent dangerous anthropogenic interference with the climate system. Such a level should be achieved within a time-frame sufficient to allow ecosystems to adapt naturally to climate change, to ensure that food production is not threatened and to enable economic development to proceed in a sustainable manner.

Article 3 Principles

In their actions to achieve the objective of the Convention and to implement its provisions, the Parties shall be guided, inter alia, by the following:

[...]

3. The Parties should take precautionary measures to anticipate, prevent or minimise the causes of climate change and mitigate its adverse effects. Where there are threats of serious or irreversible damage, lack of full scientific certainty should not be used as a reason for postponing such measures, taking into account that policies and measures to deal with climate change should be cost-effective so as to ensure global benefits at the lowest possible cost. To achieve this, such policies and measures should take into account different socio-economic contexts, be comprehensive, cover all relevant sources, sinks and reservoirs of greenhouse gases and adaptation, and comprise all economic sectors. Efforts to address climate change may be carried out cooperatively by interested Parties.

[...]

Article 4 Commitments

1. All Parties, taking into account their common but differentiated responsibilities and their specific national and regional development priorities, objectives and circumstances, shall:
 - (a) Develop, periodically update, publish and make available to the Conference of the Parties, in accordance with Article 12, national inventories of anthropogenic emissions by sources and removals by sinks of all greenhouse gases not controlled by the Montreal Protocol, using comparable methodologies to be agreed upon by the Conference of the Parties;
 - (b) Formulate, implement, publish and regularly update national and, where appropriate, regional programmes containing measures to mitigate climate change by addressing anthropogenic emissions by sources and removals by sinks of all greenhouse gases not controlled by the Montreal Protocol, and measures to facilitate adequate adaptation to climate change;

[...]

 - (d) Promote sustainable management, and promote and cooperate in the conservation and enhancement, as appropriate, of sinks and reservoirs of all greenhouse gases not controlled by the Montreal Protocol, including biomass, forests and oceans as well as other terrestrial, coastal and marine ecosystems;

[...]
2. The developed country Parties and other Parties included in Annex I commit themselves specifically as provided for in the following:
 - (a) Each of these Parties shall adopt national policies and take corresponding measures on the mitigation of climate change, by limiting its anthropogenic emissions of greenhouse gases and protecting and enhancing its greenhouse gas sinks and reservoirs

[...].

13.6. Anexo VI – Seleção de disposições relevantes do Protocolo de Quioto

Selection of relevant provisions under the Kyoto Protocol

(concluded in 1997, in force since 2005)

[...]

Article 2

1. Each Party included in Annex I, in achieving its quantified emission limitation and reduction commitments under Article 3, in order to promote sustainable development, shall:
 - (a) Implement and/or further elaborate policies and measures in accordance with its national circumstances, such as:
 - (i) Enhancement of energy efficiency in relevant sectors of the national economy;
 - (ii) Protection and enhancement of sinks and reservoirs of greenhouse gases not controlled by the Montreal Protocol, taking into account its commitments under relevant international environmental agreements; promotion of sustainable forest management practices, afforestation and reforestation;
 - (iii) Promotion of sustainable forms of agriculture in light of climate change considerations;
 - (iv) Research on, and promotion, development and increased use of, new and renewable forms of energy, of carbon dioxide sequestration technologies and of advanced and innovative environmentally sound technologies;
 - (v) Progressive reduction or phasing out of market imperfections, fiscal incentives, tax and duty exemptions and subsidies in all greenhouse gas emitting sectors that run counter to the objective of the Convention and application of market instruments;
 - (vi) Encouragement of appropriate reforms in relevant sectors aimed at promoting policies and measures which limit or reduce emissions of greenhouse gases not controlled by the Montreal Protocol;
 - (vii) Measures to limit and/or reduce emissions of greenhouse gases not controlled by the Montreal Protocol in the transport sector;
 - (viii) Limitation and/or reduction of methane emissions through recovery and use in waste management, as well as in the production, transport and distribution of energy;

[...]

