

**Gisela Marta Teixeira de Sousa Oliveira**

**Roteiro Tecnológico (*roadmap*) da Captação,  
Utilização e Armazenamento de Dióxido de  
Carbono (*CCUS*) em Portugal**

**Universidade Fernando Pessoa  
Programa de Doutoramento em Ciências da Terra**

**Porto, 2016**



**Gisela Marta Teixeira de Sousa Oliveira**

**Roteiro Tecnológico (*roadmap*) da Captação,  
Utilização e Armazenamento de Dióxido de  
Carbono (*CCUS*) em Portugal**

**Tese apresentada à Universidade Fernando Pessoa como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências da Terra**

**Orientador: Professor Doutor Manuel João Lemos de Sousa  
Coorientadora: Cristina Fernanda Alves Rodrigues  
Coorientadora: Maria Alzira Pimenta Dinis**

**Universidade Fernando Pessoa  
Programa de Doutoramento em Ciências da Terra**

**Porto, 2016**

© 2016

Gisela Marta Teixeira de Sousa Oliveira

“TODOS OS DIREITOS RESERVADOS”

A informação apresentada neste trabalho foi recolhida de bases de dados, de relatórios, de artigos científicos e de outro tipo de fontes bibliográficas e documentos que se encontram disponíveis ao público em geral.

**Gisela Marta Teixeira de Sousa Oliveira**

**Roteiro Tecnológico (*roadmap*) da Captação,  
Utilização e Armazenamento de Dióxido de  
Carbono (*CCUS*) em Portugal**

Tese original apresentada à Universidade Fernando Pessoa como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências da Terra com a Especialidade em Georriscos, Emissões Gasosas e Sequestração Geológica de CO<sub>2</sub>, e desenvolvida sob a orientação do Professor Doutor Manuel João Lemos de Sousa.

O trabalho de investigação foi realizado na Unidade de Investigação UFP em Energia, Ambiente e Saúde (FP-ENAS), reconhecida e financiada pela FCT com a referência UID/Multi/04546/2013.



---

## Roteiro Tecnológico da Captação, Utilização e Armazenamento de Dióxido de Carbono (CCUS) em Portugal

### RESUMO

O objetivo primordial deste trabalho foi estabelecer um roteiro tecnológico para aplicação das tecnologias de “Captação, Utilização e Sequestração de Carbono - CCUS” em Portugal. Para o efeito procedeu-se à identificação da origem das maiores fontes emissoras estacionárias industriais de CO<sub>2</sub>, adotando como critério o valor mínimo de 1×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano e limitado apenas ao território continental. Com base na informação recolhida e referente aos dados oficiais mais recentes (ano de 2013), estimou-se que o volume de emissões industriais de CO<sub>2</sub> possível de captar em Portugal, corresponde a cerca de 47 % do valor global das emissões industriais, sendo oriundo de três setores de atividade industrial: produção de cimento, de pasta de papel e centrais termoelétricas a carvão. A maioria das grandes fontes emissoras industriais localiza-se no litoral do país, concentrando-se entre Aveiro e Sines.

Pelas condicionantes geográficas do país e, sobretudo pela vantagem de já existir uma rede de gasodutos para o transporte de gás natural, com as respetivas infraestruturas de apoio associadas, admitiu-se que o cenário mais favorável para o transporte do CO<sub>2</sub> captado será a criação de um sistema de transporte por gasoduto específico para o CO<sub>2</sub>.

Como critério de compatibilização da proximidade das fontes emissoras de CO<sub>2</sub> com potenciais locais para o armazenamento geológico das correntes captadas, adotou-se a distância máxima de 100 km, considerada adequada perante a dimensão do território nacional e as características do tecido industrial nacional.

Efetou-se a revisão das tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> disponíveis, quer comercialmente, quer em níveis avançados de demonstração e procedeu-se à análise exploratória da adequação desses diferentes métodos de captação a cada um dos setores de atividade industrial previamente identificados com emissões de CO<sub>2</sub>

suscetíveis de serem captadas. Na perspetiva da melhor integração dos processos, esta análise preliminar tomou em consideração as características das misturas gasosas, assim como o contexto industrial correspondente e o processo produtivo que lhe dá origem.

As possibilidades de utilização industrial do CO<sub>2</sub> sujeito à captação no país foram tratadas neste trabalho de forma genérica dado que a identificação de oportunidades reais para a utilização de correntes de CO<sub>2</sub> captadas exige uma análise de compatibilização das necessidades efetivas de utilização de CO<sub>2</sub> por parte de potenciais utilizadores industriais que carece da caracterização prévia das propriedades dessas correntes. Este é um tipo de análise muito específico que pressupõe o interesse mútuo de diferentes intervenientes: agentes emissores de CO<sub>2</sub>, operadores de transporte e, principalmente, potenciais utilizadores de CO<sub>2</sub> como: matéria-prima para a síntese de compostos, solvente de extração supercrítica na indústria alimentar ou farmacêutica, agente corretor de pH em tratamento de efluentes, biofixação por fotossíntese, ou outra das aplicações possíveis identificadas para o CO<sub>2</sub> captado.

A última etapa deste estudo consistiu na avaliação das possibilidades de armazenamento geológico do CO<sub>2</sub> captado e envolveu a identificação, nas bacias sedimentares nacionais, de formações geológicas com características reconhecidas como sendo boas indicações para o armazenamento de CO<sub>2</sub> de forma permanente e em segurança. Seguiu-se a metodologia preconizada por organizações internacionais aplicando à situação nacional, critérios de seleção e de segurança que se encontram reconhecidamente definidos. A adequação para o armazenamento de CO<sub>2</sub> das formações geológicas pré-selecionadas terá que ser comprovada por estudos adicionais que complementem os dados já existentes sobre as características geológicas destas formações e, mais importante ainda, por testes laboratoriais e ensaios de injeção de CO<sub>2</sub> que possam fornecer informação concreta para estimar a capacidade de sequestração e de retenção de CO<sub>2</sub> nestas formações e estabelecer os modelos geológicos armazenamento que permitam identificar e estimar, de forma concreta e objetiva, os riscos associados à injeção e armazenamento de CO<sub>2</sub>.

---

## The Technology roadmap for Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS) in Portugal

### ABSTRACT

The main objective of this thesis was to establish the Portuguese technological roadmap for Carbon Capture, Utilization and Storage – CCUS. For this purpose, the industrial stationary emission sources of CO<sub>2</sub> in the mainland were screened using a minimum threshold of  $1 \times 10^5$  ton CO<sub>2</sub>/year and the latest official data from 2013. Based on this information, three industrial activity sectors were identified: clinker and cement production; pulp and paper production and coal power stations, representing a total of 47 % of the global industrial CO<sub>2</sub> emissions of the country. The great majority of the identified industrial units are situated on the coastal line of the mainland, between Aveiro and Sines.

Considering the Portuguese territorial dimensions, the advantage of the already existing natural gas pipeline system and its related supporting infrastructures, the most adequate mean of transportation for the captured CO<sub>2</sub> is, suggestingly, also pipelines, specifically built for CO<sub>2</sub> flow.

A maximal distance of 100 km, was adopted for the source-to-sink match criterion, considering the country territorial dimension and also the characteristics of the national industry.

Different CO<sub>2</sub> separation technologies were reviewed, both commercially available or at advanced demonstration stages. A preliminary basic analysis of the adequacy of the available CO<sub>2</sub> separation technologies for each industrial activity sector, previously identified as suitable for CO<sub>2</sub> capture, was performed. This exploratory analysis took into consideration, among other factors, the CO<sub>2</sub> source type, the industrial origin of the CO<sub>2</sub> source and its characteristics, pursuing the objective of achieving the best integration of the capture technology and the industrial processes.

---

The usage of captured CO<sub>2</sub> offers the possibility of capture costs abatement, however, the identification of CO<sub>2</sub> utilization opportunities also demands a source-to-use match involving different stakeholders in the CCUS chain: CO<sub>2</sub> emitters, transport operators and finally the final CO<sub>2</sub> users. In the perspective of CO<sub>2</sub> utilization, specifications for CO<sub>2</sub> captured flows may vary significantly with its final destination: as a raw material for chemical synthesis processes, as a solvent for supercritical extraction in food and pharmaceutical industry, as a neutralizing agent for effluent treatment or for biofixation in photosynthetic processes.

The last stage of this study was dedicated to screening suitable geologic formation for the permanent and safe CO<sub>2</sub> storage, targeting the national sedimentary basins. This screening process followed the acknowledged international methodology that was adapted for the Portuguese intrinsic constraints. The suitability of the pre-selected geological formations has to be confirmed by further geological studies, specifically by laboratorial analysis and most importantly by CO<sub>2</sub> injection tests performed with deep samples collected at the real conditions and at proper depths, simulating the conditions in the geologic formation. Only with these further studies, analysis and injection tests will be possible to gather sufficient and reliable information on the geologic formation target as a CO<sub>2</sub> reservoir that will make possible building its model. The reservoir model is of the most importance, as it allows the identification and evaluation of specific risks associated with CO<sub>2</sub> injection and storage processes.

---

## AGRADECIMENTOS

A Professor Doutor Manuel Lemos de Sousa por me ter desafiado, obrigado a seguir este empreendimento e por ter confiado em mim. Agradeço-lhe também a sua constante disponibilidade e a sua generosidade nos ensinamentos preciosos, científicos mas não só.

Agradeço à Fundação Ensino e Cultura Fernando Pessoa pelas facilidades que me concedeu para a realização deste trabalho. O trabalho de investigação foi realizado na Unidade de Investigação UFP em Energia, Ambiente e Saúde (FP-ENAS), reconhecida e financiada pela FCT com a referência UID/Multi/04546/2013.

Agradeço aos professores do Curso de Doutoramento em Ciências da Terra: Cristina Rodrigues e Alzira Dinis coorientadoras, Nelson Barros, Ana Fonseca, Isabel Abreu, Maria João Guerreiro e Teresa Lajinha pelo seu envolvimento e dedicação.

Aos meus familiares e amigos, pelo mimo e por tornarem a minha vida muito mais fácil e melhor: José Carlos Oliveira, Humberto Oliveira, Isabel Regal Teixeira, António Archer, Sofia Basto, Teresa Lajinha, Maria Pia Ferraz, Rui Maia, Helena Porto, Helena Loureiro e Sílvia Conde.

Por último, mas não menos importante, agradeço às minhas Princesas Carolina e Clotilde, pelo apoio incondicional sempre presente e pelo tempo que me concederam. Para ambas espero ter sido um exemplo e um reflexo de dedicação, autonomia e compromisso com a concretização deste trabalho.



---

## Índice Geral

Resumo .....	vii
Abstract .....	ix
Agradecimentos.....	xi
Introdução .....	1
Âmbito e objetivos do trabalho.....	3
1. Dióxido de Carbono .....	6
2. Processos de combustão e gases com efeito de estufa .....	12
3. O problema das emissões de CO <sub>2</sub> .....	17
4. Estratégia geral de combate às alterações globais: soluções para a redução das emissões de GEE .....	25
CCUS – Captação, Utilização e Armazenamento de Dióxido de Carbono.....	33
5. Transporte de CO <sub>2</sub> .....	40
6. Utilização de CO <sub>2</sub> .....	46
6.1. Utilização Industrial .....	46
6.2. Utilização de CO <sub>2</sub> para a Recuperação Avançada de Hidrocarbonetos .....	52
7. Unidades CCUS em diversos setores de atividade industrial .....	55
Captação de CO <sub>2</sub> .....	73
8. Estratégias de captação de CO <sub>2</sub> em processos industriais .....	80
8.1. Captação do CO <sub>2</sub> “após combustão” .....	84
8.2. Captação do CO <sub>2</sub> “pré-combustão” ou “separação industrial” .....	93
8.3. Oxicombustão.....	111
8.4. Combustão e Gasificação em ciclos de reação – regeneração química (Chemical Looping) .....	121

---

Tecnologias para separação de CO <sub>2</sub> em misturas gasosas.....	129
9. Separação de CO <sub>2</sub> por absorção .....	134
9.1. Absorção física .....	140
9.2. Absorção química .....	145
10. Separação de CO <sub>2</sub> por adsorção .....	170
11. Separação de CO <sub>2</sub> por membranas .....	180
12. Separação criogénica.....	195
13. Ciclo de carbonatação - calcinação .....	198
14. Sistemas híbridos.....	202
14.1. Contactores de membranas .....	202
14.2. Utilização de membranas para a captação de oxigénio para a oxidação.....	203
14.2. Separação criogénica com membranas.....	204
14.3. Outras tecnologias emergentes .....	204
Potencial de aplicação das tecnologias de captação de CO <sub>2</sub> em Portugal.....	207
15. Caracterização das fontes emissoras de GEE dos setores industriais nacionais identificados com potencial de captação de CO <sub>2</sub> .....	213
16. Estratégia para adoção das tecnologias de captação de CO <sub>2</sub> em grandes fontes antropogénicas estacionárias em Portugal .....	233
16.1. Centrais Termoelétricas.....	236
16.2. Produção de Clínquer e de Cimento.....	245
16.3. Produção de Pasta e de Papel .....	253
17. Transporte e Utilização do CO <sub>2</sub> Captado - opções para Portugal.....	262
17.1. Opções para o transporte de CO <sub>2</sub> em Portugal.....	262
17.2. Potencial de utilização industrial do CO <sub>2</sub> captado em Portugal.....	266
Sequestro Geológico de CO <sub>2</sub> .....	267

---

18. Metodologia de seleção de reservatórios para armazenamento geológico de CO <sub>2</sub>	275
19. Formações geológicas com potencial de reservatório de CO <sub>2</sub>	281
19.1. Mecanismos de sequestração geológica de CO <sub>2</sub>	297
19.2. Critérios de seleção de formações geológicas para armazenamento de CO <sub>2</sub>	303
19.3. Armazenamento de CO <sub>2</sub> em aquíferos salinos	313
19.4. Armazenamento de CO <sub>2</sub> em camadas de carvão	315
19.5. Armazenamento de CO <sub>2</sub> em <i>shales</i>	318
20. Avaliação do Risco de Armazenamento Geológico de CO <sub>2</sub>	323
Potencial de Armazenamento Geológico de CO <sub>2</sub> em Portugal	349
21. Bacias sedimentares	355
22. Formações geológicas com potencial de reservatório	365
22.1. Aquíferos salinos profundos	366
22.2. Formações geológicas com matéria orgânica	375
Conclusões	387
23. Importância das tecnologias CCUS na mitigação das emissões de CO <sub>2</sub>	396
24. Potencial de captação, transporte e utilização de CO <sub>2</sub> em Portugal	399
25. Possibilidades de sequestração geológica de CO <sub>2</sub> em Portugal	417
26. Desenvolvimento futuro na perspetiva da aplicação das tecnologias CCUS em Portugal	422
Referências	427

## Índice de Figuras

Figura 1. - Ciclo do CO <sub>2</sub> na Terra.....	6
Figura 2. - Diagrama de fases do dióxido de carbono (esquemático). .....	11
Figura 3 – Emissões de CO <sub>2</sub> globais resultantes da combustão de substâncias fósseis. ....	18
Figura 4. – Contribuição de diferentes estratégias para a mitigação das emissões de GEE, segundo estudo da Agência Internacional de Energia.....	28
Figura 5. – Encadeamento de processos tecnológicos CCUS: Captação, Transporte e Utilização ou Armazenamento geológico. ....	35
Figura 6. – Conceito de captação após a combustão .....	85
Figura 7. – Conceito de captação pré-combustão aplicado à gasificação de carvão .....	99
Figura 8. – Esquema de uma unidade de separação de componentes do ar atmosférico (ASU).....	112
Figura 9. - Conceito de oxidação .....	115
Figura 10. - Conceito de CLC - “ <i>Chemical Looping Combustion</i> ” .....	123
Figura 11. – Conceito de processo de captação de CO <sub>2</sub> por absorção. ....	135
Figura 12. – Esquema processual de um sistema de adsorção de CO <sub>2</sub> em leito fixo .....	173
Figura 13. – Conceito de separação de CO <sub>2</sub> utilizando uma membrana seletiva ao CO <sub>2</sub> .....	181
Figura 14. - Esquema processual do processo de carbonatação-calinação para captação de CO <sub>2</sub> . .....	199
Figura 15. – Esquema de funcionamento de um contactor de membranas .....	203
Figura 16. - Origem das emissões de GEE produzidas em Portugal em 2013 .....	214
Figura 17. – Localização das principais grandes fontes estacionárias emissoras de CO <sub>2</sub> em Portugal.....	230
Figura 18. – Classificação das fontes emissoras de CO <sub>2</sub> segundo as características mais relevantes para a tomada de decisão sobre as tecnologias de captação potencialmente mais adequadas. ....	234
Figura 19 – Balanço de massa relativo à produção de 1kg de cimento pelo processo de via seca.....	247
Figura 20. - Esquema processual do método Kraft para produção de pasta de papel. Imagem reproduzida de (Mehdipoor 2011). ....	255
Figura 21. – Rede de gasodutos de gás natural em Portugal .....	263
Figura 22. – Etapas principais do ciclo de vida de uma instalação de armazenamento geológico de CO <sub>2</sub> . ....	273
Figura 23. – Metodologia para a seleção de locais potenciais para sequestração geológica de CO <sub>2</sub> .....	279
Figura 24. – Categorias de formações geológicas com reconhecido potencial de reservatório para a sequestração geológica de CO <sub>2</sub> . ....	284
Figura 25. – Bacias sedimentares de Portugal.....	355
Figura 26. – Setores da Bacia Lusitânica com detalhe de sondagens efetuadas na zona central e sul da bacia .....	357
Figura 27. – Comparação do registo estratigráfico (resumido) das bacias Lusitânica e do Porto.....	358
Figura 28. – Mapa de risco sísmico em Portugal continental com indicação da escala de Mercalli modificada para a probabilidade de 5 % de ocorrência em 975 anos .....	360

---

Figura 29. – Seção estratigráfica da Bacia Lusitânica .....	367
Figura 30. – Localização de algumas das sondagens de perfuração efetuadas na Bacia Lusitânica .....	368

## Índice de Quadros

Quadro 1. - Riscos para a saúde humana decorrentes da exposição a concentrações elevadas de CO <sub>2</sub> ...	10
Quadro 2. - Concentrações médias globais dos principais GEE na atmosfera e de parâmetros correspondentes ao seu efeito de estufa, segundo dados de CDIAC - Carbon Dioxide Information Analysis Center (Blasing 2015) e do IPCC (Myhre et al. 2013).....	16
Quadro 3. - Condições de transporte em alguns dos gasodutos atualmente existentes a operar com CO <sub>2</sub> de origem natural e antropogénica.....	44
Quadro 4. - Unidades industriais com projetos CCUS atualmente em funcionamento. Setor de atividade: processamento de gás natural (pré-combustão) correspondente à separação de misturas do tipo CO <sub>2</sub> – CH <sub>4</sub> .....	58
Quadro 5. - Unidades industriais com projetos CCUS atualmente em funcionamento. Setor de atividade: produção de electricidade. Separação de misturas CO <sub>2</sub> –N <sub>2</sub> (após-combustão) e de misturas CO <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> resultantes de processos de gasificação considerados pré-combustão.....	60
Quadro 6. - Unidades industriais com projetos CCUS atualmente em funcionamento. Setor de atividade: outras indústrias químicas.....	62
Quadro 7. - Síntese das condições de aplicação dos métodos de captação de CO <sub>2</sub> usados nas unidades industriais listadas nos Quadros 4 a 6. Valores de CO <sub>2</sub> percentagem em volume.....	71
Quadro 8. - Concentração média molar de dióxido de carbono em misturas gasosas provenientes de diferentes fontes industriais.....	79
Quadro 9. - Composição média (expressa em % de molar de gás) do efluente gasoso resultante de centrais termoelétricas por combustão convencional (carvão e gás natural), por oxidação e resultante da gasificação.....	86
Quadro 10. - Projetos CCUS de unidades industriais com captação de CO <sub>2</sub> “após-combustão” .....	89
Quadro 11. - Projetos de unidades de captação de CO <sub>2</sub> em modo “pré-combustão” ou separação industrial.....	105
Quadro 12. - Projetos de unidades de oxidação com captação de CO <sub>2</sub> .....	119
Quadro 13. - Processos de conversão energética de carvão usando ciclos de oxidação – redução .....	128
Quadro 14. - Processos de captação de CO <sub>2</sub> : mecanismos de transferência de massa e etapas limitantes .....	133
Quadro 15. - Sistemas de separação, por absorção física com absorventes orgânicos, comercialmente disponíveis para a captação de CO <sub>2</sub> .....	142
Quadro 16. - Sistemas de separação por absorção química com aminas para a captação de CO <sub>2</sub> .....	151
Quadro 17. - Sistemas de captação de CO <sub>2</sub> por absorção com reação química com amoníaco .....	159
Quadro 18. - Sistemas de captação de CO <sub>2</sub> por absorção com reação química usando soluções de carbonato de potássio ou de sódio .....	162
Quadro 19. - Características dos materiais adsorventes mais utilizados .....	177
Quadro 20. - Sistemas de membranas atualmente comercialmente disponíveis e em fase de desenvolvimento tecnológico .....	190
Quadro 21. - Emissões agregadas de CO <sub>2</sub> das unidades industriais, no ano de 2013 .....	219

---

Quadro 22. – Dados específicos do consumo de energia e de emissões de CO <sub>2</sub> verificados em grandes fontes emissoras nacionais.....	221
Quadro 23. - Identificação das fontes antropogénicas emissoras de CO <sub>2</sub> com volume anual de emissões diretas superior a 1×10 <sup>5</sup> ton CO <sub>2</sub> , existentes em território continental.....	224
Quadro 24. - Condições de teste do sistema de membranas NanoGLOWA .....	241
Quadro 25. – Composição média do efluente gasoso resultante da produção de cimento .....	249
Quadro 26. – Tecnologias testadas em unidades cimenteiras no âmbito do projeto conjunto entre o consórcio empresarial Norcem AS e HeideilbergCement Group e a ECRA .....	251
Quadro 27. – Critérios de triagem para a seleção de locais de armazenamento geológico de CO <sub>2</sub> em aquíferos salinos e em carvão .....	311
Quadro 28. - Critérios de triagem para a seleção de locais de armazenamento geológico de CO <sub>2</sub> em <i>shales</i> .....	312
Quadro 29. – Riscos associados à sequestração geológica de CO <sub>2</sub> segundo a metodologia FEP .....	336
Quadro 30. – Parâmetros de monitorização essenciais numa instalação de injeção de CO <sub>2</sub> .....	344
Quadro 31. – Resumo comparativo das vantagens de formações geológicas analisadas sob a perspetiva da sequestração geológica de CO <sub>2</sub> . .....	345
Quadro 32. – Identificação dos poços onde o Grupo de Torres Vedras ocorre a profundidades adequadas .....	373
Quadro 33. - Aquíferos salinos estudados em território nacional. ....	373
Quadro 34. – Formações geológicas com teores de matéria orgânica significativos.....	383

---

## Lista de abreviaturas e símbolos

APA - Agência Portuguesa do Ambiente

AR5 - Fifth Assessment Report (5º Relatório de Avaliação do IPCC)

ASU – Air Separation Unit (unidade de separação dos componentes do ar)

BAT – Best Available Technology (o mesmo que MTD – Melhor Tecnologia Disponível)

BAU - Business As Usual (cenário correspondente à situação atual, ou seja, sem sofrer alterações face às condições conhecidas)

CAC - Captação e Armazenamento de Carbono, o mesmo que CCS

CCS – Carbon Capture and Storage, o mesmo que CAC

CCUS - Carbon Capture, Utilization and Storage (Captação, Utilização e Armazenamento de Carbono)

CELE – Comércio Europeu de Licenças de Emissão, o mesmo que ETS

CEPI - The Confederation of European Paper Industries

CH<sub>4</sub> – metano: GEE e substância combustível, constituinte principal do gás natural

CLC – Chemical Looping Combustion (sistema de combustão com ciclos de regeneração química por reações de oxidação – redução utilizando partículas metálicas transportadoras de oxigénio)

CO - Monóxido de carbono

CO<sub>2</sub> - dióxido de carbono (GEE)

COP – Conference of the Parties (Conferência das Partes - UNFCCC)

COT – Carbono Orgânico Total (o mesmo que TOC) parâmetro determinado por análise química que é usado para traduzir o teor em matéria orgânica de um material (rocha, efluente, alimento, etc.)