Article 3

1. The Parties included in Annex I shall, individually or jointly, ensure that their aggregate anthropogenic carbon dioxide equivalent emissions of the greenhouse gases listed in Annex A do not exceed their assigned amounts, calculated pursuant to their quantified emission limitation and reduction commitments inscribed in Annex B and in accordance with the provisions of this Article, with a view to reducing their overall emissions of such gases by at least 5 per cent below 1990 levels in the commitment period 2008 to 2012.

2. Each Party included in Annex I shall, by 2005, have made demonstrable progress in achieving its commitments under this Protocol.
3. The net changes in greenhouse gas emissions by sources and removals by sinks resulting from direct human-induced land-use change and forestry activities, limited to afforestation, reforestation and deforestation since 1990, measured as verifiable changes in carbon stocks in each commitment period, shall be used to meet the commitments under this Article of each Party included in Annex I. The greenhouse gas emissions by sources and removals by sinks associated with those activities shall be reported in a transparent and verifiable manner and reviewed in accordance with Articles 7 and 8.
4. Prior to the first session of the Conference of the Parties serving as the meeting of the Parties to this Protocol, each Party included in Annex I shall provide, for consideration by the Subsidiary Body for Scientific and Technological Advice, data to establish its level of carbon stocks in 1990 and to enable an estimate to be made of its changes in carbon stocks in subsequent years. The Conference of the Parties serving as the meeting of the Parties to this Protocol shall, at its first session or as soon as practicable thereafter, decide upon modalities, rules and guidelines as to how, and which, additional human-induced activities related to changes in greenhouse gas emissions by sources and removals by sinks in the agricultural soils and the land-use change and forestry categories shall be added to, or subtracted from, the assigned amounts for Parties included in Annex I, taking into account uncertainties, transparency in reporting, verifiability, the methodological work of the Intergovernmental Panel on Climate Change, the advice provided by the Subsidiary Body for Scientific and Technological Advice in accordance with Article 5 and the decisions of the Conference of the Parties. Such a decision shall apply in the second and subsequent commitment periods. A Party may choose to apply such a decision on these additional human-induced activities for its first commitment period, provided that these activities have taken place since 1990.

[...]

Article 5

1. Each Party included in Annex I shall have in place, no later than one year prior to the start of the first commitment period, a national system for the estimation of anthropogenic emissions by sources and removals by sinks of all greenhouse gases not controlled by the Montreal Protocol. Guidelines for such national systems, which shall incorporate the methodologies specified in paragraph 2 below, shall be decided upon by the Conference of the Parties serving as the meeting of the Parties to this Protocol at its first session.
2. Methodologies for estimating anthropogenic emissions by sources and removals by sinks of all greenhouse gases not controlled by the Montreal Protocol shall be those accepted by the Intergovernmental Panel on Climate Change and agreed upon by the Conference of the Parties at its third session. Where such methodologies are not used, appropriate adjustments shall be applied according to methodologies agreed upon by the Conference of the Parties serving as the meeting of the Parties to this Protocol at its first session. Based on the work of, inter alia, the Intergovernmental Panel on Climate Change and advice provided by the Subsidiary Body for Scientific and Technological Advice, the Conference of the Parties serving as the meeting of the Parties to this Protocol shall regularly review and, as appropriate, revise such methodologies and adjustments, taking fully into account any relevant decisions by the Conference of the Parties. Any revision to methodologies or adjustments shall be used only for the purposes of ascertaining compliance with commitments under Article 3 in respect of any commitment period adopted subsequent to that revision.

14. Referências bibliográficas

Adams, E., Akai, M., Alendal, G., Golmen, L., Haugan, P., Herzog, H.J., Matsutani, S., Murai, S., Nihous, G., Ohsumi, T., Shirayama, Y., Smith, C., Vetter, E., Wong C.S. (2002) International Field Experiment on Ocean Carbon Sequestration (Letter), *Environmental Science and Technology*, 36 (21), 399 pp.

Alves, D. (2008) *Sequestro e Armazenamento de CO₂ – Aplicação da tecnologia em Portugal*. Tese de Mestrado em engenharia do ambiente. Universidade de Aveiro, Aveiro, 64 pp.

Allam, R., White, V., Stein, V., McDonald, C., Ivens, N., Simmonds, M. (2005) Revamping heaters and boilers to oxyfiring – producing oxygen by the ITM technology. In: *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formation*, 1 pp. 513-535.

Andrade A., Bastos, A. e Chivarria, M. (1987) *Centrais termoelétricas supercríticas a carvão pulverizado*. Universidade Fernando Pessoa. Porto, 33 pp.

Anheden, M., Jinying, Y., G. De Smedt (2005) Denitrogenation (or Oxyfuel Concepts). *Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP Oil & Gas Science and Technology*, 60, pp. 485-495.

Archer, D.E., Kheshgi, H. Maier-Reimer E. (1997) Multiple timescales for neutralization of fossil fuel CO₂, *Geophysical Research Letters*, 24(4), pp. 405-408.

Audus, H. e Oonk, H. (1997) An assessment procedure for chemical utilization schemes intended to reduce CO₂ emission to atmosphere, *Energy Conversion and Management*, 38, pp. 409-414 (suppl, Proceedings of the Third International Conference on Carbon Dioxide Removal, 1996),

Audus, H. e Freund, P. (1997) The costs and benefits of mitigation: a full fuel cycle examination of technologies for reducing greenhouse gas emissions, *Energy Conversion and Management*, 38, pp. 595-600

Audus, H. e Freund, P. (2004) Climate change mitigation by biomass gasification combined with CO₂ capture and storage. In: E.S. Rubin, D.W. Keith, and C.F. Gilboy (eds.). In: *Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, 1, pp.187-200:

Aya, I., Yamane, K, Nariai, H. (1997) Solubility of CO₂ and density of CO₂ hydrate at 30MPa. *Energy*, 22 (2-3), pp. 263-271.

Aya, I., Kojima, R., Yamane, K., Brewer, P. G., Pelter, E. T. (2004) *In situ* experiments of cold CO₂ release in mid-depth, *Energy*, 29, pp. 1499-1509

Bachu, S., Gunter W. D, Perkins, E.H. (1994) Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamic and mineral trapping, *Energy Conversion and Management*, 35 (4), pp. 269-279.

Bachu, S. (2002) Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO₂ phase space, *Energy Conversion and Management*, 43(1), pp. 87-102.

Bachu, S. (2008) CO₂ storage in geological media: role, means, status and barriers to deployment, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, pp. 551-684

Baes, C. F. (1982) Effects of ocean chemistry and biology on atmospheric carbon dioxide. In: *Carbon Dioxide Review*. W.C. Clark (ed.), Oxford University Press, New York. pp. 187-211.

Blunt, M., Fayers, F.J., Orr Jr., F.M. (1993) Carbon Dioxide in Enhanced Oil Recovery, *Energy Conversion and Management*, 34 (9–11) pp. 1197-1204.

Boavida, D. e Carneiro, J. (2013) Ktejo and COMET projects towards a CCS Roadmap in Portugal. Expert Meeting – CCS in Portugal and Norway Towards Future Cooperation 2013-2015. 19|February|2013

Bohm M. (2006) *Capture-Ready Power Plants - Options, Technologies and Costs*. Tese de Mestrado em Science in Technology and Policy. Massachusetts Institute of Technology. Massachusetts, 99 pp.

BP (2010) BP Statistical Review of World Energy June 2010, British Petroleum, 2010, 28pp.

BP (2012) BP Energy Outlook 2030, British Petroleum, 2012, 88pp.

Bradshaw, A. (1973) The effect of carbon dioxide on the specific volume of seawater, *Limnology and Oceanography*, 18 (1), pp. 95-105

Bradshaw, J. (2007) CO₂ storage capacity estimation: Issues and development of standards, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1 (1), pp. 62-68.

Brewer, P. G., Glover D.M., Goyet C., Shafer D.K. (1995) The pH of the North-Atlantic Ocean - improvements to the global model for sound-absorption in seawater, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 100, pp. 8761-8776.