COV – Composto Orgânico Volátil (o mesmo que VOC), substâncias orgânicas voláteis (que vaporizam com facilidade à pressão atmosférica) como por exemplo alguns aldeídos, cetonas ou hidrocarbonetos de cadeia molecular curta

CQNUAC - Convenção Quadro das Nações Unidas sobre as Alterações Climáticas

CTL – Coal To Liquids (tecnologias de transformação do carvão em combustíveis líquidos)

DGEG – Direção Geral de Energia e Geologia

EASAC - European Academies Science Advisory Council (Conselho Consultivo da Associação das Academias de Ciências Europeias)

ECRA - European Cement Research Academy

EGR – Enhanced Gas Recovery, EOR – Enhanced Oil Recovery (Recuperação avançada de hidrocarbonetos líquidos – EOR e gasosos – EGR)

---

ETS – Emission Trading System, o mesmo que CELE - Comércio de Licenças de Emissões de GEE (Protocolo de Kyoto)

GEE - Gases com Efeito de Estufa, o mesmo que GHG

GHG – GreenHouse Gases, o mesmo que GEE

IEA – International Energy Agency (Agência Internacional de Energia: )

IGCC – Integrated Gasification Combined Cycle (gasificação integrada em ciclo combinado)

IMF - International Monetary Fund, o mesmo que FMI - Fundo Monetário Internacional

IPCC – International Panel on Climate Change (Painel Internacional para as Alterações Climáticas)

ISO – International Organization for Standardization

H<sub>2</sub> – Hidrogénio, gás presente na atmosfera em concentrações muito reduzidas e que é utilizado como combustível e matéria-prima em diversos processos tecnológicos

H<sub>2</sub>S – Sulfureto de hidrogénio, gás de comportamento ácido que ocorre naturalmente no gás natural

LULUCF - Land Use, Land Use Change and Forestry (Uso do solo, Alteração do uso do solo e Florestas: designação de atividade definida pelo IPCC para a quantificação e inventariação das emissões de GEE)

MTD – Melhor Tecnologia Disponível (o mesmo que BAT)

NIR – National Inventory Report (relatório anual dos inventários nacionais das emissões de GEE)

N<sub>2</sub>O - óxido nitroso ou protóxido de azoto (GEE)

NO<sub>x</sub> – designação genérica para óxidos de azoto: NO e NO<sub>2</sub>

PCC – Pulverised Coal Combustion (combustão de carvão pulverizado)

PNAEE – Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética

PNAER – Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis

PSA – Pressure Swing Adsorption (método de separação por adsorção com recuperação do adsorvente com variação da pressão do sistema)

REN – Rede Energética Nacional

SO<sub>x</sub> – designação genérica para óxidos de enxofre como por exemplo: SO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>

SGR – Sulphur Gas Reduction – processo de dessulfuração ou seja de remoção de enxofre por absorção química

Syngas - synthesis gas, o mesmo que gás de síntese (resultante da gasificação), mistura composta por hidrogénio e monóxido de carbono

TEP – Toneladas Equivalentes de Petróleo, o mesmo que TOE – Tons of Oil Equivalent

TOC – Total Organic Carbon (o mesmo que COT)

TRL – Technology Readiness Level (nível de maturidade tecnológica de um método ou processo tecnológico definido segundo critérios estabelecidos pela agência espacial americana NASA - National Aeronautics and Space Administration)

TSA – Temperature Swing Adsorption (método de separação por adsorção com recuperação do adsorvente com variação da temperatura do sistema)

UE – União Europeia

UNECE - United Nations Economic Commission for Europe (Programa das Nações Unidas para o Ambiente)

UNEP - United Nations Environment Programme (Programa das Nações Unidas para o Ambiente)

UNFCCC - United Nations Framework Convention on Climate Change (Convenção Quadro das Nações Unidas para as Alterações Climáticas – CQNUAC)

UNIDO - United Nations Industrial Development Organization (Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial)

VOC – Volatil Organic Compound (o mesmo que COV)

VPSA – Vacuum Pressure Swing Adsorption (método de separação por adsorção com recuperação do adsorvente com sujeição do sistema a variações de pressão muito reduzidas “vácuo”)

WGSR - Water-Gas Shift Reaction (reação de conversão do gás pela água ou reação de gás-água). Contextualiza-se nos processos de gasificação de combustíveis ou da “reformação do metano”.

# INTRODUÇÃO



## Âmbito e objetivos do trabalho

A presente dissertação teve como objetivo principal desenhar um roteiro tecnológico para avaliar a viabilidade de aplicação das tecnologias de captação, transporte, utilização e armazenamento de dióxido de carbono (Tecnologias CCUS) em Portugal. A necessidade de criar este roteiro justifica-se pelos compromissos políticos assumidos por Portugal, no contexto da União Europeia (European Commission 2011a; 2014c) e das Nações Unidas (United Nations 1992; 2015), relativos às metas de redução das emissões de gases com efeito de estufa (GEE). No estado atual do conhecimento científico e tecnológico, as tecnologias CCUS constituem uma forma direta, imediata e eficaz de redução das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), evitando a sua emissão para a atmosfera sem obrigar a uma mudança paradigmática transversal a diversos sistemas industriais, nomeadamente aos setores eletroprodutor ou cimenteiro. Por essa razão, as tecnologias CCUS são encaradas como tecnologias de transição, capazes de efetivamente reduzir as emissões de GEE, especificamente de dióxido de carbono, oriundas de grandes fontes estacionárias (International Energy Agency (IEA) 2015). Contudo, as tecnologias CCUS apresentam também limitações, quer na esfera da amplitude da sua aplicabilidade tecnológica, quer temporal, com a possibilidade de se demonstrarem, no futuro, desadequadas a um paradigma de industrialização, serviços e consumo que seja sustentado exclusivamente em fontes de energia renovável e suportado por processos produtivos e transformadores de energia de elevada eficiência. Mas, enquanto a mudança para este novo modelo de transformação e utilização de energia segue a um ritmo modesto, insuficiente para balancear os efeitos do desenvolvimento exponencial da industrialização global e do consumo, algo exacerbado, concomitante com o aumento populacional do planeta, as tecnologias CCUS, oferecem uma possibilidade imediata e clara de redução real das emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera (International Energy Agency (IEA) e Clean Energy Ministerial (CEM) 2015).

---

Entretanto, durante o tempo que decorreu desde o início da presente tese e a sua conclusão, foi publicado um trabalho multidisciplinar intitulado “Captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> em Portugal - Uma ponte para uma economia de baixo carbono”, no âmbito do projeto internacional CCS-PT (Seixas et al. 2015). Este trabalho mostra-se de extrema importância para os decisores políticos e outros intervenientes relevantes no panorama nacional, especulando sobre diferentes cenários possíveis para o modelo energético nacional e, conseqüentemente, sobre as emissões de GEE resultantes de cada cenário.

A presente dissertação não tem qualquer pretensão de natureza política nem de se sobrepor, de forma alguma, ao trabalho publicado pelo projeto CCS-PT. Esta tese é um trabalho eminentemente técnico; trata-se, sobretudo, de um guião explicativo do estado da arte das tecnologias CCUS e da possibilidade de aplicação destas tecnologias em Portugal o que, até à data, ainda não tinha sido realizado. A sua função principal é o esclarecimento, às partes interessadas nas tecnologias CCUS e, eventualmente, a outros intervenientes da comunidade nacional, do papel que estas tecnologias poderão desempenhar e no que consistem na realidade. Neste sentido, julgamos poder afirmar que a presente tese e o trabalho publicado pelo projeto internacional CCS-PT se podem considerar complementares.

A cadeia integral de processos CCUS envolve tecnologias de áreas distintas da engenharia, suportadas pelo conhecimento da geologia e de outras ciências naturais, revelando-se, por isso, numa primeira abordagem, algo complexa e, até, impenetrável. É também um objetivo primordial deste trabalho esbater esta complexidade associada às tecnologias CCUS, percorrendo todas as etapas de avaliação e de decisão que envolvem a cadeia integral de processos CCUS, sem, contudo, comprometer o rigor e a importância dos temas tratados. Para este efeito, o trabalho aqui presente está organizado, precisamente, segundo o encadeamento lógico das etapas sequenciais que constituem um ciclo integral CCUS: feita a resenha do estado da arte atual das tecnologias, na vertente da captação de CO<sub>2</sub> e na de sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, procedeu-se à caracterização da situação nacional em termos do potencial de captação de emissões de CO<sub>2</sub> de grandes fontes estacionárias, à identificação da viabilidade de transporte das emissões potencialmente captáveis e, finalmente, à avaliação das

---

possibilidades de armazenamento geológico no território nacional, envolvendo as diferentes etapas CCUS numa perspetiva global e integradora.

O enquadramento regulador estabelecido pela União Europeia (European Parliament e European Council 2009; 2010; 2011), assim como o quadro legislativo nacional (Governo de Portugal 2012; Ministério da Agricultura do Mar do Ambiente e do Ordenamento do Território 2013b), relativos às tecnologias CCUS e às consequências da sua implementação, foram tomados em consideração em todas as etapas da cadeia processual CCUS. Uma das questões sensíveis associada à CCUS é a perceção pública dos riscos que poderão resultar para a saúde e para o ambiente, sobretudo, na etapa do armazenamento geológico. Com as limitações inerentes a um trabalho desta abrangência e generalização, este tema foi também abordado com a importância que lhe é devida.

Um dos argumentos frequentemente usados, sobretudo por alguns setores de atividade industrial, para justificar a falta de empenhamento na implementação prática das tecnologias CCUS reside na desconfiança das tecnologias ou dos métodos utilizados: ou porque determinada tecnologia (por exemplo destinada à captação de CO<sub>2</sub>) é muito recente, ou, não sendo possível, pela evidência, invocar o argumento anterior, recorre-se ao refúgio noutro argumento: o de que determinada tecnologia, com décadas de utilização noutros setores industriais, não foi ainda suficientemente testada no contexto operacional CCUS e, por isso, não está comprovada. Na expectativa de atenuar a justificação com estes argumentos, incluiu-se, neste trabalho, uma compilação de informação sobre os diferentes projetos e unidades CCUS existentes ao nível mundial.

## 1. Dióxido de Carbono

O dióxido de carbono ou CO<sub>2</sub> é um constituinte natural da atmosfera terrestre. O ar atmosférico contém, em média, em percentagem volumétrica (% vol) e base seca (sem humidade): 20,9 % de oxigénio, 78,1 % de azoto, 0,9 % de argón e 0,1 % de outros gases (incluindo dióxido de carbono com 0,038 %, néon, metano, hélio, óxido nítrico, ozono), e ainda, vapor de água em quantidades muito variáveis. O ar citadino tem concentrações que são tipicamente mais elevadas do que nas áreas verdes ou litorais, variando entre 350 a 400 ppm.

Todo o dióxido de carbono existente na atmosfera, nos seres vivos e dissolvido nas massas de água do planeta provêm das rochas da crosta terrestre que constituem o maior reservatório de carbono do planeta. A exemplo da água, do azoto, do oxigénio e de outras substâncias constituintes da biosfera e da litosfera, o carbono circula de um reservatório para outro num processo cíclico natural que se designa por Ciclo do Carbono, ilustrado na Figura 1.

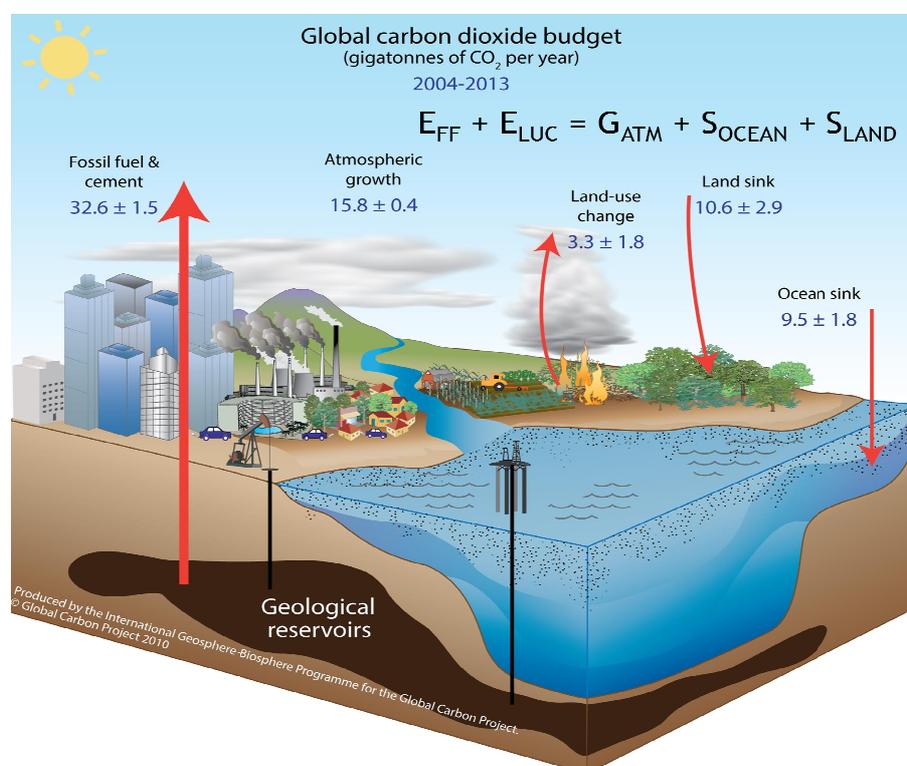


Figura 1. - Ciclo do CO<sub>2</sub> na Terra  
Imagem reproduzida de Global Carbon Budget 2014 (Quéré et al. 2015).

Este grande ciclo resulta dos diferentes processos físicos, químicos, biológicos e geológicos que envolvem a transferência do CO<sub>2</sub> entre os reservatórios e, sob o ponto de vista da velocidade e duração temporal em que acontecem, há que distinguir dois grandes ciclos de CO<sub>2</sub>:

- O ciclo biológico que envolve os processos de fotossíntese, de respiração, de decomposição natural de matéria orgânica que têm durações rápidas (dias, anos) comparáveis à esperança de vida humana, e,
- O ciclo geológico resultante dos fenómenos de erosão, transporte, sedimentação, carbonatação, litificação, afundimento, metamorfismo, subducção, fusão e regresso à superfície terrestre pelas erupções vulcânicas, géisers e outros eventos sísmicos. O ciclo geológico é um conjunto de processos muito lento que ocorre à escala geológica (não humana) ou seja, milhões ou milhares de milhões de anos.

O ciclo global do carbono encontrava-se em equilíbrio dinâmico até à cerca de 250 anos (1750 – revolução industrial) mas o aumento contínuo das emissões antropogénicas de CO<sub>2</sub> veio perturbar o ciclo global do carbono de forma, até ao momento irreversível, resultando na acumulação de cerca de  $32,6 \times 10^9$  ton CO<sub>2</sub> (correspondente à parcela  $G_{ATM}$  na Figura 1) na atmosfera durante o período de tempo entre 2004 e 2013. Os mecanismos naturais não têm capacidade de reverter a acumulação progressiva de CO<sub>2</sub> na atmosfera dado que a ação antropogénica (parcela  $E_{FF}$  na Figura 1) tem uma velocidade de acumulação muito mais célere do que os processos naturais de sumidouro nos oceanos (parcela  $S_{OCEAN}$  na Figura 1) e em terra (parcela  $S_{LAND}$  na Figura 1).

Compreender a dimensão do ciclo natural do carbono quer à escala de tempo, quer de espaço e de massa, é verdadeiramente importante para compreender com base científica, a importância do problema das emissões antropogénicas de CO<sub>2</sub> para a atmosfera.

Os seres fotossintéticos tem a capacidade de absorver o CO<sub>2</sub> existente na atmosfera ou dissolvido nas massas de água convertendo-o, por ação da energia solar nas reações

---

de fotossíntese, em hidratos de carbono que servem de alimento a outros seres vivos propagando-se através da cadeia alimentar. Os seres vivos que utilizam os organismos fotossintéticos como alimento obtêm energia processando, por processos oxidativos (respiração e outros processos metabólicos), os hidratos de carbono sintetizados pelos organismos fotossintéticos. Nestes processos oxidativos forma-se de novo CO<sub>2</sub> que é libertado para a atmosfera, fechando o ciclo biológico do carbono no planeta. Neste ciclo biológico do carbono estima-se que circulem anualmente cerca de 10<sup>14</sup> kg (100 Tkg) e que cerca de 0,1 % desta massa de carbono seja sedimentada nos solos, sob a forma de matéria orgânica, passando a integrar os processos de formação das rochas (Rothman 2015). Cada etapa deste ciclo biológico contém reservatórios naturais de CO<sub>2</sub>: as massas de água, o solo, o ar e os seres vivos incluindo sobretudo, a vegetação terrestre. O tempo médio de residência do carbono nestes reservatórios varia com os processos reativos naturais: nos seres fotossintéticos e no solo, o tempo médio de residência corresponde a alguns anos; nos oceanos, a permanência poderá ser de alguns séculos; mas, nas rochas o tempo médio de permanência do carbono é de vários milhões de anos (Berner e Kothavala 2001; Gislason et al. 2014). Nas rochas sedimentares o carbono está presente principalmente sob a forma de minerais de cálcio e de magnésio (como a calcite e a dolomite) e também sob a forma de matéria orgânica dispersa ou concentrada e que ocorre em diferentes estados: hidrocarbonetos gasosos, líquidos e sólidos e ainda carvão.

Os processos e os eventos geológicos naturais (geodinâmica, tectónica) contribuem para levar o carbono integrado nas rochas à superfície terrestre onde é novamente oxidado a CO<sub>2</sub>, quer pelas reações químicas associadas à ação natural dos agentes de erosão, quer pela ação humana. Naturalmente, o ciclo geológico do carbono nas rochas é extremamente lento (milhões de anos). Contudo, as atividades de exploração dos recursos naturais, sobretudo o consumo de matérias-primas fósseis, que tem sido contínuo nos últimos cem anos, destabilizou o ciclo natural, fazendo com que a massa de carbono, sob a forma de matéria orgânica fóssil, que é oxidada em CO<sub>2</sub> e libertada para a atmosfera ultrapasse largamente a quantidade que é naturalmente introduzida nas rochas pelos processos de sedimentação neste mesmo período de tempo (cerca de uma centena de anos).

---

O CO<sub>2</sub> é um gás produzido pela atividade metabólica de vários seres vivos, incluindo a espécie humana, que o produz pela respiração, sendo expelido pela expiração com a concentração de cerca de 4 % (cerca de 40000 ppm) a ritmo que é variável com a taxa de respiração mas que, normalmente, corresponde a cerca de 12 expirações por minuto. Considerando a taxa respiratória média de uma pessoa saudável, de cerca de 12 exalações /minuto, as emissões globais resultantes da respiração humana são estimadas em cerca de  $2,63 \times 10^9$  ton CO<sub>2</sub> /ano (Abas e Khan 2014). A acumulação de CO<sub>2</sub> resultante da respiração humana, num quarto em que a porta permaneceu fechada durante o período de descanso noturno, poderá atingir concentrações de CO<sub>2</sub> de 1500 a 2000 ppm. Apesar de ser uma substância essencial à vida, acima de determinadas concentrações, o CO<sub>2</sub> é prejudicial ao ambiente e também ao ser humano, que corre o risco de asfixia em ambientes com concentrações muito elevadas.

Como o CO<sub>2</sub> é mais denso que o ar tende a acumular-se ao nível do solo e a concentrar-se em espaços fechados, não ventilados. Em ambientes de trabalho de dimensões muito reduzidas, pouco ventilados ou que operem com CO<sub>2</sub> é necessário instalar equipamentos de medida da concentração de CO<sub>2</sub>, que possuam indicadores visuais da concentração e alarmes visuais e sonoros para os limites de exposição. É ainda necessário manter registos da ocupação do espaço pelos trabalhadores.

Uma vez que a presença de CO<sub>2</sub> é comum em muitos processos industriais e de produção agrícola, existem normas europeias referentes aos limites máximos de exposição ao CO<sub>2</sub>: 9 g CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de ar (ou cerca de 5000 ppm) para valores médios de concentração na situação de 8 horas em ambiente de trabalho, limite correspondente ao parâmetro TWA - *Time Weighted Average* (Health and Safety Executive (HSE) 2013).

No Quadro 1 encontram-se as condições limites de exposição ao CO<sub>2</sub> e os possíveis efeitos adversos para a saúde humana.

**Quadro 1. - Riscos para a saúde humana decorrentes da exposição a concentrações elevadas de CO<sub>2</sub> (DNV - Det Norske Veritas 2010a; The Energy Institute 2010a)**

Concentração de CO <sub>2</sub> no ar % (v/v)	Tempo limite de exposição	Designação formal do limite	Efeitos adversos para a saúde humana
0,5 % (5000 ppm)	8 horas	TLV - <i>Threshold Limit Value</i>	Limites de risco aceitáveis para exposição por ocupação profissional
0,5 %	8 horas	TWA - <i>Time Weighted Average</i>	
2,0 %	Várias horas	n.a.	Cefaleias, aumento da taxa de respiração, sonolência
3,0 % (30 000 ppm)	15 minutos	STEL - <i>Short-Term Exposure Limit</i>	n.a.
3,0 %	15 minutos	ACC - <i>Acceptable Concentration Ceiling</i>	n.a.
3,0 %	1 hora	n.a.	Dispneia, cefaleias, sonolência, confusão, apatia
5,0 % (50 000 ppm)	5 minutos	IDLH - <i>Imminent Danger to Life and Health</i>	n.a.
6 %	16 minutos	n.a.	Dispneia, alterações de visão e de audição, tremores, narcose, apatia
7 % - 10 %	1 a 5 minutos	n.a.	Cefaleias, aumento do ritmo cardíaco, suores, inconsciência
10 % - 15 %	1 a 5 minutos	n.a.	Tonturas, confusão, convulsões, inconsciência
17 % - 30 %	1 minuto	n.a.	Desmaio, inconsciência, convulsões, coma, morte

O CO<sub>2</sub> existe em quatro estados físicos: gasoso, sólido, líquido e supercrítico e é um gás sem odor, sem cor, não-comburente, nem inflamável. Como todas as substâncias gasosas, o volume ocupado por determinada quantidade de gás depende do seu estado físico. As propriedades físicas do CO<sub>2</sub> são função das condições da pressão e da temperatura a que o gás se encontra sujeito. Nas condições de pressão e temperatura normais (PTN - corresponde à temperatura de 273,15 K (ou 0°C) e à pressão de  $1 \times 10^5$  Pa) o CO<sub>2</sub> ocorre naturalmente no estado gasoso e não existe no estado líquido uma vez que o seu ponto triplo se situa a -56,6°C e a 5,13 atm. O ponto crítico do CO<sub>2</sub> corresponde à temperatura de 31,1°C e a 72,8 atm. Neste ponto crítico o CO<sub>2</sub> poderá coexistir em três estados distintos: gasoso, líquido e supercrítico. Nas circunstâncias em que a conjunção dos valores de temperatura e de pressão são superiores à do ponto crítico, o CO<sub>2</sub> encontra-se no estado supercrítico, uma fase densa com viscosidade semelhante à fase gasosa e massa volúmica como a fase líquida. O

diagrama de fases do dióxido de carbono encontra-se esquematizado na Figura 2. O diagrama não se encontra desenhado à escala e é apenas ilustrativo.