Brewer, P. G., Friederich, G., Peltzer, E. T., Orr, Jr. F.M. (1999) Direct experiments on the ocean disposal of fossil fuel CO₂, *Science*, 284, pp. 943-945

Brewer, P. G., Friederich, G., Peltzer, E. T., Rehder, G. (2002) Experimental determination of the fate of a CO₂ plume in seawater, *Environmental Science and Technology*, 36 (24), pp. 5441-5446.

Brewer, P. G., Peltzer, E., Aya, I., Haugan, P., Bellerby, R., Yamane, K., Kojima, R., Walz, P., Nakajima, Y. (2004) Small scale field study of an ocean CO₂ plume, *Journal of Oceanography*, 60 (4), pp. 751-758.

Brewer, P. G., Peltzer, E. T., Walz, P., Aya, I., Yamane, K., Kojima, R., Nakajima, Y., Nakayama, N., Haugan, P., Johannessen, T. (2005) Deep ocean experiments with fossil fuel carbon dioxide: creation and sensing of a controlled plume at 4 km depth, *Journal of Marine Research*, 63 (1), pp. 9-33.

BRGM (2007) *CO₂ capture and storage in the subsurface – A technological pathway for combating climate change*, BRGM Éditions, 64pp (ISBN 2901638120, 9782901638124)

Brown, J., Holtedahl, P., Brown, D. (2010) Global Technology Roadmap for CCS in Industry, *Sectoral Assessment: Refineries*, DNV Reg. No.: 12P5TPP-9, Revision No.: 3, 44pp.

Buhre, B. J. P., Elliott, L. K., Sheng, C. D., Gupta, R. P. e Wall, T. F. (2005) Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation, *Progress in Energy and Combustion Science*, 31, pp. 283-307.

Campbell, P. E., McMullan, J. T., Williams, B. C. (2000) Concept for a competitive coal fired integrated gasification combined cycle power plant, *Fuel*, 79 (9), pp. 1031-1040.

Carter, L.D. (2011) Enhanced Oil Recovery & CCS. United States Carbon Sequestration Council, 8pp.

Chalmers, H., Gibbins, J. (2007) Initial Evaluation of the Impact of Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide on Supercritical Pulverised Coal Power Plant Part Load Performance, *Fuel*, 86 (14), pp. 2109-2123.

Chauvel, A., Lefebvre, G. (1989) *Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics, 1 Synthesis-Gas Derivatives and Major Hydrocarbons*, Éditions Technip, Paris, 2001, 405pp (ISBN 2710805618, 9782710805618).

Chiyoda (2012) Preliminary feasibility study on CO₂ carrier for ship-based CCS (Phase 2 – unmanned offshore facility). Final Report CCSC-RPT-00-002, 112pp.

Chopra, S. (2009) Reduction of Greenhouse Gas Emissions Through Adoption of Supercritical Technology in Coal Fired Thermal Power Plants in India. Tese de Mestrado em Science in Environmental Sciences, Policy & Management. Sweden, Lund University, Lund, 45pp.

CO₂ Capture Project *Phase Three* (CCP) (2011) Annual Report. 20pp.

Croiset, E., Thambimuthu, K. V. (2001) NO_x and SO₂ emissions from O₂/CO₂ recycle coal combustion, *Fuel*, 80, pp. 2117-2121.

de Figueiredo, M., Reiner, D.M., Herzog, H. J. (2002) Ocean carbon sequestration: A case study in public and institutional perceptions. In: *Proceedings of the Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, September 30th-October 4th Kyoto, Japan, 7pp.

de Figueiredo, M., Reiner, D.M., Herzog, H. J. (2005) Framing the Long-term in Situ Liability for Geologic Carbon Storage in the United States, *Mitigation Adaptation Strategies for Global Change*, 10, pp. 647-657

de Figueiredo, M. (2007) *The Liability of Carbon Dioxide Storage*, Submitted to the Engineering Systems Division in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor in Philosophy in Technology, Management and Policy at the Massachusetts Institute of Technology, 417pp.

de Mello, L., Pimenta, R., Moure, G., Pravia, O., Gearhart, L., Milios, P., & Melien, T. (2008) A technical and economical evaluation of CO₂ capture from FCC units, *Energy procedia* 1 (1) pp. 117-124.

Dickson, A.G. (1981) An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total CO₂ from titration data, *Deep-Sea Research Part A*, 28 (6), pp. 609-623.

Edwards, K. A., Anderson, B. (2002) Horizontal Injectors Rejuvenate Mature Miscible Flood - South Swan Hills Field, *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 5 (2), pp. 174-182.

Feron, P. H. M., Hendriks, C.A (2005) CO₂ Capture Process Principles and Costs, *Oil & Gas Science and Technology*, 60, pp. 451-459.

Foster Wheeler (1998) Solving the heavy fuel oil problem with IGCC technology, *Heat Engineering*, 62 (2), pp. 24-28.

Gielen, D. J., Moriguchi, Y. (2003) Technological potentials for CO₂ emission reduction in the global iron and steel industry, *International Journal of Energy Technology and Policy*, 1 (3), pp. 229-249.

Giles, J. (2002) Norway sinks ocean carbon study. *Nature*, 419, 6pp.

Gottlicher, G. (2004) *The Energetics of Carbon Dioxide Capture in Power Plants*. US, Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 193 pp.

Gunter, W. D., Bachu, S. e Benson, S. (2004) The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage for carbon dioxide. In: *Geological Storage of Carbon Dioxide: Technology*. S. Baines and R.H. Worden (eds.), Special Publication of Geological Society, London, UK. Special Publication, 233, pp. 129-145

Hamilton, M. R., Herzog, H. J., Parsons J. E. (2009) Cost and US public policy for new coal power plants with carbon capture and sequestration, *Energy Procedia*, 1, pp. 4487-4494.

Hansen, J, Sato, M. Kharecha, M, Russel, G. Lea, D. Siddal, M. (2007) Climate change and trace gases, *Philosophical transactions of the Royal Society*, 365, pp. 1925-1954.

Hendriks, C., Mace, M. J., Coenraads R. (2005) *Impacts of EU and International Law on the Implementation of Carbon Capture and Geologic Storage in the European Union*, European Commission, Directorate General Environment, Brussels, 175pp.

Herzog, H. (2009) Carbon Dioxide Capture and Storage. In: *The Economics and Politics of Climate Change*, de Dieter Helm e Cameron Hepburn, Oxford University Press, Chapter 13, pp. 263-283.

Hurst, P., Walker, G. (2005) Post-Combustion Separation and Capture baseline studies for the CCP Industrial Scenarios. In: *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formation*, 1, pp. 117-131.

IEA GHG (1999) The Reduction of Greenhouse Gas Emissions from the Cement Industry, PH3/7, May, 112pp.

IEA GHG (2000) CO₂ abatement in oil refineries: fired heaters. Report PH3/31. IEA Greenhouse Gas Programme, Stoke Orchard, Cheltenham, UK, 85pp.

IEA GHG (2002a) Opportunities for early application of CO₂ sequestration technology. Report PH4/10. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, UK, 11pp.

IEA GHG (2002b) Building the Cost Curves for CO₂ Storage, Part 1: Sources of CO₂, PH4/9, July, 136pp.

IEA (2007a) Near-term opportunities for carbon dioxide capture and storage, 25pp.

IEA (2007b) Legal aspects of storing CO₂, 144pp.

IEA (2008) CO₂ Capture and Storage- A key carbon abatement option. Paris: OECD/IEA, 266pp.

IEA (2009) Technology Roadmap, Carbon capture and storage, 52pp.

IEA (2010) World Energy Outlook, 738 pp.

IEA (2011) Cost and Performance of Carbon Dioxide Capture from Power Generation, 51pp.

IEA (2012) Key world energy statistics, 82pp.

IEA (2013) Monthly electricity statistics, January 2013, 41pp.

Jordal, Kristin, Anheden M., Yan J., Strömberg L. (2004) Oxyfuel combustion for coal- fired power generation with CO₂ capture - Opportunities and challenges. In: *The 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT7)*, September 5-9, Vancouver, 5pp.