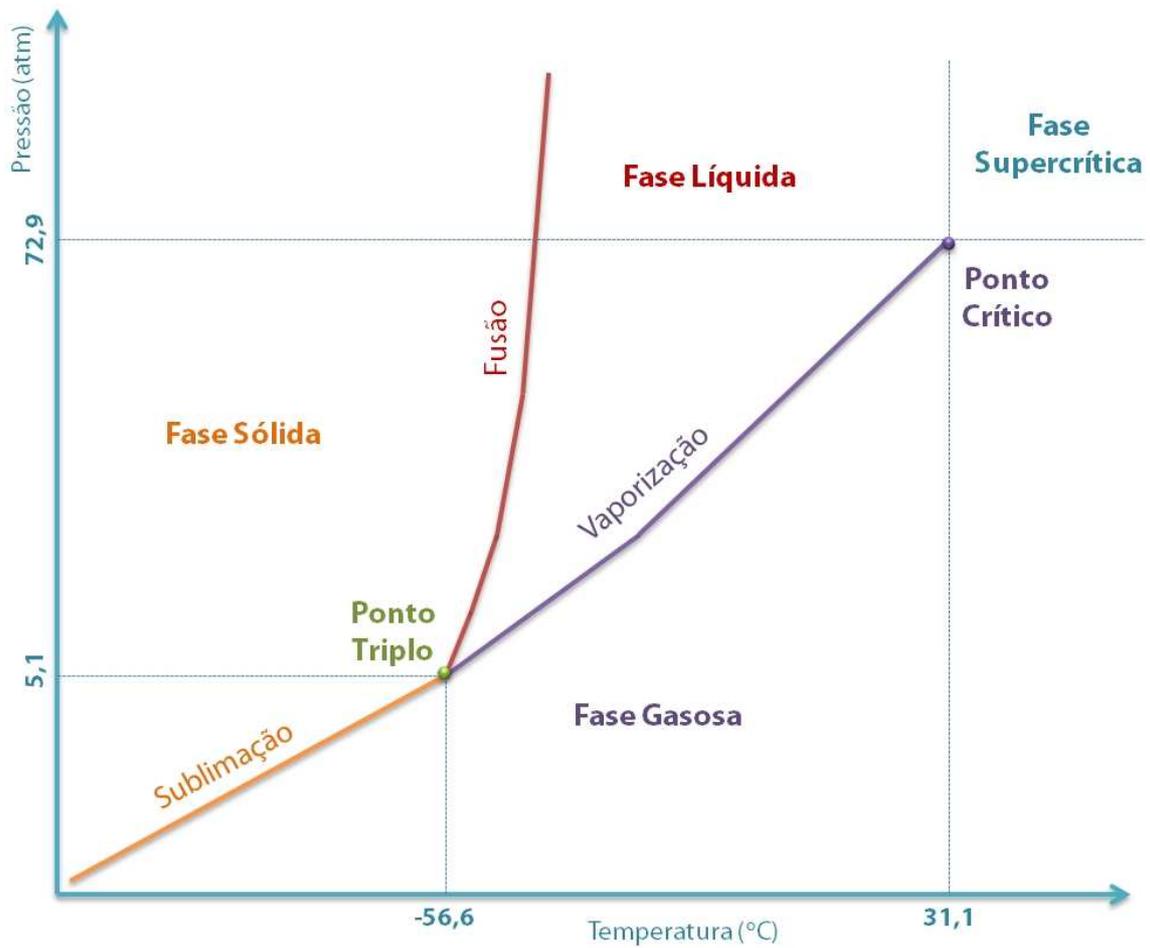


Figura 2. - Diagrama de fases do dióxido de carbono (esquemático).

## 2. Processos de combustão e gases com efeito de estufa

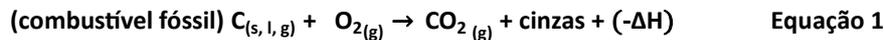
O CO<sub>2</sub> é um gás também produzido pelas reações de combustão. Qualquer processo de transformação e de utilização de energia, mesmo que efetuado da forma mais racional e com as melhores tecnologias atualmente disponíveis, nunca é 100 % eficiente e gera desperdício, causando poluição. A combustão de produtos energéticos fósseis, carvão, petróleo e gás natural, para além da desejável energia calorífica libertada, produz sempre vapor de água e gases de queima, de composição variável consoante o tipo de combustível fóssil. Os combustíveis fósseis são utilizados na forma de sólidos (carvão, betumes), líquidos (petróleo, gasóleo, gasolina, etc) ou de gás (gás natural - metano, propano, butano) e, tal qual se apresentam na natureza, como acontece em situações pontuais com o carvão, ou então após processamento industrial como se faz com a gasolina ou gasóleo obtidos pela refinação do petróleo.

Em 2014, o consumo de combustíveis fósseis totalizou mais de 86 % da energia primária mundial, cerca de 75 % da energia primária na União Europeia e quase 74 % do consumo de energia primária em Portugal (BP - British Petroleum 2015; DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia 2015a; IEA - International Energy Agency 2015). Apesar da cada vez mais importante participação das fontes de energia renováveis na matriz energética nacional, estas ainda se encontram tecnologicamente limitadas para a produção de eletricidade ou para o aquecimento e, neste último caso, com maior expressão em unidades domésticas ou industriais de pequena dimensão. Por seu lado, os combustíveis fósseis asseguram os meios de transporte e suportam diversos setores industriais relevantes para a economia: petroquímica e refinação de petróleo, cimento, metalurgia, indústria química geral (plásticos, fertilizantes, químicos) e, de uma forma geral, a cogeração de energia elétrica e térmica.

As reações de combustão das substâncias fósseis são reações oxidativas, altamente exoenergéticas, nas quais o carbono reage com o oxigénio, habitualmente proveniente do ar atmosférico, produzindo dióxido de carbono, vapor de água e outros

subprodutos resultantes de reações químicas que ocorrem em paralelo com as reações de combustão.

De uma forma muito simplista, pode-se representar uma reação de combustão na presença de oxigénio pelo seguinte balanço (Equação 1):



A equação anterior é exemplificativa de que os processos de combustão produzem dióxido de carbono que é habitualmente, libertado para a atmosfera por chaminés, torres de exaustão, tubos de escape, entre outros equipamentos para emissão de gases de queima e de outros efluentes gasosos. Entre estes gases de queima resultantes da combustão de substâncias fósseis incluem-se os Gases com Efeito de Estufa (GEE): dióxido de carbono, metano (CH<sub>4</sub>) e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), referindo apenas os principais.

Alguns GEE ocorrem naturalmente na natureza e, por isso mesmo, também na atmosfera, como é o caso do CO<sub>2</sub>, do CH<sub>4</sub> ou dos óxidos de azoto, por exemplo. No entanto, existe um grupo alargado de substâncias – designadas genericamente por compostos organo-halogenados (CFC, HCFC, HFC, PFC, halon, etc) que são compostos de síntese, ou seja, não existiam na natureza antes de terem sido fabricados pelo Homem mas agora já fazem parte da composição da atmosfera.

No Quadro 2 encontram-se os dados mais recentes relativos, quer à concentração de GEE na atmosfera, quer a parâmetros indicadores do potencial efeito de estufa destes gases.

A temperatura do planeta é controlada pelo balanço entre a energia solar radiante incidente e a energia solar devolvida pela atmosfera da Terra para o espaço. O Potencial de Aquecimento Global (**GWP - Global Warming Potential**) de uma substância corresponde à capacidade de absorção de energia radiante, pelas moléculas dessa substância. A energia radiante absorvida é integrada na energia na estrutura molecular transformando-se em energia potencial química.

---

Nos dados apresentados no Quadro 2, o CO<sub>2</sub> é tomado como gás de referência para o cálculo do Potencial de Aquecimento Global, que é um parâmetro que resulta da integração, num período de tempo definido (usualmente de 100 anos), dos valores instantâneos (impulsos) do “Reforço Radiante”<sup>1</sup>, ou **RF – Radioactive Forcing**.

Convencionou atribuir o valor unitário GWP = 1 ao CO<sub>2</sub>, sendo o GWP dos restantes GEE baseados neste fator unitário e relativo ao CO<sub>2</sub>.

Para além do GWP, o impacto dos GEE na atmosfera é medido por um outro parâmetro RF. Segundo o IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change* (Myhre et al. 2013), o reforço radiante é a medida da variação de energia radiante, proveniente do sol e incidente no topo da atmosfera, e a energia que é de novo enviada para o espaço, resultante da existência de uma determinada perturbação, como seja, pela existência de um dado GEE na atmosfera. O RF exprime-se em unidades de potência por unidade de área superficial terrestre (W/m<sup>2</sup>).

O efeito de estufa de uma substância depende da conjugação entre o reforço radiante e o tempo de permanência na atmosfera. O parâmetro RF, embora não seja observável como consequência individual de cada um dos GEE, traduz a capacidade de retenção da energia radiante incidente na atmosfera e que é acumulada na estrutura molecular dos GEE. A incorporação de energia nas moléculas de determinadas substâncias é, precisamente, a característica que a torna um gás com efeito de estufa, pois o aumento individual da energia de cada molécula aumenta a energia global da atmosfera, refletindo-se num aumento da sua temperatura. O cálculo de valores de RF para cada um dos GEE representa um meio simples de comparação entre o potencial efeito de estufa de diferentes substâncias.

É de salientar que o efeito de estufa existente naturalmente é essencial pois, é devido à existência de GEE na atmosfera da Terra, ou seja, à existência de substâncias que atuam como acumuladores de energia radiante, que a temperatura da Terra é equilibrada, evitando-se enormes oscilações térmicas entre o período diurno e noturno como acontece com os planetas e satélites que não possuem atmosferas com

---

<sup>1</sup> Uma vez que, tanto quanto o que se conhece, não existe uma designação convencionada na língua portuguesa para o termo *RF – Radioactive Forcing*, a expressão “Reforço Radiante” é uma tradução livre da autora.

---

estes GEE. Sem efeito de estufa, a ocorrência de temperaturas extremas não permitiria a vida humana no planeta.

**Quadro 2. - Concentrações médias globais dos principais GEE na atmosfera e de parâmetros correspondentes ao seu efeito de estufa, segundo dados de CDIAC - Carbon Dioxide Information Analysis Center (Blasing 2015) e do IPCC (Myhre et al. 2013).**

<b>Gás com efeito de estufa</b>	<b>Concentração troposférica pré-industrial (antes de 1750)</b>	<b>Concentração troposférica recente (2014)</b>	<b>GWP – Global Warming Potential (100 anos)</b>	<b>Tempo médio de vida na atmosfera (anos)</b>	<b>Aumento do RF Reforço Radiante (W/m<sup>2</sup>)</b>
<b>Concentrações em partes por milhão (ppm)</b>					
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	278	395,4	1	100 - 300	1,88
<b>Concentrações em partes por bilião<sup>2</sup> (ppb)</b>					
Metano (CH <sub>4</sub> )	722	1 893 /1 762	28	12	0,49
Óxido nitroso (N <sub>2</sub> O)	270	326 /324	265	121	0,17
<b>Concentrações em partes por trilião<sup>3</sup> (ppt)</b>					
CFC-11 (CCl <sub>3</sub> F)	0	238 /236	4 660	45	0,061
CFC-12 (CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	0	527 /527	10 200	100	0,022
HCFC-22 (CHClF <sub>2</sub> )	0	231 /210	1 760	11,9	0,046
HFC-134a (CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub> )	0	75 /64	1 300	13,4	0,0108
Tetracloroeto de carbono (CCl <sub>4</sub> )	0	85 /83	1 730	26	0,0143
Hexafluoreto de enxofre (SF <sub>6</sub> )	0	7,79 /7,39	23 500	3 200	0,0043

<sup>2</sup> Bilião em língua portuguesa corresponde a milhar de milhão, ou seja, 10<sup>9</sup> partes

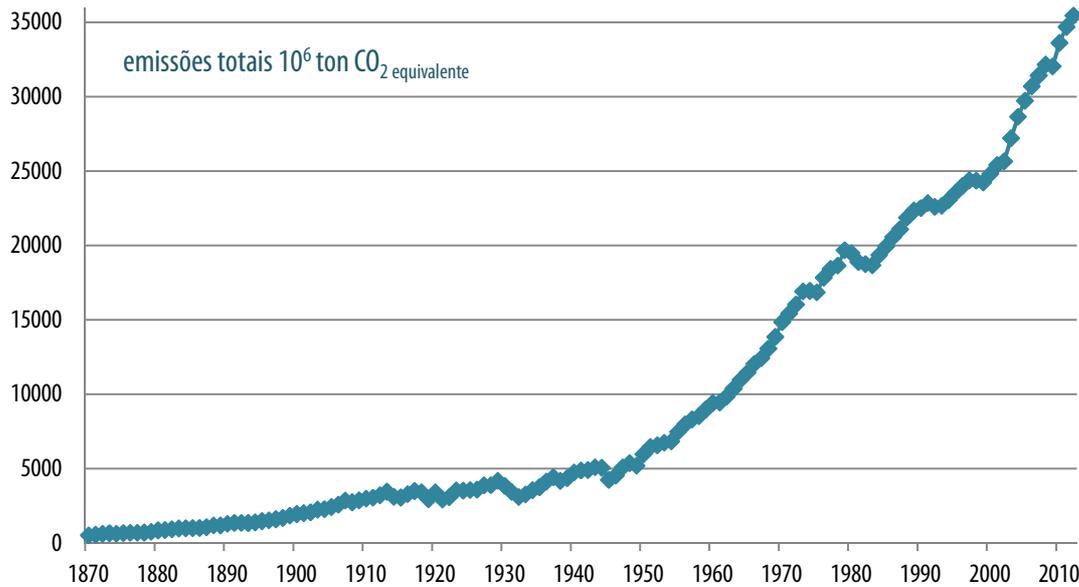
<sup>3</sup> De forma semelhante em português deverá dizer-se milhão de milhão em vez de trilião, ou seja, 10<sup>12</sup> partes

### 3. O problema das emissões de CO<sub>2</sub>

Existem fortes evidências científicas (Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC 2007; 2013b) que indicam que o aumento da concentração na atmosfera de CO<sub>2</sub>, um dos mais importantes GEE, resulta do aumento das emissões de origem antropogénica, ou seja, é consequência direta da atividade humana, nomeadamente, das emissões provenientes da alteração da utilização do solo, da desflorestação para obtenção de terrenos para produção agrícola ou para a construção, da exploração intensiva dos recursos naturais e, sobretudo, das emissões de gases da combustão de materiais fósseis, principalmente de carvão e de hidrocarbonetos líquidos, mas também de gás natural.

As medições diretas e os registos regulares das concentrações de GEE na atmosfera, em particular da concentração de CO<sub>2</sub>, tiveram início apenas em 1951. Os dados existentes, anteriores a esta data, são estimativas obtidas indiretamente pela análise, quer de amostras de ar aprisionadas em glaciares existentes em zonas remotas do planeta, quer pelo crescimento de determinadas espécies de árvores e da relação existente entre os anéis dos troncos e o nível de CO<sub>2</sub> na atmosfera. No entanto, à data, os registos existentes das concentrações de GEE na atmosfera são já em número suficiente para mostrar o aumento contínuo e acentuado da concentração de CO<sub>2</sub> atingindo valores nunca antes conhecidos desde a existência da espécie humana na Terra.

Na Figura 3 ilustra-se a evolução, verificada nos últimos 140 anos, das emissões de CO<sub>2</sub> de origem antropogénica resultantes apenas da combustão de substâncias fósseis.



**Figura 3 – Emissões de  $\text{CO}_2$  globais resultantes da combustão de substâncias fósseis.**  
Dados obtidos da base de dados de CDIAC - *Carbon Dioxide Information Analysis Center* (Boden et al. 2015) disponível em linha em <http://cdiac.ornl.gov> e consultada em novembro de 2015.

Se se mantiver a tendência de crescimento das emissões de  $\text{CO}_2$  expressa na curva da Figura 3, a concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera atingirá rapidamente níveis nunca antes experimentados no planeta, desde a existência da espécie humana. Em maio de 2013 a concentração média do  $\text{CO}_2$  na atmosfera, registada no observatório de Mauna Loa (Hawaii), atingia 400 ppm (Tans e Keeling 2015), valor bastante distante (44 % maior) de 278 ppm aceite como sendo o valor médio na atmosfera na época pré-industrial (séc. XVIII). Segundo dados geológicos e paleoclimáticos, não há registo que as concentrações de  $\text{CO}_2$  na atmosfera tenham atingido estes níveis desde há cerca de 15 milhões de anos (IEA - International Energy Agency 2013; Schellnhuber et al. 2012). Atualmente, a concentração média de  $\text{CO}_2$  na atmosfera aumenta a um ritmo de 1,8 ppm por ano e as emissões globais de  $\text{CO}_2$  ultrapassaram  $35 \times 10^9$  ton  $\text{CO}_2$  equivalente por ano (Figura 3) em 2010.

O efeito dos GEE na atmosfera é cumulativo porque os gases com efeito de estufa lançados para a atmosfera permanecem aí por períodos de tempo variáveis de acordo, quer com a estabilidade química das moléculas face às radiações solares incidentes, que promovem a fotólise das moléculas, sobretudo nas altas camadas da atmosfera, quer com a interação com outras substâncias químicas existentes na atmosfera

(incluindo o vapor de água e os aerossóis), quer ainda com possibilidade dos GEE serem removidos por sumidouros na superfície terrestre (principalmente oceanos e florestas) como é o caso do CO<sub>2</sub> que é usado pelas organismos fotossintéticos - microalgas, cianobactérias e plantas. O tempo de vida médio do CO<sub>2</sub> na atmosfera situa-se entre os 100 e os 300 anos, contudo, estima-se que entre 20 % e 40 % das emissões de CO<sub>2</sub> permanecerão na atmosfera cerca de 500 anos (Myhre et al. 2013).

As consequências para a Terra, decorrentes da acumulação crescente de GEE na atmosfera não são ainda totalmente conhecidas (pelo menos no que respeita à quantificação do seu impacto), mas estima-se que ocorram mudanças que possam ser prejudiciais para o Homem e, de uma forma geral, para os restantes seres vivos, podendo vir a alterar profundamente os padrões climáticos atuais, afetando especialmente determinadas zonas, mais vulneráveis, do planeta (regiões costeiras, zonas áridas, ilhas e recifes) e, assim, ameaçar de forma previsivelmente irreversível, o modo de vida das populações e os restantes seres vivos (European Environment Agency's (EEA) 2015a; World Bank 2013). Comumente estas mudanças tomam a designação global de “alterações climáticas” ou ainda e de forma preferível, “alterações globais”.

No final de 2013, foi publicada pelo IPCC, a primeira parte do “5º Relatório de Avaliação do IPCC” (designado oficialmente pela sigla AR5, abreviatura de *Fifth Assessment Report*) que versa precisamente sobre os mais recentes avanços da tão complexa ciência das alterações climáticas: “Climate Change 2013: The Physical Science Basis” (Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC 2013a). Este trabalho dá sequência às conclusões publicadas no “4º Relatório de Avaliação do IPCC - AR4” (Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC 2007). No AR5 encontram-se reunidos os mais avançados conhecimentos científicos existentes sobre a atmosfera, os gases com efeito de estufa e as suas sinergias com na biosfera, os modelos atmosféricos que descrevem estes fenómenos e a sua validação com as evidências e factos científicos: observações registadas e dados medidos, e ainda, os cenários possíveis de alterações climáticas ao nível global e regional.

Neste relatório AR5 é, de novo, reafirmado que, através de diversos aspetos do sistema climático, existem evidências científicas que demonstram que a mudança no

clima da Terra é potenciada por ação antropogénica. Uma das modificações presentes neste trabalho AR5, relativamente ao AR4, é que diversos destes aspetos do sistema climático (e respetivas evidências de alteração) são apresentados de forma quantitativa e com indicação do nível de confiança dos valores apresentados. Esta melhoria da qualidade da informação apresentada resulta do facto de, entretanto, se ter aumentado, significativamente, o número de observações sobre o sistema climático baseadas em medições diretas de parâmetros físicos e biogeoquímicos e, é também resultante da possibilidade de aquisição remota de dados de estações meteorológicas, quer à superfície da Terra, quer em satélites. Por outro lado, os desenvolvimentos mais recentes na investigação paleoclimática, sobretudo no estudo de amostras muito profundas de gelo polar, permitiram alargar os dados do relatório AR4, que abrangiam 650 000 anos, até aos 800 000 anos publicados no relatório AR5. Algumas das afirmações mais relevantes deste último relatório AR5, sintetizam-se a seguir:

- A temperatura média global à superfície da Terra subiu, relativamente ao final do século XIX e, particularmente, entre o período de 1901 e 2012. Este aumento global combinado (engloba a temperatura da superfície terrestre e dos oceanos) situa-se em cerca de 0,89 °C (variando com a posição geográfica no planeta entre 0,69 e 1,08 °C).
- As atuais concentrações de GEE (sobretudo CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O) na atmosfera excedem as gamas de concentração atingidas desde há 800000 anos, conforme medições efetuadas em amostras profundas de gelo polar provenientes da Antártica.
- Observou-se um aumento da concentração média de CO<sub>2</sub> na atmosfera de 278 ppm em 1750 para 391 ppm em 2011. A quantidade de CO<sub>2</sub> na atmosfera aumentou cerca de  $14,7 \times 10^{12}$  kg/ano durante a primeira década do séc. XXI.
- O aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera tem origem antropogénica confirmada pela observação consistente da diminuição, quer da concentração de oxigénio, quer da razão de isótopos estáveis de C (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C), nas moléculas de CO<sub>2</sub>.

- A concentração de metano na atmosfera aumentou de 720 ppb<sup>4</sup> no séc. XVIII (período pré-industrial 1750) para cerca de 1800 ppb no ano de 2011. De modo semelhante ao que ocorre com o CO<sub>2</sub>, o aumento da concentração atmosférica de CH<sub>4</sub> é também de origem antropogénica.

À escala global, as atividades antropogénicas que mais contribuem para o aumento de GEE na atmosfera são a combustão de substâncias fósseis e a alteração do uso do solo e a desflorestação (abreviadamente designada por *LULUCF – Land Use, Land Use Change and Forestry*). A queima de combustíveis fósseis é a principal fonte emissora de CO<sub>2</sub>, enquanto que as atividades agrícolas são as maiores contribuintes para as emissões de CH<sub>4</sub>.

As emissões provenientes da combustão de matérias fósseis resultam de diversas atividades: transportes, com 14 % das emissões totais, produção de eletricidade, com 26 %, climatização de edifícios com 8 % e atividades industriais com 21 % (Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC 2015). Outra atividade que contribui muito para o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, correspondendo a 24 % das emissões totais de GEE, é a Alteração do Uso do Solo e a Desflorestação - LULUCF. O CO<sub>2</sub> é captado da atmosfera pelas plantas através da fotossíntese mas, a eliminação de biomassa por queima (nos incêndios e queimadas) ou por destruição, reduz a capacidade dos sumidouros terrestres e contribui muito para o aumento de CO<sub>2</sub> na atmosfera. As atividades agrícolas especializadas contribuem em 17 % para este aumento e são também as responsáveis pelo aumento de óxidos de azoto na atmosfera provenientes, sobretudo, do uso de fertilizantes.

Os restantes 3 % das emissões totais de GEE correspondem a outras atividades que incluem o tratamento de resíduos líquidos e sólidos como por exemplo a incineração. O tratamento de resíduos (especialmente em aterros), a par das atividades agrícolas e da queima de substâncias fósseis são as fontes mais importantes de metano para a atmosfera. Gases halogenados como o hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) e os CFCs (CFC -

---

<sup>4</sup> ppb: partes por bilião, sendo 1 bilião = 1000 milhões, ou seja por 10<sup>9</sup>. 720 ppb de CH<sub>4</sub> significa que existem 720 moléculas de CH<sub>4</sub> por cada 1000 milhões (10<sup>9</sup>) de “moléculas de ar” seco.

---

compostos organo-halogenados) têm origem em diversas atividades industriais e também nos serviços incluindo sistemas de climatização.

Todas estas atividades e emissões correspondentes têm como resultado efetivo global a mudança da composição química da atmosfera terrestre pelo aumento de substâncias poluentes e de outras, com efeito de estufa, que promovem o aumento global da temperatura do planeta.

O problema da alteração da composição da atmosfera da Terra é um problema global pois a atmosfera é um bem comum. Atualmente, existe uma consciência global sobre a necessidade de agir para evitar o agravamento do problema das emissões de gases com efeito de estufa, por isso, o tema das alterações globais não é apenas objeto de preocupação dos cientistas, tendo passado também a fazer parte das agendas políticas e estratégicas.

As alterações climáticas, inevitavelmente associadas à questão da energia, constitui um tema recorrente na agenda das cimeiras dos países industrializados, tendo sido já rotulado como um dos grandes desafios do séc. XXI. A estratégia internacional de combate às alterações climáticas materializa-se, quer em medidas governamentais, quer em ações globais impulsionadas pelas instituições das Nações Unidas (UNFCCC e IPCC), pela IEA – Agência Internacional de Energia, e por várias outras instituições internacionais como sejam o Banco Mundial (World bank), o Fundo Monetário Internacional (MIF) e claro, a União Europeia (UE).

O primeiro encontro mundial científico sobre o problema da alteração da composição da atmosfera da Terra ocorreu em 1988, em Toronto, intitulado-se “Conferência sobre as Mudanças na Atmosfera” (*Conference on the Changing Atmosphere*) e incidiu sobre a necessidade e formas possíveis para a mitigação das alterações climáticas. No entanto, apenas em 1992 se desenharam os contornos atuais das políticas e estratégias mundiais de combate às alterações climáticas com o estabelecimento da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre as Alterações Climáticas – CQNUAC (Nações Unidas 1992), suportada pelos resultados publicados no 1º Relatório de Avaliação do IPCC AR1, de 1990.

A CQNUAC entrou em vigor em 1994, tendo sido adotada para a legislação portuguesa através do Decreto nº 20/93, de 21 de junho (Ministério dos Negócios Estrangeiros

1993) e foi assinada por 195 Partes - 194 países e também pela União Europeia, que se encontram discriminadas no Anexo I do texto da Convenção. Cada Parte signatária da Convenção Quadro assumiu compromissos de caráter político, ou seja, intencional, considerando, para além das responsabilidades comuns, as circunstâncias e os objetivos específicos de desenvolvimento de cada país e ao nível regional, assumindo que os países mais industrializados têm maior responsabilidade na contenção das emissões de GEE uma vez que são, inquestionavelmente, os maiores emissores.

Segundo as definições presentes no texto da Convenção Quadro, nomeadamente no Artigo 1º relativo a “Definições”, por “Alteração Climática” entende-se: modificações verificadas no clima da Terra (o conjunto da atmosfera, hidrosfera, biosfera e litosfera e ainda as suas interações) quer sejam, direta ou indiretamente, consequência das atividades humanas, nomeadamente a alteração da composição da atmosfera da Terra, em particular, no que respeita a substâncias poluentes e aos gases com efeito de estufa; e cujas modificações se observem por períodos de tempo comparáveis. Por outro lado, ainda segundo o texto da Convenção “gás com efeito de estufa” é a designação atribuída às substâncias gasosas presentes na atmosfera, tanto de origem natural como antrópica, que absorvem e reemitem radiações no espectro infravermelho. Para além disso, no texto da Convenção Quadro são ainda discriminados os conceitos de:

- **“Emissão”** – libertação para a atmosfera, durante um dado período de tempo e em determinado local, de GEE ou de substâncias precursoras destes gases;
- **“Fonte”** – atividade ou processo que produz e liberta para a atmosfera gases com efeito de estufa e/ou substâncias suas precursoras;
- **“Sumidouro”** – mecanismos, atividades ou processos que removem da atmosfera gases com efeito de estufa ou substâncias precursoras destes gases, reduzindo a sua concentração.

Todavia, o texto desta Convenção Quadro é bastante generalista e, por isso, omisso quanto à especificação das substâncias consideradas como gás com efeito de estufa e também quanto à quantificação dos compromissos referidos na Convenção.

---

Por este motivo, em dezembro de 1997, estabeleceu-se o Protocolo de Kyoto (UNFCCC - United Nations Framework Convention on Climate Change 1998) que foi ratificado por 192 Partes (191 países e, de novo, também pela União Europeia), que se encontram discriminadas no Anexo B do texto do Protocolo e no qual se insere Portugal (Ministério dos Negócios Estrangeiros 2002). O Protocolo de Kyoto definiu o enquadramento jurídico da Convenção Quadro através de diferentes abordagens definindo diferentes mecanismos de atuação e de compromisso.

A implementação do Protocolo de Kyoto foi bastante complexa, quer pela sua abrangência, quer pelas dificuldades de estabelecimento dos mecanismos de flexibilidade que preconiza, mas, acima de tudo, foi também complexa pelas negociações políticas envolvidas com alguns países. Por esta razão, o Protocolo só entrou em vigor em 2005, quando a ratificação pela Federação Russa completou o valor necessário de 55 % do volume total das emissões previstas no Protocolo, imprescindível para validar a sua entrada em vigor. A vigência do Protocolo de Kyoto terminou a 31 de dezembro de 2012 e as negociações de preparação para o prolongamento do Protocolo e, posteriormente, para a criação de um novo acordo internacional, tiveram início logo em 2005, embora só em 2011, na Conferência das Partes em Durban (África do Sul) tivesse, finalmente, sido tomada a decisão sobre o prolongamento do Protocolo de Kyoto após 2012 (UNFCCC - CMP 2012).

Em dezembro de 2012, em Doha (Qatar), o Protocolo de Kyoto foi revisto com as alterações que constam do documento “Revisão de Doha” - *Doha Amendment* (United Nations Framework Convention on Climate Change 2012), quantificando limites e/ou redução das emissões de GEE para cada país e para o período de 2013 a 2020. No entanto, esta Revisão de Doha foi subscrita, apenas, por 32 países para além dos membros da União Europeia. Os contornos das negociações internacionais que conduziram à Revisão de Doha e que traçaram o caminho que conduziu ao Acordo de Paris, assim como a reflexão sobre as políticas internacionais relativas às emissões de GEE encontram-se para lá do contexto deste trabalho e foram já tratados pela autora (Oliveira 2015). A Revisão de Doha foi entretanto reformulada pelo “Acordo de Paris”, estabelecido em dezembro de 2015, e que se encontra, atualmente, na fase inicial do processo de ratificação (United Nations 2015).

#### **4. Estratégia geral de combate às alterações globais: soluções para a redução das emissões de GEE**

A emissão para a atmosfera de gases com efeito de estufa de origem antropogénica está condicionada por legislação específica, tanto nacional (Ministério dos Negócios Estrangeiros 1993; 2002) como comunitária (Comissão Europeia 2012; Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia 2004a), e também pelos acordos internacionais já referidos: a Convenção Quadro (Nações Unidas 1992), a Revisão de Doha (United Nations Framework Convention on Climate Change 2012) e o Acordo de Paris (United Nations 2015).

Em dezembro de 2008, a União Europeia estabeleceu uma política integrada em matéria de energia e alterações climáticas que inclui objetivos ambiciosos a realizar até 2020 (Comissão Europeia 2008). Com a “Estratégia 2020”, tal como é conhecido o conjunto destas medidas, espera-se assegurar um futuro sustentável para a Europa, transformando-a numa economia com baixo teor de carbono e eficiente em termos energéticos. Para o efeito, a União Europeia propõe-se:

- Reduzir em 20 %, face aos valores registados em 1990, as emissões de gases com efeito de estufa (esta redução poderá ser de 30 %, no enquadramento de um acordo internacional mais ambicioso);
- Reduzir em 20 % o consumo direto de energia através do aumento da eficiência energética de processos e de equipamentos;
- Obter 20 % das necessidades energéticas a partir de fontes de energia renováveis.

A política climática da união europeia tem vindo a ser atualizada periodicamente e, entretanto, em 2010, a Comissão Europeia reconheceu que o plano inicialmente definido pela “Estratégia 2020”, não seria suficiente para alcançar as “metas 20-20-20” estabelecidas, e que seria necessário adotar um conjunto de medidas, de contexto

---

mais abrangente, incluindo objetivos de carácter socio-económico. Neste novo documento de novembro de 2010 (European Commission 2010) designado por “Estratégia Europa 2020”, os objetivos já definidos no âmbito da política energética e ambiental da Europa mantêm-se mas, agora, são enquadrados no cenário global do desenvolvimento da União Europeia que contempla áreas de intervenção como: o emprego; o conhecimento, a investigação científica, o desenvolvimento tecnológico e a inovação; a educação e a luta contra a pobreza e a exclusão social.

Em 2011, as metas europeias para a redução das emissões de GEE, foram novamente repensadas e divulgadas através do documento “*Energy Roadmap to 2050*” (European Commission 2011b) que preconiza a redução das emissões de GEE entre 80 e 95 % até 2050, face aos valores de emissão de 1990. O roteiro energético para 2050 foi adaptado para Portugal pela APA - Agência Portuguesa do Ambiente através do documento “Roteiro Nacional de Baixo Carbono 2050” (Agência Portuguesa para o Ambiente (APA) e Comité Executivo da Comissão para as Alterações Climáticas 2012).

Em 2014, a política climática europeia foi redesenhada com base nas metas já estabelecidas mas, antecipando os objetivos de 2050 para 2030. Neste enquadramento da política climática para 2030, a UE preconiza 40 % de redução global das emissões de GEE face ao ano de 1990 (European Commission 2014b).

Perante semelhante desafio, com níveis de ambição tão elevados, é necessário lançar mão a todas as soluções tecnológicas que se encontram atualmente disponíveis uma vez que cada uma tem especificidades e constrangimentos que a tornam adequada a diferentes situações. Objetivos assim ambiciosos apenas poderão ser realmente alcançados com a adoção conjunta de diferentes estratégias de mitigação das emissões de GEE, concretamente por meio de:

- Redução do consumo energético ao nível individual, industrial e de serviços e, sobretudo, eliminação do desperdício.
- Opção por meios de transporte menos poluentes uma vez que, ao contrário da maioria dos países da UE, em Portugal, o setor dos transportes é o que produz mais emissões de GEE.
- Opção por tecnologias de transformação da energia mais eficientes, seja por fontes de energia renovável ou não.

- Responsabilização dos grandes agentes emissores de GEE, com penalizações por emissão de GEE, tal como as que entraram em vigor em 2013, com o término do período 2008-2012 do Protocolo de Kyoto e que correspondeu ao fim das licenças de emissão gratuitas para o setor eletroprodutor. A extinção das licenças de emissão gratuitas deve ser expandida a outros setores de atividade industrial.
- Adoção de tecnologias de Captação, Utilização e Sequestro de Carbono (tecnologias CCUS). No estado atual do conhecimento, as tecnologias de captação apenas podem ser adaptadas a fontes emissoras de GEE estacionárias, não sendo de momento, viável a sua aplicação a fontes emissoras móveis. Assim, a adoção da CCUS destina-se aos setores de atividade industrial e foca-se, em particular nas grandes fontes estacionárias responsáveis por níveis significativos de emissão como a produção de eletricidade e calor, produção de cimento, pasta e papel, refinação e petroquímica, metalurgia, citando apenas os maiores emissores industriais de GEE nos países industrializados.

Em 2012 a IEA publicou um estudo da (International Energy Agency (IEA) 2012), sobre os cenários hipotéticos de emissões de GEE (cenários 2DS, 4DS e 6DS)<sup>5</sup> associados a diferentes possibilidades de desenvolvimento económico, incluindo as previsões das suas consequências para o planeta, concretamente no aumento da temperatura média da Terra. Neste estudo a IEA aponta a necessidade de iniciar, de imediato a redução das emissões globais do planeta para que, em 2050, estas representem, no máximo, 50 % das emissões globais registadas em 2009. Apenas mediante este esforço global de redução das emissões de GEE, se verificará a hipótese (com 80 % de probabilidade) de que a temperatura média da Terra suba apenas 2°C, hipótese correspondente ao cenário 2DS. Os outros cenários incluídos neste estudo, cenário 4DS e cenário 6DS, são mais permissivos pois consideram como limites máximos para a subida da temperatura média da Terra 4°C e 6°C, respetivamente. Se não forem implementadas medidas de

---

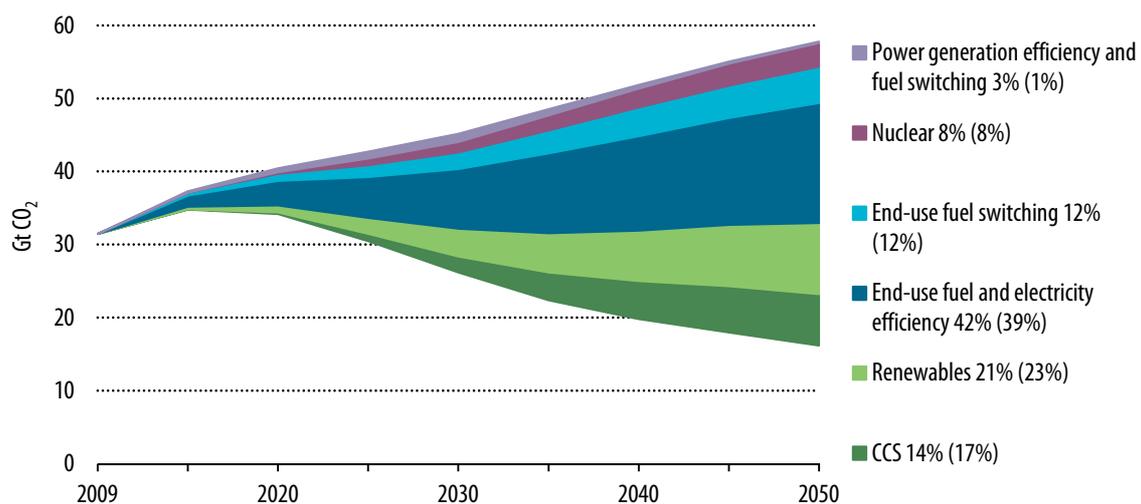
<sup>5</sup> 2DS – Cenário tecnológico, económico e social que corresponde à limitação da subida da temperatura da Terra em 2°C em 2050, definido nos parâmetros do trabalho da IEA (International Energy Agency (IEA) 2012);

4DS – *idem* que corresponde à limitação da subida da temperatura da Terra em 4°C em 2050 definido pelo mesmo estudo da IEA;

6DS – Cenário tecnológico, económico e social BAU - *Business As Usual*, que resultará da manutenção das condições atuais e que corresponderá, previsivelmente, à subida da temperatura da Terra em 6°C em 2050.

mitigação das emissões de GEE, ou seja, a manter-se a situação atual (BAU – *Business As Usual* correspondente ao cenário 6DS), a probabilidade de 80 % corresponde à hipótese da temperatura média da terra aumentar 6°C, até 2050.

A contribuição individual e conjunta de diversas medidas de mitigação de emissões de GEE encontra-se esquematizada na Figura 4. Neste gráfico demonstra-se como cada uma das várias estratégias de mitigação das emissões de GEE, atualmente identificadas, poderá contribuir para evoluir do cenário 6DS (correspondente à linha de contorno superior) para o cenário 2DS (linha de contorno inferior). Para além do aumento da eficiência energética e do desenvolvimento das energias renováveis, a solução que mais poderá contribuir para a redução das emissões de GEE consiste na adoção das tecnologias CCUS - Captação, Utilização e Armazenamento de Carbono, com um potencial de redução de emissões estimado entre 14 % e 17 %.



**Figura 4. – Contribuição de diferentes estratégias para a mitigação das emissões de GEE, segundo estudo da Agência Internacional de Energia (International Energy Agency (IEA) 2012). Os valores de percentagem referem-se ao contributo individual de cada estratégia de atuação no sentido de limitar as emissões de CO<sub>2</sub> no cenário 2DS (2°C) e os valores entre parêntesis correspondem ao contributo de cada estratégia no cenário BAU - 6DS (equivalente a uma aumento de temperatura de 6°C).**

Alinhado com a estratégia internacional para a redução das emissões de GEE o Roteiro Nacional de Baixo Carbono 2050, atrás mencionado, analisa diversas opções tecnológicas para a redução das emissões nacionais, adaptando-as aos condicionalismos nacionais e aos diferentes setores de atividade económica relevantes no país. Neste documento é referida a necessidade de aplicar as tecnologias CCUS ao

---

setor de produção de cimento, o único setor industrial encarado como tendo potencial de utilização destas tecnologias CCUS.

Em 2015 foi publicado um conjunto de documentos nacionais que estabelecem os contornos da política climática nacional em conjugação com a política de qualidade do ar, e que é constituído por:

- “**QEPiC** - Quadro Estratégico para a Política Climática” (Agência Portuguesa do Ambiente (APA) e Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e Energia 2015c) aponta as **linhas de orientação e objetivos da política climática nacional** até ao horizonte do ano 2030, articulando diversas instituições, instrumentos e medidas de atuação no contexto desse quadro estratégico;
- “**PNAC 2020/2030** - Programa Nacional para as Alterações Climáticas” (Agência Portuguesa do Ambiente (APA) e Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e Energia 2015b) concretiza **metas de redução e medidas para a mitigação das emissões de GEE** nacionais em todos os setores económicos, em particular naqueles setores que não estão cobertos pelo regime CELE – Comércio Europeu de Licenças de Emissão (Ministério da Agricultura do Mar do Ambiente e do Ordenamento do Território 2013c);
- “**ENAAC 2020** - Estratégia Nacional de Adaptação às Alterações Climáticas” (Agência Portuguesa do Ambiente (APA) e Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e Energia 2015a) define as medidas que Portugal terá de adotar para **reduzir os efeitos das alterações climáticas**, tentando minimizar as vulnerabilidades do país e aumentar a sua capacidade de resposta aos possíveis impactos das alterações climáticas de uma forma integrada e com o maior envolvimento dos vários setores económicos;
- “**ENAR 2020** - Estratégia Nacional para o Ar: Cenários e Projeções para 2020” (Agência Portuguesa do Ambiente (APA) et al. 2015): com base em cenários nacionais de procura e de consumo energético, em **projeções de emissões de poluentes atmosféricos** em diversos setores industriais nacionais, define um modelo para simulações da qualidade do ar atmosférico para 2020;
- “**Compromisso para o Crescimento Verde**” (Ministério do Ambiente Ordenamento do Território e Energia 2015) – programa governamental

integrado com os diferentes setores da economia com o objetivo de aumentar a sustentabilidade dos recursos nacionais.

Com a exceção do Roteiro Nacional de Baixo Carbono 2050, em nenhum dos documentos mencionados, orientadores da política climática nacional publicada em 2015, existe, estranhamente, qualquer referência ao potencial da CCUS como meio para reduzir, de forma expressiva e imediata, as emissões de GEE. Esta omissão é ainda mais peculiar quando, ao nível da União Europeia, se considera que:

- O **desenvolvimento comercial das tecnologias CCUS é uma prioridade** das estratégias e políticas integradas de energia e de ambiente da União Europeia (Comissão Europeia 2014; European Commission 2013b);
- O nível global europeu de redução de emissões de GEE oriundo de setores de atividade incluídos no CELE – Comércio Europeu de Licenças de Emissão de GEE será de 43 % face ao ano base de 2005;
- Desde 2009, está publicada a **Diretiva CCS 2009/31/CE** que regulamenta os processos de sequestração geológica do dióxido de carbono (European Parliament e European Council 2009) onde está prevista a necessidade de aplicação da CCUS em determinados setores industriais, como seja a transformação de energia primária em eletricidade em centrais termoelétricas;
- A **Diretiva DEI 2010/175/UE**, transposta para o direito nacional pelo Decreto-Lei n.º 127/2013 (Ministério da Agricultura do Mar do Ambiente e do Ordenamento do Território 2013b), no Art. 36.º - “Armazenamento Geológico de Dióxido de Carbono”, prevê o planeamento de meios técnicos de captação e transporte de CO<sub>2</sub> e ainda locais adequados para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> para todas as instalações de combustão com potência elétrica nominal igual ou superior a 300 MW e cujo licenciamento seja posterior à entrada em vigor da Diretiva CCS 2009/31/CE;
- Na Iniciativa Energia e Clima, o **Compromisso de Crescimento Verde** prevê, por um lado, a introdução de “taxas de carbono” sobretudo em setores não incluídos no sistema CELE e, por outro lado, o reforço do investimento em investigação, desenvolvimento e inovação no setor da energia, na mitigação e na adaptação às alterações climáticas.

---

Perante este enquadramento legislativo, comunitário e nacional, conclui-se que a aplicação das tecnologias CCUS em Portugal será inevitável, seja de forma imediata ou num futuro próximo, como meio eficaz de mitigar as emissões de GEE, mesmo apesar do aparente desinteresse do governo nacional no que diz respeito a estas tecnologias CCUS.



**CCUS - CAPTAÇÃO, UTILIZAÇÃO E ARMAZENAMENTO  
DE DIÓXIDO DE CARBONO**



Captação, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS – *Carbon Capture and Use or Storage*) é a designação genérica atribuída a um conjunto de tecnologias que têm como objetivo primordial a redução das emissões de CO<sub>2</sub> de origem industrial proveniente de grandes fontes estacionárias, prevenindo o seu envio para a atmosfera através da captação do CO<sub>2</sub>, do seu transporte até outro ponto de utilização industrial ou, então, até ao local de armazenamento geológico. As tecnologias CCUS são encaradas como tecnologias de transição para um futuro novo modelo de transformação e de utilização de “energia de baixo carbono”, ou seja, sustentado apenas nas fontes de energia renováveis, pois permitem uma considerável mitigação das emissões de CO<sub>2</sub> mesmo com a utilização continuada dos combustíveis fósseis.

Apesar de CAC (Captação e Armazenamento de Carbono) ser a abreviatura da designação oficial em língua portuguesa, a autora prefere usar a abreviatura CCUS, com origem na designação de língua inglesa *CCUS - Carbon Capture Utilization and Storage*, por incluir o termo “Utilização” ausente na designação em português. Em qualquer dos casos, CAC ou CCUS, refere-se a uma sequência de processos tecnológicos que envolve diversas etapas e que tem como objetivo captar o dióxido de carbono de fontes emissoras estacionárias e dar-lhe um destino diferente daquele que seria o simples envio do efluente gasoso para a atmosfera. As etapas envolvidas numa cadeia processual CCUS são as que se encontram no esquema seguinte:

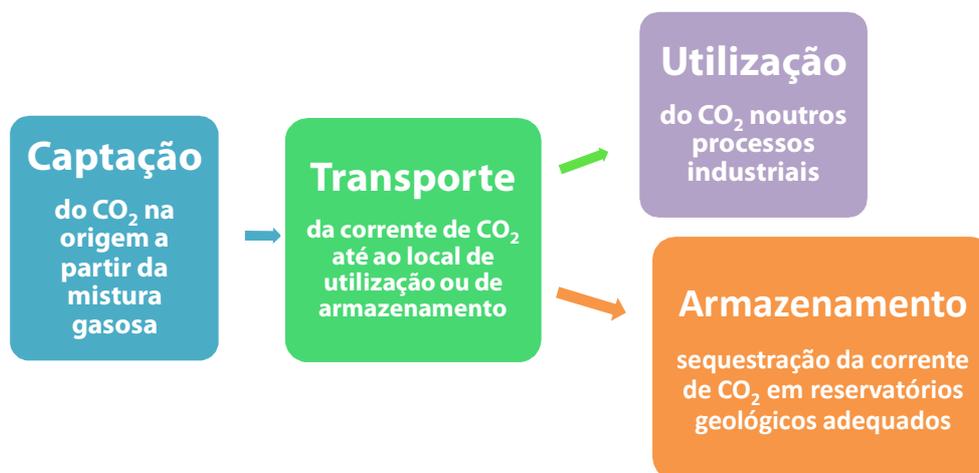


Figura 5. – Encadeamento de processos tecnológicos CCUS: Captação, Transporte e Utilização ou Armazenamento geológico.

---

Em cada uma das etapas existentes numa cadeia integral de CCUS, utilizam-se diferentes processos tecnológicos:

- **Captação:** consiste na separação do CO<sub>2</sub> existente numa mistura gasosa, tipicamente resultante de um processo de combustão ou, então, de um processo industrial, como é o caso de cimenteiras, refinarias, ou de unidades de produção de gás natural, apenas para referir alguns exemplos. A captação é feita no local onde são produzidas essas misturas gasosas e envolve a separação e a purificação, do CO<sub>2</sub> dos restantes gases da mistura gasosa de onde se pretende captar, por meio de processos físico-químicos ou simplesmente físicos.
- **Transporte:** compreende a compressão da corrente gasosa de CO<sub>2</sub> purificado até que se atinja o estado líquido ou supercrítico e o acondicionamento, sob pressão, desta corrente de CO<sub>2</sub> para transporte por via marítima ou terrestre (em gasodutos) até ao local destinado à sua utilização ou ao armazenamento.
- **Utilização industrial:** corresponde ao direcionamento do CO<sub>2</sub> purificado para aplicação noutro processo industrial. São exemplos de utilização industrial de CO<sub>2</sub>: processos de carbonatação na indústria química e na indústria alimentar, embalagem em atmosfera modificada, tratamento de efluentes (para correção do pH), agricultura intensiva em estufas, produção de microalgas, síntese de polímeros e de combustíveis.
- **Armazenamento geológico** (ou sequestração): consiste na injeção de uma corrente de CO<sub>2</sub> purificado e a alta pressão (no estado líquido ou supercrítico), em formações geológicas profundas (pelo menos a **800 – 1000 m de profundidade**) selecionadas com características que permitam a permanência do CO<sub>2</sub> injetado na formação rochosa. Eventualmente, ao fim de períodos de tempo suficientemente longos (centenas de anos) e dependendo do tipo de formação geológica (em calcários, por exemplo), o CO<sub>2</sub> armazenado poderá sofrer algum tipo de reação com os fluidos e minerais da rocha que serve de reservatório, mineralizando-se e incorporando-se na formação geológica, tornando-se parte integrante da mesma.