Katzer, J., Ansolabehere, S., Beer, J., Deutch, J., Ellerman D., Friedmann, J., Herzog, H., Jacoby, H., Joskow, P.L., Mcrae, G., Lester, R., Moniz, E.J., Steinfeld, E. (2007) *The Future of Coal*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA, 21pp. (ISBN: 978-0-615-14092-6)

Key, R. M., Kozyr, A., Sabine, C. L., Lee, K., Wanninkhof, R., Bullister, J., Feely, R.A., Millero, F., Mordy, C., Peng, T. H. (2004) A global ocean carbon climatology: Results from GLODAP, *Global Biogeochemical Cycles*, 18, 63pp.

Kheshgi, H. S. (1995), Sequestering atmospheric carbon dioxide by increasing ocean alkalinity, *Energy*, 20 (9), pp. 915-922.

Kheshgi, H. S. (2004a) Ocean carbon sink duration under stabilization of atmospheric CO₂: a 1,000-year time-scale, *Geophysical Research Letters*, 31 (20), 5pp.

Kheshgi, H. S. (2004b) Evasion of CO₂ injected into the ocean in the context of CO₂ stabilization, *Energy*, 29, pp. 1479-1486.

Kheshgi, H.S., Archer, D. (2004c) A nonlinear convolution model for the evasion of CO₂ injected into the deep ocean, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 109, 13pp.

Kheshgi, H. S., Flannery, B. P., Hoffert, M. I. e Lapenis, A. G. (1994) The effectiveness of marine CO₂ disposal, *Energy*, 19 (9), pp. 967-975.

Kheshgi, H. S., Smith, S. J. e Edmonds, J. A. (2005) Emissions and Atmospheric CO₂ Stabilization: Long-term Limits and Paths, Mitigation and Adaptation, *Strategies for Global Change*, 10 (2), pp. 213-220.

Kohl, A., Nielsen, R. (1997) *Gas Purification*, Gulf Publishing Company, Houston, USA, 5, 900pp (ISBN: 0884152200)

Kuuskaa, V. (2009) *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formations – results from the CO₂ Capture Project*, 3, pp. 9-14.

Lackner, K. S., Wendt C. H., Butt D. P., Joyce E. L. e Sharp D. H. (1995) Carbon dioxide disposal in carbonate minerals, *Energy*, 20, pp. 1153-1170.

Le Treut, H., Somerville, R., Cubasch, U., Ding, Y., Mauritzen, C., Mokssit, A., Peterson, T., Prather, M. (2007) Historical Overview of Climate Change. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996pp (ISBN: 9780521705967)

Lecomte, F., Broutin P., Lebas E. (2010) *Le Captage du CO₂ - Des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre*. Paris: Editions TECHNIP, 204pp. (ISBN: 9780521705967)

Lindsay, I., Lowe, C. Reddy, S., Bhakta, M., Balkenede, S. (2009) Designing a climate friendly hydrogen plant, *Energy Procedia*, 1, pp. 4095-4102

Littleboy, A., Ashworth, P., Pisarski, A. (2004) *Scoping Study: Understanding and Incorporating Stakeholder Perspectives to Low Emission Technologies*, Centre for Low Emission Technology, pp. 1-113.

Maddox, R. N., Morgan, D. J. (1998) *Gas Conditioning and Gas Treating: Gas treating and liquid sweetening*, Campbell Petroleum Series, OK, USA, 4, 498 pp.

Maurstad, O. (2005) *An Overview of Coal-Based Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technology*, Laboratory for Energy and the Environment, Massachusetts Institute of Technology. MIT LFEE Report No. 2005-002, 49pp.

McKelvey, V. E. (1972) Mineral resource estimates and public policy, *American Scientist*, 60 (1), pp. 32-40.

McKinnon, R. J. (1998) The Interplay between Production and Underground Storage Rights in Alberta, *The Alberta Law Review*, 36 (400), pp. 400-413.

Melzer, S. L. (2012) *Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery (CO₂ EOR): Factors Involved in Adding Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS) to Enhanced Oil Recovery*: Report prepared for National Enhanced Oil Recovery Initiative (NEORI), Center for Climate and Energy Solutions, 17pp.