A instalação e a operação de uma cadeia processual CCUS devem obedecer a requisitos específicos que estão publicados em diversos documentos (Carbon

---

Sequestration Leadership Forum 2010; Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF) 2013; DNV - Det Norske Veritas 2010b) e também regulamentados pela Diretiva Europeia 2009/31/EC (European Parliament e European Council 2009; Ministério da Economia e do Emprego 2012). Esses requisitos estão fundamentados nos seguintes princípios básicos:

- Todos os processos tecnológicos devem ser seguros para o meio ambiente envolvente e, particularmente para a saúde humana;
- O enquadramento legislativo ao nível regional, nacional e internacional tem que ser respeitado.
- O armazenamento do CO<sub>2</sub> deve ser permanente, ou seja, o CO<sub>2</sub> deve ficar sequestrado na formação geológica por tempo infinitamente longo, (considerando a noção de tempo geológico: milhares de anos).
- O custo de instalação e de operação de uma unidade CCUS deve ser competitivo com o custo das licenças de emissão de GEE, nomeadamente, com o preço da unidade de CO<sub>2</sub> no mercado CELE da União Europeia (Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia 2003; 2004c).
- A transparência e a comunicação com entidades e com o público em geral devem ser privilegiadas, de modo a merecer a confiança da opinião pública e a contribuir para a melhoria contínua dos sistemas CCUS.

O CO<sub>2</sub> pode ser captado de correntes de processos de combustão convencionais ou de outro tipo de processos industriais com origens muito distintas. Normalmente, para além do CO<sub>2</sub>, estas correntes contêm várias outras substâncias que podem ser também captadas, sobretudo as que manifestam o mesmo tipo de comportamento químico (outros gases ácidos como é o caso do sulfureto de hidrogénio, cloreto de hidrogénio ou o dióxido de enxofre). As correntes de CO<sub>2</sub> captado podem também conter azoto, oxigénio, mercúrio, metano ou outros hidrocarbonetos e, ainda, vestígios de outras substâncias que podem ser poluentes que, por esta razão, podem estar também sujeitas a limites de emissão, e podem ainda condicionar as tecnologias de separação de CO<sub>2</sub>. Ainda que se trate de um processo de combustão convencional, a composição de uma mistura gasosa é resultante dos combustíveis utilizados – carvão, gás natural, gasóleo, biomassa, resíduos – e depende, fundamentalmente, do processo de

combustão ou do processo industrial do qual resultou. Para além dos processos de combustão convencional, outras tecnologias de transformação de energia como a gasificação ou a oxidação são também fontes emissoras de CO<sub>2</sub> e a composição dos efluentes gasosos daqui resultantes é bastante diferente.

A Diretiva Europeia 2009/31/EC, que regulamenta a sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, traduzida para a legislação portuguesa (Ministério da Economia e do Emprego 2012), não fornece especificações concretas sobre a composição química da corrente gasosa de CO<sub>2</sub> com vista ao armazenamento geológico, apenas referindo no Art. 3º (alínea k): “«Fluxo de CO<sub>2</sub>»: corrente de substâncias que resulta dos processos de captura de CO<sub>2</sub>” e, posteriormente, no Art. 31º, relativo aos “Critérios e procedimentos de admissão dos fluxos de CO<sub>2</sub>”, detalha um pouco mais:

*“1 - O fluxo de CO<sub>2</sub> deve consistir predominantemente em dióxido de carbono e não lhe podem ser adicionados resíduos ou qualquer outro material que, por essa via, se pretenda eliminar.*

*2 - O fluxo de CO<sub>2</sub> pode, todavia, conter vestígios de substâncias provenientes da fonte ou do processo de captura ou injeção...”*

Deste modo, o texto da Diretiva CCS restringe a composição da corrente de CO<sub>2</sub>, mas apenas de forma bastante genérica, remetendo para a necessidade de efetuar análises periódicas e de manter o registo dos valores resultantes nessas análises. No entanto, para além das orientações presentes na Diretiva foi, entretanto, publicado outro documento (Commission of the European Communities 2011) que analisa com maior detalhe as imposições da Diretiva continuando, contudo, sem quantificar valores limites mínimos para o teor de CO<sub>2</sub> na corrente captada mas, debruçando-se principalmente para os eventuais riscos tecnológicos e para o impacto ambiental resultante da presença de determinadas substâncias acima de determinados limites na corrente de CO<sub>2</sub>.

Assim, em face da Diretiva Europeia de armazenamento, não existe imposição de um limite mínimo de concentração de CO<sub>2</sub> na corrente de injeção, com vista ao seu armazenamento geológico, o que poderá implicar constrangimentos relativamente aos processos de captação. No entanto, e no que respeita ao transporte de CO<sub>2</sub>,

---

principalmente em gasodutos, a experiência demonstra que a presença de água e de outras impurezas pode acelerar processos de corrosão e induzir outras dificuldades técnicas.

A presença de impurezas na corrente captada de CO<sub>2</sub> tem grande influência nas suas propriedades físicas (massa volúmica, viscosidade, fases presentes) e condiciona a capacidade de transporte dos gasodutos, a potência necessária para o escoamento e a compressão e, pode trazer implicações na resistência mecânica e química dos materiais (Wilday e Saw 2013). O objetivo da etapa de captação do CO<sub>2</sub> numa fonte estacionária é obter uma corrente suficientemente purificada para a aplicação pretendida: utilização industrial ou a sequestração geológica.

Assim, embora não exista ainda um vínculo normativo, as recomendações existentes (Buit et al. 2011) concordam em que o teor mínimo de CO<sub>2</sub> numa corrente resultante de um processo de captação deverá ser de 95 % (em volume). Atualmente, em todos os gasodutos existentes, esta é a concentração mínima de CO<sub>2</sub> e, em alguns casos, a pureza da corrente de CO<sub>2</sub> transportada no gasoduto é de 99 %. Para outros usos industriais em que não haja a etapa de transporte em gasoduto e, em face da ausência de normalização, as correntes de CO<sub>2</sub> captadas poderão ter outras especificações (DNV - Det Norske Veritas 2010a).

As condicionantes da captação e do armazenamento geológico são analisadas nos capítulos seguintes.

## 5. Transporte de CO<sub>2</sub>

O CO<sub>2</sub> pode ser transportado no estado gasoso, líquido, supercrítico ou sólido. Os meios de transporte possíveis são camião-cisterna, comboio-cisterna, navio ou gasoduto, e a escolha por uma destas opções depende, quer das distâncias de transporte, quer das quantidades que são necessárias transportar. A seleção de um sistema de transporte pode também depender de constrangimentos geográficos (da acessibilidade das vias de comunicação e transporte e da existência de gasodutos já instalados) ou de condicionamentos políticos (principalmente quando o transporte é transfronteiras) e económicos e, deve ser avaliada caso a caso. O sistema de transporte escolhido deve também ser flexível, prevendo a possibilidade de variação das quantidades a transportar em função dos caudais de CO<sub>2</sub> captados na fonte ou em função das necessidades de utilização industrial.

No contexto da CCUS, é necessário deslocar enormes quantidades de CO<sub>2</sub> que, à pressão atmosférica e à temperatura ambiente, correspondem a grandes volumes de CO<sub>2</sub> no estado gasoso. Naturalmente, o transporte de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> no estado gasoso exige instalações e equipamentos de grandes dimensões para as acondicionar.

Habitualmente procede-se à compressão do CO<sub>2</sub> até ao estado supercrítico (massa volúmica superior a 700 kg/m<sup>3</sup>), para transporte em gasodutos, ou então compressão e refrigeração até liquefação (massa volúmica superior a 1000 kg/m<sup>3</sup>), optando-se pelo transporte em navio ou em cisterna (camiões e comboios). No transporte em cisternas é necessário manter um sistema de refrigeração e de isolamento térmico das mesmas para garantir que o CO<sub>2</sub> se encontra apenas no estado líquido, em condições típicas de 1,7×10<sup>6</sup> Pa e a -30°C (Santos 2012). Atualmente, para grandes distâncias e para volumes inferiores a 1500 m<sup>3</sup>, torna-se mais flexível e mais económico o transporte de CO<sub>2</sub> líquido em navios, a pressões moderadas (cerca de 6 bar) e em condições criogénicas. Embora não seja comum, também se pode fazer o transporte de CO<sub>2</sub> no estado sólido em navios mas, os procedimentos de carga e de descarga do material neste estado são mais complexos em termos de regras de segurança.

Segundo definição do IPCC (Doctor et al. 2005) considera-se razoável a distância média de 300 km para o transporte em gasoduto tendo em conta a compatibilização geográfica entre fontes emissoras e locais de utilização ou de armazenamento de CO<sub>2</sub>. As tecnologias de projeto, instalação e operação de gasodutos estão perfeitamente estabelecidas e comprovadas pois, encontram-se em funcionamento desde a década de 70 (séc. XX) para o transporte de gás natural. Este último, sendo uma substância combustível, exige maiores restrições nas regras de segurança de transporte que as necessárias para o transporte de CO<sub>2</sub>. Em face da experiência acumulada com o transporte de gás natural ao longo de mais de cinco décadas, a etapa CCUS relativa ao transporte de CO<sub>2</sub> em condutas é um mero problema de engenharia, resolúvel com as tecnologias comercialmente existentes para o petróleo e o gás natural, operando segundo as regras de segurança técnica em vigor para estes combustíveis (IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG) e Ecofys 2014). Atualmente, a regulamentação para o transporte de CO<sub>2</sub> em gasoduto enquadra-se nas regulamentações gerais de transporte de fluidos em gasodutos, concretamente, na norma internacional geral ISO 13623:2009 (ISO/TC 67/SC 2 2009) desenvolvida para a indústria do petróleo e do gás natural e em várias outras normas da Subcomissão Técnica “ISO/TC67/SC2 - Pipeline transportation systems”. Paralelamente, vários países estabeleceram regulamentações nacionais para o transporte em gasodutos (DNV - Det Norske Veritas et al. 2012a), nomeadamente:

- Alemanha: GL 1995 (*Germanischer Lloyd*) para transporte em navios;
- Canadá: CAN/CSA-Z662-03 (*Canadian Standards Association*) para gasodutos;
- EUA: ASME B31.4, B31.8 e B31G (*American Society of Mechanical Engineers*), API 1104 e API 1107 (*American Petroleum Institute*);
- Federação Russa: SniP2.05.06-85 (Código de construção russo para gasodutos);
- Noruega: DNV-OS-F101 (*Det Norske Veritas*) norma que regulamenta a conceção, construção e operação de gasodutos marinhos;
- Reino Unido: BS 8010 Pt.3, BS 7910 e BS 4515 e R/H/R6 (*British Standards Institute*) para construção e operação de gasodutos e regras de segurança.

As duas empresas de certificação, a alemã *Germanischer Lloyd* e a norueguesa *Det Norske Veritas*, fundiram-se em 2013, na atualmente designada por DNV GL. No que respeita ao projeto e condições de operação de gasodutos é de salientar também o

guião com as “Práticas Recomendáveis para Conceção e Operação de Gasodutos” da DNV (DNV - Det Norske Veritas 2010a). Por razões técnicas, nos gasodutos, o CO<sub>2</sub> é transportado no estado supercrítico, o que significa que reúne características típicas de gás e de líquido. As condições supercríticas para o CO<sub>2</sub> conjugam, simultaneamente, pressões superiores a  $7,4 \times 10^6$  Pa (cerca de 73,8 bar) e temperaturas superiores a 31,1°C. Outra vantagem do transporte no estado supercrítico advém do facto do CO<sub>2</sub> ser também injetado no estado supercrítico para armazenamento nas formações geológicas.

Tipicamente os gasodutos são compostos por várias secções de 12 m de comprimento, construídas em aço-carbono revestido. Para controlo do escoamento, a cada 350 m existem sistemas de proteção de fissuras da conduta e, a cada 16 – 32 km de distância, válvulas de corte de caudal. Os gasodutos terrestres são normalmente enterrados a 1 m de profundidade para evitar ações de vandalismo (Leung et al. 2014). Normalmente, os gasodutos estão sujeitos a temperatura ambiente variável: nos gasodutos terrestres, a temperatura oscila frequentemente entre 8°C a 17°C (Commission of the European Communities 2011), e nos gasodutos marinhos, ronda cerca de 5°C, considerando a sua colocação no fundo oceânico (DNV - Det Norske Veritas 2010a). As pressões típicas de operação dos gasodutos situam-se entre  $10 \times 10^6$  Pa e  $20 \times 10^6$  Pa de forma a garantir a estabilidade do estado supercrítico durante todo o percurso do transporte e prevendo as perdas de carga por atrito. Nas condições típicas de operação dos gasodutos a massa volúmica do CO<sub>2</sub> ronda 800 kg/m<sup>3</sup> (Santos 2012). No estado supercrítico, a viscosidade do dióxido de carbono é menor do que a viscosidade no estado líquido (embora seja superior à viscosidade no estado gasoso) permitindo reduzir as perdas de carga por atrito. A pressões mais elevadas, o risco de mudanças de fase no interior do gasoduto ou do vaso de transporte é também reduzido, evitando-se assim turbulências de escoamento. Sob o ponto de vista operacional de um gasoduto de longa distância, é muito importante que a corrente a transportar permaneça apenas numa única fase para evitar variações bruscas da velocidade de escoamento, da pressão e ainda de temperatura decorrente das variações de pressão (Drescher et al. 2014). A ocorrência destas variações de pressão e de velocidade exige maior capacidade e controlo de bombagem e traduzem-se em maior desgaste do material das instalações de transporte: condutas, válvulas e

---

compressores (Serpa et al. 2011). No entanto, resultados experimentais de instalações CCUS em funcionamento demonstram que o escoamento em duas fases ou mais pode ocorrer durante o processo normal de funcionamento do gasoduto mas, sobretudo, durante as operações de arranque e de encerramento do gasoduto (Munkejord et al. 2013).

Com vista ao transporte em gasoduto em condições de segurança, para que uma corrente de CO<sub>2</sub> possa ser comprimida até ao estado supercrítico, a pureza da corrente tem que ser pelo menos de 95 % (molar) e com um teor de humidade inferior a 50 ppm de H<sub>2</sub>O (Leung et al. 2014) para evitar a formação de ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) que potencia a corrosão. No transporte de CO<sub>2</sub> supercrítico, a presença de água no estado líquido potencia a corrosão em condutas de aço inoxidável (Sim et al. 2014). Verifica-se por testes experimentais e por dados reais que a resistência à corrosão fica diminuída com a associação de impurezas sobretudo de óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>), à presença de água (Brown et al. 2014a).

Segundo as orientações europeias relativas à criação de uma rede europeia de infraestruturas de transporte (Mallon 2014) os gasodutos devem ser construídos em aço-carbono e os limites máximos de impurezas na corrente de CO<sub>2</sub> transportado, incluindo o teor em água, têm que ser permanentemente monitorizados. Ainda segundo estas orientações indica-se como adequado o transporte em gasoduto terrestre até 350 km e em gasoduto marítimo até 100 km sendo que, para além destas distâncias a recomendação é a opção de transporte em navio.

No Quadro 3 estão indicadas as dimensões e condições de transporte de CO<sub>2</sub> em alguns gasodutos atualmente em funcionamento.

**Quadro 3. - Condições de transporte em alguns dos gasodutos atualmente existentes a operar com CO<sub>2</sub> de origem natural e antropogénica (Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF) 2011; Duncan et al. 2009; Global CCS Institute 2014a; ICF International 2009; IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG) e Ecofys 2014; Noothout et al. 2014; Ros et al. 2014; Serpa et al. 2011)**

Gasoduto (nome) Proprietário, data de início de funcionamento	Zona geográfica	Extensão e diâmetro gasoduto	Capacidade		Origem do CO <sub>2</sub> - destino do CO <sub>2</sub>
			Caudal CO <sub>2</sub> (ton /ano)	Pressão (bar)	
<b>Canyon Reef Carriers</b> SACROC, Kinder Morgan CO <sub>2</sub> Company 1971	Texas, EUA	354 km 0,3 - 0,4 m	4,4×10 <sup>6</sup>	140	4 fábricas de processamento de gás natural (Val Verde, Century) – EOR
<b>Sheep Mountain</b> BP, Occidental Permian, ExxonMobil Amerada Hess 1983	Colorado - New Mexico - Texas, EUA	656 km 0,6 m	11×10 <sup>6</sup>	132	Natural (formação de Sheep Mountain) – CO <sub>2</sub> hub
<b>Bati Raman</b> Turkish Petroleum 1983	Turquia	90 km	1,1×10 <sup>6</sup>	170	Natural (formação de Dodan) - EOR
<b>Bravo Pipeline</b> Occidental Permian, Kinder Morgan CO <sub>2</sub> Company 1984	Kansas - Texas, EUA	351 km 0,5 m	7,3×10 <sup>6</sup>	165	Natural (formação de Bravo Dome) – CO <sub>2</sub> hub
<b>Cortez</b> Kinder Morgan CO <sub>2</sub> Company 1984	Utah - Texas, EUA	808 km 0,76 m	24×10 <sup>6</sup>	186	Natural (formação de McElmo Dome) – CO <sub>2</sub> hub
<b>Central Basin</b> Kinder Morgan CO <sub>2</sub> Company 1984	Texas, EUA	230 km 0,4 m	4,3×10 <sup>6</sup>	170	Natural (Denver City CO <sub>2</sub> hub) - McCamey Hub
<b>Anadarko Power River</b> ExxonMobil, Anadarko 1986	Wyoming - Colorado, EUA	258 km 0,71 m	23,6×10 <sup>6</sup>	4,3	Processamento de gás natural (Shute Creek) - EOR
<b>Sleipner</b> Statoil 1996	Sleipner Noruega	160 km	1×10 <sup>6</sup>	65	Processamento de petróleo e de gás natural – aquífero salino
<b>Dakota Gasification Weyburn</b> North Dakota Gasification Co. 2000	North Dakota (EUA) – Weiburn (Canadá)	328 km 0,31 – 0,36 m	5×10 <sup>6</sup>	152	Gasificação de lignites: Great Plains Synfuels & Boundary Dam (termoeletrica)- EOR
<b>Snøhvit</b> Statoil 2006	Hammerfest – Snøhvit Noruega	153 km 0,2 m	7×10 <sup>5</sup>	100	Processamento de gás natural LNG – aquífero salino
<b>OCAP</b> Shell, Linde Gas Benelux, Volker Wessels 2005	Rotterdam, Holanda	97 km 0,3 – 0,66 m	4×10 <sup>5</sup>	21	Produção de H <sub>2</sub> (refinaria Shell Pernis) e de bioetanol (Abengoa Bioenergy) - Produção agrícola em 580 estufas em Westland
<b>Choctaw (NEJD)</b> Denbury Onshore, LLC 2009	Mississipi – Louisiana EUA	294 km 0,5 m	7×10 <sup>6</sup>	7	Natural (Jackson Dome) & Lost Cabin - EOR

---

O Quadro 3 é meramente representativo de alguns dos gasodutos mais antigos e de maior extensão, pois, considerando apenas a zona geográfica da América do Norte (Estados Unidos da América e Canadá) em 2010, existiam 47 gasodutos de alta pressão para transporte de CO<sub>2</sub> perfazendo uma extensão total superior a 6600 km (Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF) 2011).

Atualmente, a maioria dos gasodutos de CO<sub>2</sub> existentes destina-se ao transporte até unidades de recuperação avançada de petróleo (EOR - *Enhanced Oil Recovery*).

O primeiro gasoduto instalado foi o de Canyon Reef Carriers, em 1971, no Texas, com o objetivo de incrementar a produção de hidrocarbonetos de campos de petróleo (EOR). Na Bacia Permiana do estado de Texas existe, atualmente, uma rede de gasodutos que perfaz um percurso superior a 3200 km e que serve principalmente para transportar CO<sub>2</sub>, maioritariamente proveniente de reservatórios naturais para campos de petróleo com vista a operações de EOR. Estima-se que sejam transportados mais de 100 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano nos gasodutos dos Estados Unidos da América (Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF) 2011). No entanto, estes valores relativos ao transporte de CO<sub>2</sub> são extremamente modestos quando comparados com a extensão de gasodutos de gás natural existentes quer na Europa: cerca de  $2 \times 10^6$  km, quer nos EUA: mais de meio milhão de quilómetros (IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG) e Ecofys 2014).

## 6. Utilização de CO<sub>2</sub>

Recordando o esquema da Figura 5, a última etapa do ciclo de vida do dióxido de carbono, no contexto da CCUS, poderá ser a sua utilização em aplicações industriais, na recuperação avançada de hidrocarbonetos ou então o armazenamento geológico em formações geológicas adequadas. As especificações necessárias para a corrente de CO<sub>2</sub> captado poderão ser distintas conforme a utilização final dada ao CO<sub>2</sub>. A utilização do CO<sub>2</sub>, seja em aplicações industriais ou na recuperação avançada de hidrocarbonetos, apresenta a enorme vantagem de abater os custos tecnológicos da captação pela valorização do CO<sub>2</sub> captado que, nesta perspetiva, é convertido de um efluente gasoso indesejável para uma matéria-prima necessária. Por conseguinte, no planeamento de um projeto CCUS, a procura de potenciais utilizadores de CO<sub>2</sub> nas mesmas regiões geográficas em que se situam as fontes emissoras, deverá ser uma etapa a considerar antes até da avaliação da possibilidade de sequestração geológica. As possibilidades existentes para o transporte do CO<sub>2</sub> captado deverão também tomar em consideração o seu destino final e as condicionantes de composição química, estado físico e pressão desejadas para o CO<sub>2</sub> enquanto matéria-prima.

### 6.1. Utilização Industrial

#### **CO<sub>2</sub> como solvente para extração em processos industriais**

A utilização do CO<sub>2</sub> para a extração supercrítica foi patenteada na década de 60 (séc. XX) e desde então tornou-se bastante comum face a outros fluidos supercríticos, por se tratar de uma substância não-tóxica, não combustível e não inflamável.

No estado supercrítico o CO<sub>2</sub> é um excelente fluido para a extração supercrítica devido às suas características especiais - polaridade molecular e constante dielétrica

---

reduzidas, elevada massa volúmica - e, por conseguinte, é utilizado em diversas aplicações industriais (Span e Wagner 1996). Entre estas aplicações conta-se o uso como solvente de extração para a indústria alimentar, por exemplo para a extração da cafeína na produção de preparações solúveis de café ou para a extração de gorduras de aperitivos. Na indústria farmacêutica o CO<sub>2</sub> supercrítico é usado como solvente para substâncias sensíveis à oxidação, nomeadamente substâncias fitoquímicas, tais como polifenóis, carotenóides ou flavonóides (Sanjaya et al. 2014). O CO<sub>2</sub> supercrítico é também um solvente adequado para alcanos de cadeia média-curta e outros constituintes do petróleo (Shi et al. 2015).

### **CO<sub>2</sub> para a carbonatação de bebidas**

A indústria alimentar conta com duas outras formas de utilização de CO<sub>2</sub>: embalagens em atmosfera modificada e carbonatação de bebidas. Atualmente, nos EUA a produção de refrigerantes é uma forma significativa de utilização de CO<sub>2</sub> captado de fontes antropogénicas (Parsons Brinckerhoff e Global CCS Institute 2011).

### **CO<sub>2</sub> como matéria-prima para síntese química de substâncias**

O CO<sub>2</sub> pode ser usado como reagente na síntese de metanol, de polímeros e copolímeros carbonatados (por exemplo o plástico PC - policarbonato), de epóxidos, ácido fórmico e de ureia, que é por sua vez usada no fabrico de fertilizantes químicos para a agricultura.

Existem várias vias alternativas para a síntese química de metanol, sendo que, um desses métodos de produção prevê a utilização de CO<sub>2</sub> captado de fontes estacionárias industriais (Luu et al. 2015) no processo de reformação de metano pela via seca. Em alternativa, a hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> é uma possibilidade para a síntese, quer de metanol, quer de éter dimetílico (Oyola-Rivera et al. 2015; Saeidi et al. 2014).

Os adubos químicos agrícolas são compostos orgânicos ricos em azoto, fósforo e potássio e que envolvem três substâncias fundamentais: amoníaco (NH<sub>3</sub>), ácido

fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). A síntese de amoníaco é energeticamente muito intensiva e feita a partir do metano do gás natural. A ureia constitui um produto químico de grande importância industrial não apenas para o fabrico de fertilizantes, setor de atividade que se mantém em expansão, quer pela cada vez maior procura de fertilizantes agrícolas quer como matéria-prima para outras indústrias de plásticos, adesivos e colas (Edrisi et al. 2016). O processo de fabrico tradicional da ureia utiliza o método de síntese Haber-Bosch em uso comercial desde há várias décadas, que utiliza metano como matéria-prima. Seja por este processo, ou pelo novo método de síntese que recorre aos ciclos de regeneração química (processo *chemical looping* que é tratado neste trabalho), a síntese de ureia é uma forma de utilizar grandes quantidades de  $\text{CO}_2$  oriundo da captação de fontes estacionárias.

As características químicas do  $\text{CO}_2$  supercrítico são também ideais para a síntese bioquímica catalítica de ácidos carboxílicos (Budisa e Schulze-Makuch 2014).

### **$\text{CO}_2$ para a utilização agrícola e cultivo de microalgas e de cianobactérias - biofixação**

A massa de tecido vegetal de uma planta é dependente da taxa de fotossíntese de uma planta, ou seja, da capacidade de conversão da energia solar incidente na planta em matéria vegetal dessa planta. O dióxido de carbono é captado pelas plantas, converte-se no substrato das reações fotossintéticas com a correspondente libertação de  $\text{O}_2$  e transforma-se em matéria orgânica: o tecido vegetal é principalmente composto por glícidos e polissacarídeos (Wilcox 2012). Devido à captação de  $\text{CO}_2$  pelas plantas para a fotossíntese, as florestas, campos agrícolas e pastagens são considerados sumidouros de  $\text{CO}_2$ . Por outro lado, o  $\text{CO}_2$  é libertado de novo para a atmosfera pelas reações de respiração celular e pela decomposição aeróbia da matéria orgânica pelos microrganismos do solo que decompõem folhas, troncos, raízes mortas e outros restos vegetais. No entanto, considerando o ciclo de vida global de uma planta, o consumo de  $\text{CO}_2$  excede largamente a sua devolução para a atmosfera resultando, efetivamente, em sumidouro.

Em termos de biosequestração, as culturas agrícolas, que se caracterizam por colheitas regulares e com massa vegetal menos densa quando comparadas com as florestas, têm menor capacidade de sumidouro. No entanto, a produção agrícola de uma determinada cultura vegetal pode ser incrementada com o aumento da fotossíntese através da disponibilização de maior quantidade de CO<sub>2</sub>. É possível aumentar significativamente a produção de uma cultura vegetal colocando-a numa atmosfera enriquecida em CO<sub>2</sub> até concentrações de cerca de 1,5 %, com a vantagem adicional de se verificar maior eficácia da utilização da água de rega devido ao incremento da fotossíntese (Kikuchi 2009). O CO<sub>2</sub> captado em fontes emissoras pode utilizado para enriquecer a atmosfera de estufas de produção agrícola elevando a concentração de CO<sub>2</sub> nas estufas para níveis de 0,7 % a 1,0 % (Dion et al. 2011; Roy et al. 2014). Estudos efetuados em culturas em estufas agrícolas (Cure e Acock 1986; Kimball e Idso 1983; Sánchez-Guerrero et al. 2009) demonstram que para os níveis de CO<sub>2</sub> referidos nas estufas, o aumento de produção das culturas pode atingir 33 a 36 %, resultando na duplicação da eficiência de utilização da água para essas culturas.

A biofixação de CO<sub>2</sub> em tecidos vegetais não representa uma forma de remoção definitiva do CO<sub>2</sub> dos processos antropogénicos, como acontece com a sequestração geológica, com a correspondente transferência do CO<sub>2</sub> para o ciclo geológico (recordar-se o balanço de massa do ciclo de CO<sub>2</sub> representado na Figura 1). Contudo, a biofixação de CO<sub>2</sub> traduz-se na melhoria dos métodos de produção de alimentos e de produtos de valor acrescentado para as indústrias alimentar e farmacêutica, como por exemplo os pigmentos e os antioxidantes que se obtêm das microalgas. Esta é uma vantagem muito significativa num mundo em crescimento populacional acelerado.

Na Holanda, desde 2005 que a empresa OCAP (*OCAP - Organic Carbondioxide for Assimilation of Plants*), uma subsidiária da empresa de gases Linde Gas, gere uma rede de gasodutos que distribui cerca de  $4 \times 10^5$  ton CO<sub>2</sub> /ano, desde o porto de Roterdão até Amesterdão, para cerca de 580 estufas de produção de floricultura ([www.ocap.nl](http://www.ocap.nl)). O CO<sub>2</sub> distribuído pela OCAP é oriundo de fontes industriais, nomeadamente da refinaria da SHELL em Pernis e, desde 2010, de uma unidade de produção de bioetanol da empresa Abengoa (Ros et al. 2014).

A utilização de CO<sub>2</sub> para a produção agrícola está sujeita a consumos sazonais que são consequência, quer do próprio regime de cultivo de determinadas espécies, quer da

---

disponibilidade da luz solar que é, evidentemente, maior nos meses de verão, e da qual depende a taxa de fotossíntese e o consumo de CO<sub>2</sub>. A flexibilidade da rede de gasodutos em situações deste género é fundamental para garantir a continuidade do processo e a segurança do abastecimento aos fornecedores.

A utilização de CO<sub>2</sub> para o cultivo de microalgas e de cianobactérias é um setor de aplicação que está estudado como uma forma de valorização do produto (Mata et al. 2010; Miguel 2010). Embora as microalgas e as cianobactérias não sejam plantas também realizam fotossíntese usando o CO<sub>2</sub> como substrato para síntese de biomassa. Existem inúmeros géneros de microalgas de habitat também variados - marinho, aquático, salobro ou hipersalino - e que produzem substâncias de interesse para a indústria farmacêutica como por exemplo: pigmentos como os carotenóides que se podem extrair dos géneros *Haematococcus*, *Dysmorphococcus* ou *Dunaliella*, ou antioxidantes - ácidos gordos polinsaturados (EPA, ALA, DHA) extraíveis do género *Nannochloropsis*. Algumas espécies, *Dunaliella salina* ou o *Botryococcus braunii* por exemplo, são capazes de acumular glicerol na sua estrutura celular até cerca de metade da sua massa (Leach et al. 1998). O glicerol é um precursor do biodiesel e pode até ser usado diretamente como combustível. Para além do valor acrescentado de alguns produtos de síntese, a biomassa de microalgas pode também ser usada como biocombustível, transformando-se em energia por processos de digestão anaeróbia, fermentação ou até gasificação (Cuéllar-Franca e Azapagic 2015). A cultura de microalgas não está suficientemente desenvolvida de forma comercial, porque fazê-lo não é tarefa fácil: a cultura de microalgas é mais dispendiosa quando comparada com qualquer cultura agrícola porque envolve grandes volumes de água com sais minerais, sistemas de arejamento e de dissolução do CO<sub>2</sub> no meio aquoso e ainda, no caso das culturas interiores, iluminação artificial e climatização para manutenção de temperaturas moderadas (15 a 30°C). Por outro lado, as culturas de microalgas ao ar livre são alvo fácil de contaminações por predadores (sobretudo protozoários) e competidores de nutrientes, como as bactérias.

Uma outra aplicação possível pela biosequestração de CO<sub>2</sub> é a produção de biomassa para ser utilizada como combustível, quer seja através da sua combustão direta ou

gasificação, ou pela conversão em biocombustíveis. Dos biocombustíveis, a utilização do biodiesel tem sido amplamente difundida, e de acordo com o estipulado na Diretiva comunitária 2009/30/CE (Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia 2009b), a meta para 2020, prevê a inclusão de uma taxa de 10 % de biodiesel em diversos combustíveis para o setor dos transportes rodoviários. O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos de óleos vegetais extraídos das sementes de diversas plantas: girassol, colza, palma, soja, linhaça, etc.

### **CO<sub>2</sub> como fluido para sistemas de refrigeração**

O dióxido de carbono foi uma das primeiras substâncias a ser usada como fluido de refrigeração até ser substituído, na década de 60, pelos compostos carbonohalogenados (CFC, HCFC, HFC) que apresentavam maior desempenho térmico. No entanto, com a progressiva erradicação destas substâncias por ação dos Protocolos de Montreal e de Kyoto, no final do século passado, o CO<sub>2</sub> foi novamente encarado como um fluido de refrigeração de referência. Atualmente, devido às suas características e ausência de toxicidade é adotado em variadas aplicações de refrigeração, sobretudo em equipamentos de conservação de alimentos em superfícies comerciais (Pearson 2012).

O CO<sub>2</sub> é também considerado como um excelente fluido para os sistemas de climatização e, sobretudo, adequado para a refrigeração, adaptando-se para ambientes com temperaturas que variam de -20°C a 30°C (Calm 2008).

As aplicações anteriormente apresentadas são apenas algumas das atualmente possíveis e que estão comprovadas. Estima-se que a utilização de CO<sub>2</sub> captado de fontes antropogénicas poderá contribuir com a mitigação de cerca de  $7 \times 10^9$  ton CO<sub>2</sub> /ano (valores globais mundiais) o que representa bastante mais do que as emissões evitadas pela utilização conjunta da energia nuclear, eólica e com o recurso aos biocombustíveis (Leung et al. 2014).

## 6.2. Utilização de CO<sub>2</sub> para a Recuperação Avançada de Hidrocarbonetos

A injeção de CO<sub>2</sub> em reservatórios de petróleo (ou de gás natural) despressurizados, vulgarmente designada por *EOR – Enhanced Oil Recovery* (no caso de reservatórios de gás natural designa-se por *EGR – Enhanced Gas Recovery*), constitui um caso particular em que, simultaneamente, ocorre a utilização e o armazenamento parcial do CO<sub>2</sub>. A recuperação avançada de petróleo e de gás natural por injeção de CO<sub>2</sub> é uma técnica corrente na indústria petrolífera, que foi testada pela primeira vez em 1972 nos campos de petróleo do Texas. Após uma fase de produção primária, tipicamente, a pressão dos reservatórios de petróleo ou de gás natural em exploração experimenta reduções progressivas resultantes da extração dos fluidos que sustentavam a pressão original do reservatório e, em consequência, a extração dos hidrocarbonetos torna-se cada vez mais difícil.

Quando se injeta CO<sub>2</sub> num reservatório de petróleo ou de gás natural, em condições de pressão e de temperatura adequadas para a EOR ou EGR, o CO<sub>2</sub> atua como um solvente misturando-se com os hidrocarbonetos que se encontram retidos na estrutura microporosa da rocha reservatório (Leach et al. 2011). Este processo de mistura aumenta extraordinariamente a extração de hidrocarbonetos face ao método de recuperação primitivo por injeção de água. Uma quantidade significativa do CO<sub>2</sub> injetado dissolve-se no petróleo reduzindo a sua viscosidade e facilitando o seu escoamento e circulação no reservatório, logo, facilitando também a sua extração.

Para além do processo de mistura do CO<sub>2</sub> com os hidrocarbonetos, ocorrem também, naturalmente, interações de natureza física e geoquímica entre o CO<sub>2</sub> e o reservatório que retêm uma parte do CO<sub>2</sub> injetado na sua estrutura, fração que nunca retornará à superfície (Azzolina et al. 2015). Na superfície, o CO<sub>2</sub> é separado dos hidrocarbonetos e de novo injetado no reservatório mantendo-se em circulação. A recirculação do CO<sub>2</sub> através do reservatório é balanceada pela extração de hidrocarbonetos e da água de formação do reservatório. O movimento do CO<sub>2</sub> no reservatório ocorre em situação de

---

baixas pressões e não de pressões elevadas, como sucede no caso da sequestração pura em que o CO<sub>2</sub> é injetado no estado supercrítico.

A injeção de CO<sub>2</sub> nestes reservatórios explorados exerce, entre outras ações, o efeito de pressurização do reservatório o que, para além de ser um auxílio à extração dos hidrocarbonetos aí existentes, contribui para o prolongamento do período útil de exploração desse reservatório. Inevitavelmente, parte do CO<sub>2</sub> injetado, aquele que se dissolveu no petróleo, retorna à superfície na forma dissolvida e será de novo separado dos hidrocarbonetos, no entanto, a restante porção do CO<sub>2</sub> injetado ficará retida no reservatório. Ao fim de diversos ciclos de injeção de CO<sub>2</sub> – extração por recuperação avançada – processamento do petróleo ou gás natural e, de novo, a separação do CO<sub>2</sub>, a grande maioria do CO<sub>2</sub> inicialmente injetado ficará geologicamente armazenada mediante diferentes tipos de mecanismos de sequestração geológica: meramente físicos ou então físico-químicos (os mecanismos de sequestração geológica serão objeto de detalhe adiante neste trabalho).

A injeção de CO<sub>2</sub> em formações geológicas com a finalidade da recuperação avançada de hidrocarbonetos (EOR ou EGR) é uma forma de **utilização do CO<sub>2</sub>** na qual, à priori, se sabe que uma fração do CO<sub>2</sub> injetado ficará retida no reservatório sem retorno à superfície, ou seja, sequestrada; contudo, uma parte significativa do CO<sub>2</sub> injetado no reservatório de hidrocarbonetos retornará à superfície misturado com os fluidos de extração, enquanto estiver em curso a exploração de hidrocarbonetos nesse reservatório. Dependendo das características dos reservatórios, o período de exploração em recuperação avançada poderá levar algumas décadas (20 ou 30 anos). Assim, a utilização de CO<sub>2</sub> para EOR ou EGR não corresponde ao conceito de armazenamento geológico **permanente** e, por isso, é imperativo fazer a distinção entre as duas situações. Não obstante, é possível associar as duas vertentes de aplicação do CO<sub>2</sub> captado de fontes antropogénicas desde que se reúnam condições adequadas para essa conjugação: este é o caso dos processos em curso na Bacia do rio Powder em Wyoming que estão a ser adaptados à Bacia de Ordos na China e que envolve a conversão de carvão em combustíveis líquidos (CTL) com a EOR (Zunsheng et al. 2014).

---

Até ao momento, a forma de utilização do CO<sub>2</sub> mais importante, em termos das quantidades envolvidas, é a EOR (petróleo) que se pratica desde há cerca de 40 anos em diversos locais geográficos e que toma particular expressão em Weiburn (Canadá) e nas explorações de petróleo do Texas (EUA). Atualmente, devido à injeção sistemática de CO<sub>2</sub> para EOR, os reservatórios de Weiburn encontram-se cheios de CO<sub>2</sub> em cerca de 60 % da sua capacidade. Nos estados do Colorado e de New Mexico, o CO<sub>2</sub> é retirado de reservatórios naturais, transportado até às explorações petrolíferas do Texas, através de uma rede de gasodutos construída especificamente para o efeito, e injetado sob pressão nos reservatórios de petróleo despressurizados para facilitar a expulsão do petróleo. Posteriormente o CO<sub>2</sub> misturado com o petróleo é separado e recuperado e, de novo, injetado nos reservatórios de petróleo. Nestes processos americanos, apenas cerca de 20 a 40 % do CO<sub>2</sub> injetado é recuperado com o petróleo ficando o restante CO<sub>2</sub> retido na formação rochosa. Na verdade, no Texas, embora sem a formalidade da designação, este sistema de recuperação avançada constituía já um ciclo processual CCUS, integrando até todas as etapas do ciclo. A necessidade de separar o CO<sub>2</sub> do petróleo recebido à superfície motivou o desenvolvimento de tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> a partir de misturas de hidrocarbonetos.

A recuperação avançada de hidrocarbonetos constitui uma oportunidade para armazenar algum CO<sub>2</sub> de origem antropogénica ao mesmo tempo que oferece a vantagem de compensar os custos associados à captação do CO<sub>2</sub> dessas fontes através da produção acrescida de petróleo e/ ou gás natural. A capacidade de produção acrescida de hidrocarbonetos resultante da injeção de CO<sub>2</sub> depende das características geológicas do reservatório e das características dos hidrocarbonetos que contém, contudo, a literatura existente refere a recuperação extraordinária de cerca de 5 % a 15 % da quantidade original de hidrocarbonetos existentes num reservatório. Atualmente, nos EUA cerca de 90 % do CO<sub>2</sub> usado para EOR /EGR provém de fontes antropogénicas próximas e, em média, cerca de 0,3 ton CO<sub>2</sub>/barril de petróleo extraído (0,15 - 0,5 ton CO<sub>2</sub>/ barril petróleo) permanece retido nos reservatórios (Khesghi et al. 2010).

## 7. Unidades CCUS em diversos setores de atividade industrial

Nos Quadros 4, 5 e 6 listam-se unidades industriais que atualmente incluem a captação e posterior utilização do CO<sub>2</sub> em diversos setores de atividade. A informação encontra-se agregada segundo três setores de atividade económica, respetivamente:

- Unidades de processamento de gás natural que procedem à captação de CO<sub>2</sub> de misturas gasosas do tipo CH<sub>4</sub> /CO<sub>2</sub>;
- Instalações produtoras de eletricidade sejam unidades de gasificação de combustíveis, principalmente de carvão, centrais termoelétricas ou de cogeração. Nas centrais termoelétricas e de cogeração o CO<sub>2</sub> é captado de misturas gasosas do tipo N<sub>2</sub> /CO<sub>2</sub> enquanto que no caso das unidades de gasificação a separação é feita de misturas H<sub>2</sub> /CO<sub>2</sub>.
- Indústrias químicas: sob esta designação encontram-se agrupadas unidades industriais com processos produtivos muito distintos e que incluem refinarias, fábricas de fertilizantes, de biodiesel, de metanol, de olefinas e de produtos químicos minerais. Em consequência desta diversidade, as misturas gasosas de onde o CO<sub>2</sub> é captado são também muito distintas.

Estes quadros não pretendem ser exaustivos do número de unidades existentes, mas antes ilustrar o desenvolvimento tecnológico atual. À data de elaboração deste documento, as listagens destes quadros contemplam unidades industriais sobre as quais há registos de dados tecnológicos sobre as estratégias de captação e consequente utilização do CO<sub>2</sub> separado. No entanto, as tecnologias CCUS estão atualmente em grande desenvolvimento e, por isso, a informação disponível fica desatualizada. Informação diversa, com respeito, quer às tecnologias de captação, quer ao destino final do CO<sub>2</sub> captado, encontra-se disponível nas bases de dados publicamente acessíveis de diversos organismos e instituições, entre os quais se destacam:

- MIT – *Massachusetts Institute of Technology /MIT Energy Initiative*, MIT CCS Project Database: <http://sequestration.mit.edu/tools/projects/index.html>;
- DOE /NETL - *U.S. Department of Energy's National Energy Technology Laboratory*, NETL CCUS Database: <http://www.netl.doe.gov/research/coal/carbon-storage/cs-global/database> baseada no programa Google Earth;
- ZEROCO2 - *Zero Emission Resource Organization (ZERO)* <http://www.zeroco2.no/projects>
- OpenCCS - Base de dados do *Global CCS Institute* <http://www.globalccsinstitute.com/projects/browse>.
- IEA Greenhouse Gas R&D Programme RD&D Database <http://ieaghg.org/ccs-resources/rd-database>

Apesar da existência destas bases de dados que constituíram um auxílio precioso para a agregação da informação constante nos quadros seguintes, é de salientar que a obtenção de informação e, sobretudo, a confirmação de dados sobre estes processos CCUS adiante mencionados, foi um trabalho de investigação moroso e minucioso. No contexto socioeconómico atual, as empresas mudam muitas vezes de proprietários e, conseqüentemente, de estratégias e, por conseguinte, a informação constante nas tabelas seguintes poderá ter sofrido alterações resultantes desta dinâmica empresarial, principalmente no que respeita à validade dos endereços de internet apresentados.

Os maiores desenvolvimentos ao nível das tecnologias CCUS têm sido demonstrados na América do Norte, na Austrália, na China mas também nos Emirados Árabes Unidos, Índia e Japão (Global CCS Institute 2014a; Tontiwachwuthikul et al. 2013). Infelizmente, nesta área, a União Europeia sofreu diversos retrocessos com o cancelamento de diversos projetos CCUS que, se tivessem sido viabilizados, fariam também parte das listas dos Quadros 4, 5 e 6. Assim, o número de instalações CCUS em funcionamento na Europa restringe-se às duas unidades da Noruega /Mar do Norte. Duas das principais razões, conhecidas, para o abandono de vários projetos CCUS europeus residiram na falta de capacidade financeira para a sua execução e ainda na falta de aceitação por parte

---

da opinião pública (sobretudo na Alemanha e na Itália). É de realçar que o Reino Unido tem sido o país da União Europeia onde a vontade política expressa em diversos documentos informativos e normativos, o número de estudos realizados sobre a CCUS e o número de projetos industriais se têm destacado e, a manter-se esta dinâmica e orientação estratégica, é de prever que, em breve, se encontrem em funcionamento no Reino Unido diversas instalações CCUS associadas a aglomerações (*clusters*) industriais, quer do setor eletroprodutor, quer do setor de processamento de hidrocarbonetos.

É ainda de realçar que o acesso à informação sobre as instalações CCUS na China, Índia e Japão é muito mais complexo do que nas restantes regiões do mundo, desde logo pela barreira linguística mas, sobretudo porque na China, há dificuldade no acesso à informação, onde importantes motores de pesquisa de informação, como é o caso do “Google”, se encontram inacessíveis.