Metz, B., Davidson, O. de Coninck, H. Loos, M., Meyer, L. (2005) *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 443pp. (ISBN-13 978-0-521-68551-1)

Metz, B., Davidson, O., Bosch P.R., Dave R., Meyer, L. (2007) IPCC (2007) *Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Metz et al. (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, United States, 863pp. (ISBN 978-0-521-70598)

Miracca, I. (2009) CO₂ Capture: Key findings, remain gaps, future prospects. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formations – results from the CO₂ Capture Project, 3, pp. 273-275.

Morin, J., Béal, C. (2005) *Chemical looping Combustion of refinery fuel gas with CO₂ capture. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formation*, 1, pp. 647-654 (ISBN: 0-08-044092-4 2001)

Neves, C., Schwartzman M. (2005) Separação de CO₂ por meio da tecnologia PSA, *Quimica Nova*, 28 (4), pp. 622-628

Oliveira, E. (2009) Perspectivas da Geração Termelétrica a Carvão no Brasil no Horizonte 2010-2030, Tese de Mestrado em Planejamento Energético. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 716pp.

Page, S. C., Williamson A. G. e Mason I. G. (2009) Carbon capture and storage: Fundamental thermodynamics and current technology, *Energy Policy*, 37 (9), pp. 3314-3324

Plasynski, S. I., Litynski, J. T., McIlvried, H. G., Srivastava, R. D. (2009) Progress and New Developments in Carbon Capture and Storage, *Critical Reviews in Plant Sciences*, 28 (3), pp. 123-138.

Prentice, C., Farquhar, G., Fasham, M., Goulden, M., Heimann, M., Jaramillo, V., Kheshgi, H., Quéré, C.L., Scholes, R., Wallace, D. (2001) *The carbon cycle and atmospheric CO₂. Climate Change 2001: The Scientific Basis: Contribution of WGI to the Third Assessment Report of the IPCC*. J.T. Houghton et al., (eds.), Cambridge University Press, New York, pp. 183-237 (ISBN 0521 01495 6)

Rao, A. B., Rubin, E. S. (2002) A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control, *Environmental Science and Technology*, 36 (20), pp. 4467-4475.

Rehder, G., Kirby, S. H., Durham W. B., Stern, L. A., Peltzer, E. T., Pinkston, J., e Brewer, P. G. (2004) Dissolution rates of pure methane hydrate and carbon dioxide hydrate in under-saturated sea water at 1000 m depth, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, pp. 285-292.

Sardinha, M. (2010) *Captura de CO₂ na Central Termoelétrica a Carvão do Pego no Contexto Energético Português*. Tese de Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente. Universidade de Lisboa, Lisboa, 128 pp.

Shelton, J. L., Yarborough L. (1977) Multiple Phase Behavior in Porous Media During CO₂ or Rich-Gas Flooding, *Journal of Petroleum Technology*, 29 (9), pp. 1171-1178

Simbeck, D. (2005) Hydrogen Costs with CO₂ Capture. M. Wilson, T. Morris, J. Gale e K. Thambimuthu (eds.), Proceedings of 7th International Conference. In: *Greenhouse Gas Control*

Technologies, Papers, Posters and Panel Discussion, Elsevier Science, Oxford UK, II, pp. 1059-1066.

Song, Y., Chen, B., Nishio, M., Akai, M. (2005) The study on density change of carbon dioxide seawater solution at high pressure and low temperature, *Energy*, 30 (11-12), pp. 2298-2307

Specker S. (2007) *Electricity Technology in a Carbon-Constrained Future*. Electric Power Research Institute, 16pp.

Stern N. (2006) *Stern Review: The Economics of Climate Change*, 712pp. (ISBN: 9780521700801)

Straelen, J. van, Geuzebroek, F., Goodchild, N., Protopapas, G. e Mahony, L. (2009) CO₂ capture for refineries, a practical approach, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4 (2), pp. 316-320.

Teng, H., Yamasaki, A., Shindo, Y. (1996) The fate of liquid CO₂ disposed in the ocean. *International Energy*, 21 (9), pp. 765-774.

Teng, H., Yamasaki, A., Shindo, Y. (1999) The fate of CO₂ hydrate released in the ocean. *International Journal of Energy Research*, 23 (4), pp. 295-302.