**Quadro 4. - Unidades industriais com projetos CCUS atualmente em funcionamento. Setor de atividade: processamento de gás natural (pré-combustão) correspondente à separação de misturas do tipo CO<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub>**

(Al-Meshari 2013; Blue Source 2008; DiPietro et al. 2012; Dooley et al. 2009; Geogreen 2011; Global CCS Institute 2013; 2014a; b; Interagency Task Force on Carbon Capture and Storage 2010; Michael E. Parker et al. 2011; Pettersen 2011; Ross e Cuellar 2009; SBC Energy Institute e Schlumberger Business Consulting (SBC) 2012; United Nations Industrial Development Organization - UNIDO 2010; UOP Honeywell LLC. 2009; Wagensveld 2013; Zakkour e Cook 2010)

Identificação	Origem da corrente gasosa	Tecnologia	Destino final CO <sub>2</sub> captado
<p><b>Val Verde</b> Texas, <b>E.U.A.</b> <a href="http://bluesource.com/4c-valverde.html">http://bluesource.com/4c-valverde.html</a> Sandridge Energy, Occidental Petroleum (Oxy) Val Verde (Blue Source), Canyon Reef Carriers (Kinder Morgan)</p>	<p>1,7×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> gás natural /ano proveniente de várias unidades de exploração de gás natural na Bacia Permiana do Texas Composição: <b>25 - 50 % CO<sub>2</sub></b>; 50 - 75 % CH<sub>4</sub> Início da captação: 1972</p>	<p>Desidratação com PEG seguida de absorção física pelo processo <b>SELEXOL™</b>. Recuperação do solvente por despressurização. Captação: <b>1,3×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> Corrente final: 1,19×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>CO<sub>2</sub>/ano, (95 % CO<sub>2</sub>, 12,4 MPa)</p>	<p><b>EOR</b> Transporte nos gasodutos Val Verde (132 km) e Canyon Reef Carriers (224 km) para Sharon Ridge. Injeção na formação calcária de <b>Canyon Reef</b> (1830 - 2135 m de profundidade) dos campos de petróleo de Occidental Petroleum and Chevron</p>
<p><b>Sleipner</b> Mar do Norte, <b>Noruega</b> <a href="http://www.statoil.com/en/TechnologyInnovation/NewEnergy/Co2CaptureStorage/Pages/SleipnerVest.aspx">http://www.statoil.com/en/TechnologyInnovation/NewEnergy/Co2CaptureStorage/Pages/SleipnerVest.aspx</a> Statoil (desde 1990 exploração de gás e injeção)); Schlumberger (captação e injeção)</p>	<p>Petróleo leve 14×10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/dia (3×10<sup>5</sup> barris/dia) e gás natural 36×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> gás natural/dia do reservatório Heimdal (2500m profundidade) Composição: <b>9 - 15 %CO<sub>2</sub></b>; 85 - 91 % CH<sub>4</sub> Início da captação: 1996</p>	<p>Absorção química usando aminas ativadas pelo processo <b>BASF OASE® purple (MDEA)</b> Captação: <b>1,1 - 1,2×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> Corrente final: 96 - 99 % CO<sub>2</sub> e 1 - 4 % CH<sub>4</sub></p>	<p><b>Sequestração geológica</b> Todo o processo é <i>offshore</i> Injeção em aquífero salino, a 800 m de profundidade na formação de <b>Utsira</b> (arenito com 200 m espessura).</p>
<p><b>Snøhvit</b> Hammerfest, <b>Noruega</b> <a href="http://www.statoil.com/en/ouoperations/explorationprod/ncs/snoehvit/pages/default.aspx">http://www.statoil.com/en/ouoperations/explorationprod/ncs/snoehvit/pages/default.aspx</a> Statoil ASA, Petoro AS, Total E&amp;P Norge AS, GDF Suez E&amp;P Norge AS, Norsk Hydro, Hess Norge</p>	<p>7×10<sup>9</sup> m<sup>3</sup> gás natural/ano dos reservatórios do Mar de Barents Composição: <b>5 - 8 %CO<sub>2</sub></b> ; 92 - 95 % CH<sub>4</sub> 2007 exploração de gás; Início da captação: 2008</p>	<p>LNG Liquefação do gás natural até -163°C Absorção química usando aminas ativadas pelo processo <b>BASF OASE® purple (MDEA)</b> Captação: <b>6 - 7×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b></p>	<p><b>Sequestração geológica</b> Transporte de Hammerfest até Snøhvit (Mar de Barents) em gasoduto 153 km. Injeção de 7×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano em aquífero salino (formação de <b>Tubåen</b>) arenito a 2500 m de profundidade</p>
<p><b>Shute Creek</b> LaBarge, Wyoming, <b>E.U.A.</b> <a href="http://corporate.exxonmobil.com/~~/media/Brochures/2009/news_pub_Carbon_Capture_Storage_brochure.pdf">http://corporate.exxonmobil.com/~~/media/Brochures/2009/news_pub_Carbon_Capture_Storage_brochure.pdf</a> ExxonMobil; ChevronTexaco, Anadarko Petroleum Corporation</p>	<p>Gás natural da exploração de Wyoming: 20,4 ×10<sup>6</sup>Nm<sup>3</sup> gás natural/dia Início exploração de gás: 1986 Composição: <b>65 %CO<sub>2</sub></b>, 21 % CH<sub>4</sub>, 7 % N<sub>2</sub>, 5 % H<sub>2</sub>S e 0,6 % He Início da captação por CFZ™ 2009</p>	<p>Sistema <b>Selexol™</b> em 2 etapas para captação de H<sub>2</sub>S e de CO<sub>2</sub> que são injetados Separação criogénica do CO<sub>2</sub> pelo processo <b>Controlled Freeze Zone™ (CFZ™)</b> da ExxonMobil. Captação: <b>7×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> (75 % do CO<sub>2</sub> produzido) Pureza: 95 % CO<sub>2</sub>.</p>	<p><b>EOR</b> Transporte em gasoduto por mais de 460 km injeção 1×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano em <b>Rangely Weber</b> (Chevron Texaco), 2,4×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano em <b>Salt Creek</b> (Anadarko) e em <b>LaBarge</b> (ExxonMobil) 4×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</p>

<p><b>Century Plant</b> Pecos County, West Texas, <b>E.U.A.</b> <a href="http://www.oxy.com/OurBusinesses/OilAndGas/Technology/Operations/Pages/GasProcessing.aspx">http://www.oxy.com/OurBusinesses/OilAndGas/Technology/Operations/Pages/GasProcessing.aspx</a> Occidental Petroleum (Oxy), Sandridge Energy</p>	<p>Fábrica de Pikes Peak de processamento de gás natural com <b>65 % CO<sub>2</sub></b> Início projeto: 2008 Início da captação: 2010</p>	<p>Processo integrado em 2 etapas: 1. Fracionamento CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> por refrigeração (DRCF) reduzindo o CO<sub>2</sub> para 21 % 2. Absorção pelo processo <b>SELEXOL™ UOP</b> Captação: <b>8,4×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b></p>	<p><b>EOR</b> Transporte 260 km em gasoduto até aos campos de petróleo de <b>Kinder Morgan</b> na Bacia Permiana do Texas. Injeção 5×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</p>
<p><b>Petrobrás Lula Oil Field CCS</b> Rio de Janeiro, Bacia de Santos, <b>Brasil</b> <a href="https://sequestration.mit.edu/tools/projects/lula.html">https://sequestration.mit.edu/tools/projects/lula.html</a> Petrobrás ; BG E&amp;P Brasil Lt. ; Petrogal Brasil S.A.</p>	<p>Fábrica de processamento de petróleo leve e de gás natural com <b>8 % - 15 % de CO<sub>2</sub></b> Processamento de 10×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> gás natural /dia. Testes piloto: 2011 Início da captação: 2013</p>	<p>Separação por membranas. Informação sobre a tecnologia utilizada não disponível Captação: <b>7×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b></p>	<p><b>EOR &amp; EGR</b> Sem transporte, injeção direta na plataforma <i>offshore</i> localizada a 300 km do Rio de Janeiro – <b>Bacia de Santos</b>. Injeção 35000 m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/dia alternada de água e gás (WAG) no campo Lula (reservatório carbanatado) a 2100 m de profundidade.</p>
<p><b>Lost Cabin - Bell Creek</b> Wyoming, <b>E.U.A.</b> <a href="http://www.undeerc.org/pcor/co2sequestrationprojects/BellCreek.aspx">http://www.undeerc.org/pcor/co2sequestrationprojects/BellCreek.aspx</a> Conoco Philips, Denbury Onshore LLC <b>Plains CO<sub>2</sub> Reduction Partnership</b></p>	<p>Fábrica Lost Cabin de processamento de gás natural: 8,33×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> /dia Composição: <b>20 % CO<sub>2</sub></b> ; 12 %H<sub>2</sub>S Início da captação: 2012 Transporte: 2012 Injeção: 2013</p>	<p>Absorção pelo processo <b>SELEXOL™</b> a -1°C Captação: <b>1×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> Produto final: 97 % CO<sub>2</sub></p>	<p><b>EOR</b> Transporte 373 km no gasoduto Denbury desde Lost Cabin até ao campo de petróleo de Belle Creek (Montana). Injeção 9×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano nos arenitos da formação <b>Muddy</b> a 1400 m profundidade.</p>
<p><b>Uthmaniyah</b> <b>Arábia Saudita</b> <a href="http://www.saudiaramco.com/">http://www.saudiaramco.com/</a> Saudi Aramco</p>	<p>Fábrica de liquifação de gás natural Hawiyah Fábrica: 2008 Unidade dessulfuração: 2011 Início da captação: 2014</p>	<p>Absorção química usando aminas primárias pelo processo <b>Fluor Econamine FG+</b> DGA Captação: <b>8×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b></p>	<p><b>EOR</b> Transporte em gasoduto terrestre por 70 km até campo de petróleo de <b>Ghawar</b>. Injeção de 2000 ton CO<sub>2</sub>/dia em formações jurássicas de argila e carbonatos a profundidades de 1800 e 2100 m em Uthmaniyah</p>

**Quadro 5. - Unidades industriais com projetos CCUS atualmente em funcionamento. Setor de atividade: produção de electricidade. Separação de misturas CO<sub>2</sub> –N<sub>2</sub> (após-combustão) e de misturas CO<sub>2</sub> –H<sub>2</sub> resultantes de processos de gasificação considerados pré-combustão (Anderson et al. 2014; Dakota Gasification Company 2012; Dooley et al. 2009; Folger 2014a; Ho et al. 2011; Mumford et al. 2012; Peck et al. 2013; Schoff 2012; Southern Company 2014; Tang et al. 2014)**

Identificação	Origem da corrente gasosa	Tecnologia	Destino do CO <sub>2</sub>
<p>Central de cogeração a carvão <b>AES Shady Point</b> Power Plant Panama, Oklahoma, <b>E.U.A.</b> <a href="http://www.aes.com/about-us/aes-locations/default.aspx">http://www.aes.com/about-us/aes-locations/default.aspx</a> AES Corporation</p>	<p>Gás de queima da central de cogeração 320 MWe. 4 unidades de combustão em leito fluidizado circulante (caldeiras CFB) a carvão de pedra: 8×10<sup>5</sup> ton carvão /ano Captação: 1991</p>	<p>Captação de <b>1,2×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> processo de absorção por reação química com aminas <b>ABB Lummus</b> Global Process (15 a 20 % MEA) Eficiência 96 % de captação CO<sub>2</sub> Captação de SO<sub>2</sub> com calcário</p>	<p><b>Utilização industrial: carbonatação</b> 330 ton CO<sub>2</sub>/dia de qualidade adequada para a <b>indústria alimentar</b> é usada para a carbonatação de bebidas, congelação e refrigeração de alimentos</p>
<p>Central de cogeração a carvão <b>AES Warrior Run</b> Power Plant Cumberland, Maryland, <b>E.U.A.</b> <a href="http://www.aes.com/about-us/aes-locations/default.aspx">http://www.aes.com/about-us/aes-locations/default.aspx</a> AES Corporation</p>	<p>Gás de queima da central de cogeração 180 MWe. Unidades de combustão em leito fluidizado circulante (caldeiras CFB) a carvão de pedra: 6,5×10<sup>5</sup> ton carvão /ano Captação: 2000</p>	<p>Captação de <b>7,3×10<sup>4</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> processo de absorção por reação química com aminas <b>ABB Lummus</b> Global Process (15 - 20 % MEA) Eficiência 96 % de captação CO<sub>2</sub></p>	<p><b>Utilização industrial: carbonatação</b> 200 ton CO<sub>2</sub>/dia para a indústria alimentar (carbonatação de bebidas, refrigeração, congelação) e para fabrico de extintores de incêndio e de gelo seco</p>
<p>Gasificação de lignites - produção de gás natural <b>Great Plains Synfuels</b> Beulah, North Dakota, <b>E.U.A.</b> <a href="http://www.dakotagas.com/CO2_Capture_and_Storage/">http://www.dakotagas.com/CO2_Capture_and_Storage/</a> Dakota Gas (Basin Electric); Cenovus (Weiburn) ; Apache Energy (Midale) <b>Plains CO<sub>2</sub> Reduction Partnership</b></p>	<p>Gás de síntese (13×10<sup>3</sup> ton/dia) da gasificação de lignite (18×10<sup>3</sup> ton/dia) Produção: 3050 ton CH<sub>4</sub> (SNG)/dia ; 1×10<sup>5</sup> ton (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /ano ; 4×10<sup>5</sup> ton NH<sub>3</sub> /ano Gasificação de lignite: 1984 Início da captação: 2000</p>	<p>14 Gasificadores de leito fluidizado Lurgi Mark IV; T<sub>gasificação</sub> = 1200°C. Metanização do CO com catalisador de níquel Captação: <b>3×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> (50 % emissões) <b>Processo Rectisol™ Lurgi</b> a -70°C Produto final: 96 % CO<sub>2</sub> ; 2,5 % H<sub>2</sub>S</p>	<p><b>EOR</b> Transporte CO<sub>2</sub> em gasoduto por 329 km a 152 bar, 4,3×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/dia para injeção a 1400 m nos campos de Weiburn e de Midale (<b>IEAGHG Weyburn-Midale CO<sub>2</sub> Monitoring and Storage Project</b> -Canadá)</p>
<p>Central termoelétrica a carvão <b>Hazelwood Carbon Capture &amp; CO<sub>2</sub> CRC H3</b> Capture Project <b>Latrobe Valley, Victoria, Austrália</b> <a href="http://www.co2crc.com.au/">http://www.co2crc.com.au/</a></p>	<p>Dimensão da central: 1685 MW Reconversão de uma unidade de <b>200MW</b> Carvão betuminoso e lignites com 60 % H<sub>2</sub>O Emissões: 1,2 – 1,5 ton CO<sub>2</sub>/ MWh Composição do gás de queima: 62 % N<sub>2</sub>;</p>	<p>Separação após-combustão por 3 processos: 1) <b>Absorção com aminas</b> de base aquosa a 40-60°C. Tecnologia <b>BASF solvent PuraTreat™</b> Captação: <b>1×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> 2) <b>adsorção</b> 0,5 ton CO<sub>2</sub>/dia</p>	<p><b>Mineralização do CO<sub>2</sub></b> 1) 16 ton CO<sub>2</sub>/dia por neutralização de água de cal produzindo CaCO<sub>3</sub> 2) com carbonato de potássio pelo processo <b>UNO MK3</b> (Univ. Melbourne)</p>

<p><b>CO2CRC</b> ; Loy Yang Power ; International Power GDF Suez ; Process Group ; Alstom ; CSIRO</p>	<p><b>11 % CO<sub>2</sub></b>; 5 % O<sub>2</sub>; 22 % H<sub>2</sub>O Pressão atmosférica e Temp= 180 - 250 °C Início da captação: 2009</p>	<p>3) <b>Membranas</b> 15 ton CO<sub>2</sub>/ano</p>	<p><b>Sequestração geológica</b> Integração com o projeto <b>Otway</b></p>
<p>Central termoelétrica a carvão (lignite) <b>Boundary Dam</b> Integrated CCS Demonstration Project Estevan, Saskatchewan, <b>Canada</b> <a href="http://www.saskpowerccs.com/ccs-projects/saskpower-initiatives/carbon-capture-project/">http://www.saskpowerccs.com/ccs-projects/saskpower-initiatives/carbon-capture-project/</a> SaskPower Inc.; Cenovus Energy ; Petroleum Technology Research Centre (PTRC)</p>	<p>Dimensão da central: 1200 MW<sub>e</sub> Reconversão da unidade 3 de <b>150 MW<sub>e</sub></b> Turbinas a vapor Hitachi 160 MW Composição do gás de queima: <b>12 % CO<sub>2</sub></b> Produção de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Projeto: 2010 ; Início da captação: 2014</p>	<p><b>Processo CANSOLV</b> (absorção química com aminas) da <b>Shell</b> Global Solutions. Eficiência: 90 %. Captação <b>1×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> Captação conjunta de SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.com integração energética das 2 unidades de separação. Sem produção de efluentes líquidos</p>	<p><b>EOR</b> Transporte em gasoduto 64 km até aos campos de petróleo Weyburn-Midale Integração com o projeto <b>Aquistore</b> Injeção 1600 ton CO<sub>2</sub> /dia na formação Deadwood (aquífero salino na Bacia Williston)</p>
<p>Central termoelétrica a carvão James M. <b>Barry's Alabama</b> Power plant Mobile, Alabama, <b>E.U.A.</b> <a href="http://www.southerncompany.com/what-doing/environmental-reports.cshml">http://www.southerncompany.com/what-doing/environmental-reports.cshml</a> Alabama Power Company; Southern Company Services ; Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. (MHI)</p>	<p>Dimensão da central: 2657 MW<sub>e</sub> Reconversão de <b>25 MW<sub>e</sub></b> (fase 1) 160 MW (fase 2 ?) Início da captação: 2011 Armazenamento: 2012</p>	<p>Captação após-combustão de <b>1,8×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> (90 % eficiência) Processo <b>KM-CDR Process® (Mistubishi MHI)</b> absorção por reação química com o solvente KS-1™ (aminas estereoquimicamente bloqueadas)</p>	<p><b>Sequestração geológica</b> Transporte em gasoduto por 19 km até Citronelle Dome (Alabama). Inclusão no projeto DOE <b>SECARB</b>. Injeção de 500 ton CO<sub>2</sub>/dia a 3000 – 3400 m de profundidade na formação de Paluxy (aquífero salino) sob a estrutura geológica de Citronelle Dome</p>
<p>Central termoelétrica a carvão Shengli Power Plant China <b>Sinopec Shengli</b> Oil Field, <b>China</b> <a href="http://www.ccuschina.org.cn/English/News.aspx?NewsId=592">http://www.ccuschina.org.cn/English/News.aspx?NewsId=592</a> SINOPEC Group, China Petrochemical Co. Ltd</p>	<p>CO<sub>2</sub> com origem no gás de queima <b>14 % (mol)</b> Início da captação: 2010</p>	<p>Captação após-combustão de <b>4×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> (95 % pureza) 80 % eficiência Tecnologia de captação de CO<sub>2</sub> por <b>absorção química MSA (aminas) desenvolvida por Sinopec Group</b>. Compressão e liquefação</p>	<p><b>EOR</b> Transporte camião cisterna até ao campo de petróleo de baixa permeabilidade Sinopec Shengli. Injeção 1×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</p>

**Quadro 6. - Unidades industriais com projetos CCUS atualmente em funcionamento. Setor de atividade: outras indústrias químicas (Baade et al. 2012; DiPietro et al. 2012; DNV - Det Norske Veritas et al. 2012b; McDonald 2013; NETL - National Energy Technology Laboratory 2013; Nsakala et al. 2001; U.S. Department of Energy (DOE) 2011; UOP Honeywell LLC. 2009; Wang et al. 2013; Zinn 2012)**

Identificação	Origem da corrente gasosa	Tecnologia	Destino CO <sub>2</sub>
<p>Produtos químicos minerais de sódio  <b>Searles Valley Minerals</b>            (fábrica de produtos químicos minerais)            Trona, Califórnia, <b>E.U.A.</b>  <a href="http://www.svminerals.com/Default.aspx">http://www.svminerals.com/Default.aspx</a>            Searles Valley Minerals, IMC Global</p>	<p>Produção de <math>2 \times 10^6</math> ton/ano de sais de sódio (carbonatos e sulfatos) e de boro            800 ton CO<sub>2</sub> /dia.            Captação do CO<sub>2</sub> do gás de queima de 3 caldeiras a carvão e a coque de petróleo (total 120 MWe)            Captação: 1978</p>	<p>Captação após-combustão de <math>2,7 \times 10^5</math> ton CO<sub>2</sub>/ano pelo processo de absorção por reação química com aminas <b>ABB Lummus</b> (15 - 20 % MEA)            Eficiência 96 % de captação CO<sub>2</sub></p>	<p><b>Utilização industrial: carbonatação</b>            Reação do CO<sub>2</sub> captado, 800 tonCO<sub>2</sub>/dia com sódio proveniente das águas salobras de Searles Lake para produção de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></p>
<p>Metanol  <b>QPC Química</b>            Rio de Janeiro, Brasil            QPC Química ; AGA ; Fluor</p>	<p>Produção de metanol pela tecnologia ICI            Captação do CO<sub>2</sub> do gás de queima da caldeira a gás natural            Captação: 1997</p>	<p>Captação após-combustão de <b>90 ton CO<sub>2</sub>/dia</b> pelo processo de absorção por reação química com aminas <b>Fluor Econamine</b></p>	<p><b>Utilização industrial: carbonatação</b>            A corrente de CO<sub>2</sub> é enviada para a indústria alimentar para carbonatação de bebidas</p>
<p>Fertilizantes de base azotada  <b>Koch Nitrogen 's Enid Fertilizer plant</b>            Enid, Oklahoma, <b>E.U.A.</b>  <a href="http://www.kochfertilizer.com/default.asp">http://www.kochfertilizer.com/default.asp</a>            Koch Nitrogen Company, Chaparral Energy</p>	<p>Gás de síntese: reformação do metano de gás natural para produção de hidrogénio            Produção: <math>1 \times 10^6</math> ton NH<sub>3</sub>/ano            1700 ton ureia e outros compostos/dia            Captação: 2003</p>	<p>Captação: <math>6,8 \times 10^5</math> ton CO<sub>2</sub>/ano            Absorção por reação química com solvente inorgânico pelo processo <b>Benfield™</b>            Captação: <math>6,8 \times 10^5</math> ton CO<sub>2</sub>/ano</p>	<p><b>EOR</b>            Transporte 193 km em gasoduto até aos campos de petróleo de Golden Trend and Sko-Vel-Tum em Oklahoma. Injeção a 3000 m na formação <b>Muddy</b> - arenitos</p>
<p>Refinaria  <b>Shell Pernis Refinery</b>            Pernis, Rotterdam, Holanda  <a href="http://www.rotterdamclimateinitiative.nl/documents/CO2%20network%20approach.pdf">http://www.rotterdamclimateinitiative.nl/documents/CO2%20network%20approach.pdf</a>            Shell Nederland Raffinaderijen BV</p>	<p>Gás de síntese da reformação de metano de gás natural para produção de hidrogénio            Captação: 2005</p>	<p>Captação: <math>4,5 \times 10^5</math> ton CO<sub>2</sub>/ano            Absorção com solvente</p>	<p><b>Utilização industrial:</b>  <b>1) Carbonatação:</b> industria alimentar (bebidas) <math>1,5 \times 10^5</math> ton CO<sub>2</sub>/ano. Transporte em camião cisterna  <b>2) Produção agrícola – horticultura:</b> <math>3 \times 10^5</math> ton CO<sub>2</sub>/ano. Transporte nos gasodutos OCAP 97 km até às estufas de Westland</p>

<p>Fertilizantes de base azotada  <b>FERTIL - Ruwais Fertilizer Industries</b>          (Fábrica de fertilizantes de amónia e de ureia)          Abu Dhabi, Emirados Arabes Unidos (<b>UAE</b>)  <a href="http://www.fertil.com/en/Pages/default.aspx">www.fertil.com/en/Pages/default.aspx</a>          Ruwais Fertilizer Industries (FERTIL) ; ADNOC</p>	<p>Produção diária de fertilizantes:          1050 ton amónia ; 1500 ton ureia          Captação de CO<sub>2</sub>: 2009</p>	<p>Captação após-combustão: <b>1,6×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano.</b>          Eficiência de captação: 90 %          Processo <b>KM CDR Process® (Mistubishi)</b>          absorção por reação química com o solvente KS-1™          (aminas estereoquimicamente bloqueadas)</p>	<p><b>Utilização industrial</b>          do CO<sub>2</sub> captado no processo de fabrico de ureia (acréscimo de 80 ton /dia) e de metano (acréscimo de 120 ton /dia) da própria empresa. Não existe necessidade de transporte</p>
<p>Bioetanol  <b>Abengoa Bioenergy Netherlands</b>          Europoort, Rotterdam, Holanda  <a href="http://www.abengoabioenergy.com">www.abengoabioenergy.com</a>          Abengoa Bioenergy Netherlands BV, Bio Supply CV</p>	<p>Produção de bioetanol de cereais: 4,8×10<sup>8</sup> L/ano          Captação: 2010</p>	<p>Captação: <b>1,5×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b>          Desidratação e compressão e da corrente de CO<sub>2</sub> oriunda da coluna de lavagem do bioetanol: o processo produtivo origina CO<sub>2</sub> de elevada pureza</p>	<p><b>Utilização industrial</b>          Transporte do CO<sub>2</sub> captado nos gasodutos OCAP 97 km até às estufas de Westland para produção agrícola - horticultura</p>
<p>Bioetanol          Illinois Basin-<b>Decatur</b> Project (IBDP) &amp; IL – ICCS          Illinois Industrial CCS Project          Decatur, Illinois, <b>E.U.A.</b>  <a href="http://www.adm.com/en-US/responsibility/Documents/Carbon-Sequestration-Brochure.pdf">http://www.adm.com/en-US/responsibility/Documents/Carbon-Sequestration-Brochure.pdf</a>          Archer Daniels Midland Company ; MGSC (Illinois State Geological Survey) ; Schlumberger Carbon Services ; Richland Community College</p>	<p>Fábrica ADM's Decatur de produção de etanol a partir de milho: consumo de 5,5×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> milho/ano e produção de 1,32×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> bioetanol/ano.          CO<sub>2</sub> resultante da fermentação de etanol:  <b>99 % pureza</b>          Captação: 2011</p>	<p>Captação: <b>1×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b>          Compressão e desidratação da corrente de CO<sub>2</sub> oriunda da coluna de lavagem do bioetanol: centrifugação seguida de 3 estágios (colunas de lavagem) de desidratação com trietileno glicol (TEG)</p>	<p><b>Sequestração geológica</b>          Transporte 1,6 km em gasoduto até <b>Bacia de Illinois</b>. Injeção em aquífero salino a 2130 m na formação <b>Mount Simon</b> (arenitos). Capacidade de injeção de 3000 ton CO<sub>2</sub>/ dia</p>
<p>Fertilizantes  <b>Phu My Fertilizer Plant</b>          Tan Thanh, Ba Ria-Vung Tau, <b>Vietname</b>  <a href="http://www.pvn.com.vn/?portal=news&amp;page=detail&amp;category_id=43&amp;id=1038">http://www.pvn.com.vn/?portal=news&amp;page=detail&amp;category_id=43&amp;id=1038</a>          PetroVietnam Fertilizer and Chemicals Corporation (PVFCCo), Samsung Engineering</p>	<p>Produção de fertilizantes de base azotada 1350 ton NH<sub>3</sub>/dia ; 2200 ton/dia ureia          Origem da corrente: "reformação" do metano de <b>gás natural</b> 450 - 600 m<sup>3</sup> gás nat/ano          Captação: 2011</p>	<p>Captação: <b>240 ton CO<sub>2</sub>/dia</b>          Processo <b>KM CDR Process® (Mistubishi)</b>          absorção por reação química com o solvente KS-1™          (aminas estereoquimicamente bloqueadas)          Corrente final: 99,9 % CO<sub>2</sub></p>	<p><b>Utilização industrial</b>          do CO<sub>2</sub> captado no processo de fabrico de ureia (acréscimo de 6 ×10<sup>5</sup> ton ureia/ano). Não existe necessidade de transporte</p>