Tsouris, C., Brewer, P. G., Peltzer, E., Walz, P., Riestenberg, D., Liang, L., West, O. R. (2004) Hydrate compolocal particles for ocean carbon sequestration: field verification, *Environmental Science and Technology*, 38 (8), pp. 2470-2475.

Tumanovskii, A., Shvarts, A., Tugolukov, E., Smyshlyaev, A., Verbovetskii, Nesiolovskii, E. Petrova N. (2009) A Coal-Fired Boiler for a New-Generation Power Unit for Ultrasupercritical Steam Conditions, *Thermal Engineering*, 56 (6), pp. 447-455.

Valente, H. e Torres, P. (2003) *Centrais Termoeléctricas, Parte I, Políticas e Gestão de Energia*. Instituto Superior Técnico, Lisboa, 61pp.

Wilkinson, M., Boden, J. Gilmartin, T., Ward, C., Cross, D., Allam, R., Ivens, N. (2003) CO₂ Capture from oil refinery process heaters through oxyfuel combustion, *Greenhouse gas control technologies*, 1, 13pp.

Wilson, E., Johnson, T., Keith, D. (2003) Regulating the ultimate sink: managing the risks of geologic CO₂ Storage, *Environmental Science and Technology*, 37 (16), pp. 3476-3483.

Whittaker S., Perkins E. (2013) *Technical aspects of CO₂ EOR and associated carbon storage*. Global CCS Institute, 14pp.

Worley P. (2009) *Strategic Analysis of the Global Status of CCS*. Canberra: Global CCS Institute. Report 4, 222pp.

Xiaoding, X., Moulijn, J. A. (1996) Mitigation of CO₂ by chemical conversion: plausible chemical reactions and promising products, *Energy and Fuels*, 10 (2), pp. 305-325.

Zeebe, R. E., Wolf-Gladrow, D. (2001) CO₂ in Seawater Equilibrium, Kinetics, Isotopes, *Elsevier Oceanography Series*, 65, 360pp. (ISBN: 978-0-444-50946-8)

Websites:

<http://www.co2net.com>

http://www.columbusdispatch.com/live/content/science/stories/2007/11/06/sci_borehole.ART_ART_11-06-07_B4_NN8ARQL.html?print=yes&sid=101

<http://www.ieav.cta.br/enu/yuji/carvao.php>

<http://www.uop.com/objects/97%20Selexol.pdt>

<http://www.globalccsinstitute.com/>

<http://www.iea.org/topics/ccs/>

<http://www.erse.pt>

<http://corporate.vattenfall.com/>

<http://www.statoil.com/en/Pages/default.aspx>

http://sequestration.mit.edu/tools/projects/index_capture.html

<http://ptrc.ca/>

<http://www.insalahco2.com/>

<http://www.ren.pt>

<http://www.edp.pt>

<http://wikienergia.com>

<http://www.lneg.pt>

<http://portal.ieav.cta.br/>

<http://www.zeroemissionsplatform.eu/safe-storage.html/closingthe-carbon-loop-reducing-co2-emissions>

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:ZeolitesUSGOV.jpg>

<http://www.bellona.org/ccs/Tema/project>

http://sequestration.mit.edu/tools/projects/index_capture.html

http://www.co2crc.com.au/images/imagelibrary/stor_diag/storage_rocks_media.jpg

http://www.co2crc.com.au/images/imagelibrary/stor_diag/storageoptions.jpg

<http://www.zeroemissionsplatform.eu/safe-storage.html/closingthe-carbon-loop-reducing-co2-emissions>

www.zeroemissionsplatform.eu/timeline.html/zep-co2-captureand-storage-ccs

<http://www.co2captureandstorage.info/>

ghg r&d - http://www.ccs-africa.org/fileadmin/ccsafrica/user/docs/Dakar_6_9/Dakar_Gaborone_Beck_06sept07.pdf

<http://www.dti.gov.ph/splash.php>

<http://sweetcrudereports.com/2011/08/16/nigeria-introduces-gas-transportation-network-code/>

http://www.princeton.edu/~hotinski/Resources/library_remote.html

www.tejoenergia.com