<p>Fertilizantes <b>NFL Vijaipur Plant</b> <a href="http://www.nationalfertilizers.com/">http://www.nationalfertilizers.com/</a> Guna, Madhya Pradesh, <b>India</b> National Fertilizers Limited (NFL)</p>	<p>Produção de fertilizantes de base azotada 1520 ton NH<sub>3</sub>/dia ; 1310 ton/dia ureia Origem da corrente: “reformação” do metano de <b>gás natural</b> Captação: 2012</p>	<p>Captação: <b>450 ton CO<sub>2</sub>/dia</b> Processo <b>KM CDR Process® (Mistubishi)</b> Corrente final: 99,9 % CO<sub>2</sub></p>	<p><b>Utilização industrial</b> do CO<sub>2</sub> captado no processo de fabrico de ureia, metanol e outros químicos. Não existe necessidade de transporte</p>
<p>Refinaria &amp; Fertilizantes <b>Coffeyville Resources Nitrogen Fertilizers, LLC</b> (fábrica de fertilizantes com gasificação de coque de petróleo da refinaria de Coffeyville) Coffeyville, Kansas, <b>E.U.A.</b> <a href="http://www.cvrrefining.com/RefiningOperations/index.html">http://www.cvrrefining.com/RefiningOperations/index.html</a> Coffeyville Resources, CVR Energy, Chaparral Energy ; Blue Source</p>	<p>Gás de síntese da gasificação de coque de petróleo (45×10<sup>3</sup> ton/h). Composição: &gt;56 % H<sub>2</sub> ; <b>41 % CO<sub>2</sub></b> ; 1,2 % CO saturado em H<sub>2</sub>O. Caudal 1,7 × 10<sup>5</sup> Nm<sup>3</sup>/h. T = 38 °C ; P = 36,9 bar Produção de fertilizantes de base azotada: 4×10<sup>5</sup> ton NH<sub>3</sub>/ano Captação: 2000. Eficiência 94 % Injeção iniciou-se em junho de 2013</p>	<p>Captação: <b>1 × 10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> Separação e purificação de CO<sub>2</sub> e de H<sub>2</sub> do gás de síntese por 2 processos distintos: <b>1) CO<sub>2</sub></b>: absorção em 2 etapas para H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> <b>SELEXOL™ UOP</b>, com refrigeração do solvente. Produto captado: 95 % mol CO<sub>2</sub> Caudal 1,2 × 10<sup>4</sup> Nm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/h <b>2) H<sub>2</sub></b>: <b>Adsorção PSA (Pressure Swing Adsorption)</b>. Caudal 1,1 × 10<sup>5</sup> Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h (93 % mol H<sub>2</sub>)</p>	<p><b>Utilização industrial:</b> Fertilizantes Para fabrico de ureia, metanol e outros químicos. <b>EOR: 6,5×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> (94 % CO<sub>2</sub>) Transporte 112 km em gasoduto até ao campo de petróleo de North Burbank, Osage County, Oklahoma. Injeção a 914 m nos arenitos da formação de <b>Burbank</b> (shale Cherokee) naturalmente fraturada por rios subterrâneos</p>
<p>Refinaria <b>Air Products Steam Methane Reformer EOR Project</b> (refinaria de <b>Port Arthur</b> da empresa Valero Energy) Jefferson County, Texas, <b>E.U.A.</b> <a href="http://www.airproducts.com/microsite/carbon_capture/index.asp">www.airproducts.com/microsite/carbon_capture/index.asp</a> <a href="http://energy.gov/fe/air-products-chemicals-inc">energy.gov/fe/air-products-chemicals-inc</a> Air Products &amp; Chemicals Inc., Valero Energy Corporation ; Denbury Resources</p>	<p>Origem da corrente: <b>gás de síntese</b> de 2 “reformadores” de metano por vapor Composição gás de síntese: <b>10 - 20 % CO<sub>2</sub></b> H<sub>2</sub> produzido é usado na refinaria para purificação de petróleo Captação: 2013</p>	<p>Captação: <b>1×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> Eficiência de captação: 90 % Separação industrial de CO<sub>2</sub> e de H<sub>2</sub> (gás de síntese) pelo processo de adsorção <b>VSA (vacuum swing adsorption)</b> a alta pressão com tecnologia <b>Air Products</b>. A cada gasificador é acoplado um sistema VSA para captação do CO<sub>2</sub> seguindo compressão e secagem para desidratação. Produto captado: 97 % CO<sub>2</sub> ; 140 bar</p>	<p><b>EOR</b> Transporte em gasoduto próprio por 21 km até ao gasoduto Green e depois, neste gasoduto, por mais 137 km até ao campo de petróleo de West Hastings (Texas). Injeção a 1700 m na formação <b>Frio</b> (arenitos)</p>

<p>Produção de olefinas (CTL)  <b>Shenhua Ordos CCS Project</b>  <a href="http://cornerstonemag.net/shenhua-groups-carbon-capture-and-storage-demonstration/">http://cornerstonemag.net/shenhua-groups-carbon-capture-and-storage-demonstration/</a>  Ejin Horo Banner, Ordos, Mongólia, <b>China</b>  Shenhua Group Corporation, Ltd.</p>	<p>Fábrica de liquefação de carvão betuminoso para produção de gasóleo, nafta e LPG  Origem da corrente: <b>80 % CO<sub>2</sub></b> resultante da liquefação de carvão direta do carvão por hidrogenação com solventes a alta pressão e temperatura com nanocatalisadores. Tecnologia Siemens.  Produção: 550 × 10<sup>3</sup> ton gasóleo, 247 × 10<sup>3</sup> ton nafta, 99 × 10<sup>3</sup> ton LPG  Captação: 2011</p>	<p>Captação: <b>1 × 10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b>  Emissões anuais de CO<sub>2</sub> 3,6 × 10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano  Compressão de CO<sub>2</sub>, dessulfurização, remoção de óleos, desidratação, <b>adsorção por TSA</b>, (tecnologia Dow Chemicals) arrefecimento, liquefação, destilação e de novo arrefecimento  Produto captado: 99 % CO<sub>2</sub></p>	<p><b>Sequestração geológica</b>  Transporte 11 km em camião cisterna criogénico. Injeção supercrítica em aquífero salino de baixa porosidade e permeabilidade e em camadas de calcário da Bacia de <b>Ordos</b>.  Profundidade 1690-2500 m</p>
--	---	--	---

A primeira evidência que se pode retirar dos quadros anteriores é a de que a captação de CO<sub>2</sub> não é um conceito novo mas, pelo contrário, encontra-se em aplicação desde a década de 70 (séc. XX), época em que surgiu a primeira crise de abastecimento de petróleo pelo embargo da OPEP. As primeiras aplicações da captação de CO<sub>2</sub> surgiram da necessidade de processar gás natural oriundo de reservatórios em que o teor natural de outras substâncias (que não o metano) é bem mais elevado do que os valores previstos nas especificações técnicas que regulamentam a sua comercialização. O gás natural, tal como é obtido de um poço de exploração, não pode ser diretamente utilizado ou comercializado porque contém impurezas, principalmente os chamados gases ácidos (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S), mas também frações de outros hidrocarbonetos (butano, pentano) que tem que ser removidas para permitir o transporte por gasoduto, a liquefação ou a utilização industrial. Assim, e por razões diferentes que as ambientais, várias unidades de processamento de gás natural tiveram, desde o início, necessidade de encontrar soluções para separar o metano dos restantes componentes do gás natural, concretamente, do CO<sub>2</sub>. Desta forma, as unidades de processamento de gás natural são fontes emissoras de CO<sub>2</sub> que, pela sua origem e métodos de separação utilizada, se torna disponível em correntes gasosas de elevada pureza mas que, ainda assim, se mantém como um resíduo indesejado. Foi também pela necessidade de manter a pressão dos reservatórios em exploração que o CO<sub>2</sub> captado do gás natural se tornou muito interessante para a recuperação avançada de hidrocarbonetos (*EOR – Enhanced Oil Recovery* e *EGR - Enhanced Gas Recovery*). Deste modo, a aplicação do CO<sub>2</sub> obtido pelo processamento de gás natural para EOR ou EGR teve início concomitante com o da sua captação. Por isso, nos Quadros 4 a 6 a grande maioria das aplicações dada ao CO<sub>2</sub> captado é a recuperação avançada de hidrocarbonetos, sobretudo EOR.

Hoje em dia, a necessidade de segurança e de independência do abastecimento energético leva, cada vez mais, as empresas de exploração de petróleo e de gás natural a tomar em consideração a extração de hidrocarbonetos de reservatórios com teores elevados de CO<sub>2</sub> e de H<sub>2</sub>S. É esta, precisamente, a situação de várias explorações na Bacia Permiana do Texas (E.U.A.) onde são processadas correntes de gás natural

compostas maioritariamente por CO<sub>2</sub> que atinge níveis de concentração de 60 %, tal como exemplificado no Quadro 4.

Por outro lado, os mesmos motivos de segurança e de independência do abastecimento energético são também responsáveis pelo prolongamento da extração de hidrocarbonetos de reservatórios de produtividade reduzida ou até já quase esgotados, na tentativa de extrair ainda um pouco mais de hidrocarbonetos recorrendo às técnicas de recuperação avançada por injeção de CO<sub>2</sub>. Apenas na zona geográfica da bacia do Texas, já mencionada, contabilizaram-se, no ano de 2012, mais de 36 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> injetado para fins de recuperação avançada de hidrocarbonetos.

De facto, até na Arábia Saudita, em Uthmaniyah, efetua-se a captação de CO<sub>2</sub> resultante de uma unidade de liquefação de gás natural e que é transportado até ao campo de petróleo de Ghawar, a maior exploração de petróleo do mundo mas que, após a extração extensiva durante décadas, necessita já de estimulação com CO<sub>2</sub> para a recuperação avançada.

A aplicação da captação e utilização do CO<sub>2</sub> a outros setores industriais, exemplificados nos Quadros 5 e 6, foi mais tardia, tendo alguma expressão apenas no séc. XXI. Ainda assim, o destino final mais frequente do CO<sub>2</sub> captado continua a ser a recuperação avançada de hidrocarbonetos, uma vez que esta utilização permite algum retorno do investimento efetuado nas tecnologias de captação, para além de garantir um destino final definitivo a parte do CO<sub>2</sub> captado – a sequestração geológica.

Alguns dos processos CCUS listados nos Quadros 4 a 6 merecem destaque por serem exemplos, quer da inovação da aplicação das tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> a determinado setor industrial, quer por estarem integrados em iniciativas de nível de atuação mais abrangente, como seja a associação com operadores de redes de transporte em gasoduto ou de utilizadores finais do produto separado, usualmente para EOR.

O projeto “Illinois Industrial Carbon Capture and Storage Project: IL – ICCS)” está ligado ao projeto de sequestração geológica “Illinois Basin Decatur Project - IBDP”. Ambos se

integram nas fábricas de produção de etanol a partir de milho ADM's Decatur Ethanol Plant.

A fermentação anaeróbia dos açúcares do milho produz CO<sub>2</sub> biogénico de elevada pureza (tipicamente 99 % à saída das colunas de purificação do etanol) mas saturado em vapor de água, à temperatura de 27°C e à pressão de 0,1 bar. As impurezas mais comuns na corrente de CO<sub>2</sub> são o etanol com cerca de 600 ppm e o azoto (1000 ppm) embora possam ainda existir traços de oxigénio, metanol, acetaldeído e sulfureto de hidrogénio. Assim, à saída da unidade de fermentação, esta corrente de CO<sub>2</sub> é submetida a um ciclo de compressão em quatro estágios, seguido de desidratação com glicol até atingir as condições adequadas ao seu transporte, ou seja, até atingir o estado supercrítico (McDonald 2012). O CO<sub>2</sub> captado na fábrica de etanol ADM é transportado por 1,6 km em gasoduto até Decatur, também no estado do Illinois, onde o CO<sub>2</sub> é injetado num aquífero salino a 2130 m de profundidade nos arenitos da formação Mount Simon, a um ritmo (nas condições atuais) de 1100 ton CO<sub>2</sub>/dia. O processo de sequestração geológica no Mount Simon encontra-se enquadrado na fase III do plano RCSP (*Regional Carbon Sequestration Partnership*) do governo americano. Os arenitos da formação Mount Simon (de idade Câmbrio) constituem um dos locais mais promissores para o armazenamento de CO<sub>2</sub> uma vez que esta formação constitui um aquífero salino com um enorme potencial de armazenamento de CO<sub>2</sub>, estimado entre 12 a 158 mil milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> (NETL - National Energy Technology Laboratory 2013). A existência de três camadas superiores de *shales*, que funcionam como uma armadilha natural, oferece garantia de contenção do CO<sub>2</sub> armazenado. Por outro lado, a Bacia do Illinois, abrange outros estados dos E.U.A. (Kentucky e Indiana) e localiza-se numa região geográfica onde se encontram diversas centrais termoelétricas que no seu conjunto emitem, anualmente, cerca de 291 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>. Por análise dos processos industriais listados nos quadros anteriores constata-se ainda que a captação de CO<sub>2</sub> se efetua quer de correntes gasosas de elevada pureza (99 % de CO<sub>2</sub>) como sucede no caso da fábrica de produção de biodiesel em Decatur (E.U.A.), quer de correntes gasosas em que o CO<sub>2</sub> se encontra muito diluído como é o caso das unidades de processamento de gás natural (5 % de CO<sub>2</sub>). O método de captação de CO<sub>2</sub> tem que ser adaptado não apenas à composição química da corrente gasosa mas também das propriedades físico-químicas (sobretudo pressão e temperatura) da

corrente a separar. O CO<sub>2</sub>, subproduto do biodiesel, é relativamente fácil de separar do etanol, por métodos físicos, em colunas de lavagem do etanol, com posterior compressão e desidratação da corrente concentrada de CO<sub>2</sub> para remoção do vapor de água. No entanto, normalmente, para misturas gasosas com teores de CO<sub>2</sub> inferiores a cerca de 25 % (v/v) os processos de separação adequados envolvem reação química, como é o caso da captação por aminas, para garantir que a eficiência de captação é, pelo menos, de 90 %.

Da análise dos Quadros 4 a 6 constata-se que, com a exceção de algumas unidades de processamento de gás natural, nos restantes setores industriais a dimensão das instalações de captação de CO<sub>2</sub> raramente ultrapassa 1 milhão de toneladas anuais de capacidade. Esta é a situação da unidade de demonstração de captação de CO<sub>2</sub> na central termoelétrica de Plant Barry (Alabama, E.U.A.), que se encontra integrada no projeto americano de sequestração geológica SECARB, e cuja dimensão, apenas à escala de demonstração, tem como objetivo fundamental melhorar a eficiência dos métodos de captação atualmente em uso comercial, concretamente a tecnologia KM-CDR (Kansai MHI), através do estudo da influência da concentração de impurezas (partículas, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>) no gás de queima utilizando carvões de origem diversa.

De forma semelhante, em Latrobe Valley na Austrália, a central termoelétrica de Hazelwood pretende demonstrar a captação do CO<sub>2</sub> resultante da combustão de carvão, recorrendo a três processos de separação atualmente em investigação no centro CO2CRC ([www.co2crc.com.au](http://www.co2crc.com.au)): absorção química, adsorção e utilização de membranas. No que respeita à utilização do CO<sub>2</sub> captado, este projeto está integrado no projeto Otway para a sequestração geológica e associado à Universidade de Melbourne para testar um novo método de absorção química de CO<sub>2</sub> com carbonato de potássio pelo processo UNO MK3 que promove a mineralização do CO<sub>2</sub> precipitando-o sob a forma de KHCO<sub>3</sub>.

Outra evidência que se observa da análise dos Quadros 4 a 6 é que os métodos de captação por absorção química têm sido os selecionados para todas as indústrias em que a captação do CO<sub>2</sub> se processa após a combustão facto que tem contribuído para criar algum equívoco com a designação, errada mas frequentemente utilizada, de

“tecnologias após-combustão”. De facto, no estado atual de desenvolvimento tecnológico, as tecnologias de captação por absorção química, encontrando-se comercialmente disponíveis e sendo adequadas para utilização em processos de captação após a combustão, até ao momento, são muitas vezes as escolhidas por garantirem eficiência de captação de cerca de 95 % obtend-se um produto final com concentração de CO<sub>2</sub> de 95 %.

Em fase de desenvolvimento à escala comercial encontram-se várias outras tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> por absorção como é o caso do processo CANSOLV (Shell) ou KM CDR Process® (Mistubishi) e as tecnologias que recorrem à adsorção (sistemas Air Products e processo Dow Chemicals).

Para as misturas gasosas de hidrocarbonetos (predominantemente CH<sub>4</sub>) com CO<sub>2</sub> o método mais utilizado é o de absorção SELEXOL (absorção física) e abrange uma gama alargada de misturas com concentrações de CO<sub>2</sub> entre 20 e 65 % (vol). Para as misturas N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> a absorção com reação química com aminas, pelas diversas tecnologias comercializadas (BASF, ABB Lummus, KM-CDR, Fluor, CANSOLV, etc) é o único método de separação em utilização à escala industrial. Na separação de H<sub>2</sub>/ CO<sub>2</sub> os métodos de separação usados à escala industrial são muito diversificados, não apenas porque a mistura gasosa de onde se pretende captar o CO<sub>2</sub> é bastante variada na composição em CO<sub>2</sub> e na pressão da mistura gasosa, mas também porque a utilização dada ao CO<sub>2</sub> captado é diversa.

No Quadro 7 resumem-se as opções tecnológicas usadas nas unidades industriais em funcionamento listadas nos Quadros 4 a 6.

**Quadro 7. - Síntese das condições de aplicação dos métodos de captação de CO<sub>2</sub> usados nas unidades industriais listadas nos Quadros 4 a 6. Valores de CO<sub>2</sub> percentagem em volume.**

<b>Misturas CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> (hidrocarbonetos) Pressão moderada</b>	<b>Misturas N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (combustão em ar) Pressão atmosférica</b>	<b>Misturas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (gasificação, reformação de metano) Pressão moderada - elevada</b>
5 – 15 % CO <sub>2</sub> - BASF OASE purple	Gás natural – Fluor Econamine	Gasificação de lignites - Rectisol
8 – 15 % CO <sub>2</sub> - membranas	Carvão (11 % CO <sub>2</sub> ) - BASF PuraTreat	Gasificação de coque de petróleo 41 % CO <sub>2</sub> Selexol
20 % - 65 % CO <sub>2</sub> - Selexol	Carvão (14 % mol CO <sub>2</sub> ) - SINOPEC MSA (absorção com aminas)	Reformação de metano 10-20 % CO <sub>2</sub> - adsorção VSA (Air Products)
65 % CO <sub>2</sub> - CFZ (Controlled Freeze Zone)	Cogeração de carvão ; Carvão e coque ABB Lummus	Reformação de metano - Benfield
Liquefação de carvão CTL (olefinas) 80 % CO <sub>2</sub> - adsorção TSA (Dow Chemicals)	Carvão - CANSOLV SHELL (aminas)	Reformação de metano KM-CDR (Kansai MHI)
	Carvão - KM-CDR (Kansai MHI)	

Os métodos mais comuns e comercialmente disponíveis para a separação de CO<sub>2</sub> são as tecnologias de absorção com solventes. Maioritariamente, os solventes envolvem métodos de separação física, traduzidos nos processos SELEXOL™ e RECTISOL™ que são utilizados em diversas unidades listadas nos Quadros 4 a 6, ou então atuam por absorção mas com reação química como sucede nos processos ABB Lumus, BASF ou FLUOR que utilizam aminas. Todas as tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> mencionadas nos quadros anteriores estão comercialmente disponíveis.

Outro projeto que merece destaque é o de Boundary Dam CCS Project (Canadá), que iniciou o seu funcionamento em outubro de 2014. Boundary Dam representa a maior unidade, à escala demonstração (110 MW, captação de 1×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano). Esta unidade de captação insere-se num consórcio de CCUS e numa rede de partilha de gasodutos para transporte de CO<sub>2</sub> com integração flexível e da experiência resultante do projeto de recuperação avançada de petróleo por injeção de CO<sub>2</sub> em Weiburn-Midale e do projeto Aquistore para armazenamento de CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos. Os gasodutos utilizados para o transporte do CO<sub>2</sub> captado em Boundary Dam (Canadá) são partilhados por outras unidades de captação, como é exemplo a fábrica de gasificação de carvão Great Plains Synfuel (E.U.A.).

A fábrica Great Plains Synfuels (Quadro 5), em funcionamento desde 1984 (Dakota Gasification Company 2012), utiliza lignites para a produção de metano (ou gás natural

---

sintético). Em 2000 a fábrica Great Plains Synfuels foi a primeira a integrar a sequestração geológica do CO<sub>2</sub> captado, enviando-o por gasoduto desde o estado de North Dakota (EUA) num percurso de cerca de 300 km e através da fronteira para o Canadá para utilização em EOR para injeção nos campos de petróleo de Weiburn e de Midale (Saskatchewan). Atualmente são transportados cerca de 8000 ton CO<sub>2</sub> /dia de Great Plains para Saskatchewan através da rede de gasodutos.

A análise dos métodos tecnológicos de separação de CO<sub>2</sub> encontra-se nos capítulos seguintes.

## **CAPTAÇÃO DE CO<sub>2</sub>**



As tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> foram inicialmente desenvolvidas pela necessidade de se proceder à purificação de gás natural de forma a cumprir as especificações de composição impostas para a sua comercialização. A maioria dos reservatórios de gás natural existentes contém na sua composição dióxido de carbono e sulfureto de hidrogénio (H<sub>2</sub>S), por vezes, chamados no conjunto de “gases ácidos”, por manifestarem comportamento químico ácido. Para ser comercializado, o gás natural tem que ser purificado, ou seja, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S têm que ser removidos por processos de separação comercialmente disponíveis de modo a cumprir as especificações de composição adequadas: máximo de 2 % CO<sub>2</sub> (v/v) para o transporte em gasoduto, ou então, quando se destina às unidades de produção de gás natural liquefeito, a concentração máxima de CO<sub>2</sub> permitida é de 0,2 % (United Nations Industrial Development Organization - UNIDO 2010). A separação do CO<sub>2</sub> e do H<sub>2</sub>S pode ser executada de forma sequencial ou em conjunto. Normalmente, após a purificação, o H<sub>2</sub>S era convertido em enxofre e o CO<sub>2</sub> libertado para a atmosfera.

O aumento continuado do consumo de energia e, em particular, a procura pelos combustíveis fósseis valorizou de tal forma as matérias-primas que, atualmente, exploram-se reservatórios de gás natural em que o CO<sub>2</sub> é o componente maioritário como é o caso do gás natural das explorações da Exxon Mobil (Wyoming, EUA) onde a concentração de CO<sub>2</sub> atinge 65 %v/v e, extraordinariamente, apenas 21 % de CH<sub>4</sub> (Michael E. Parker et al. 2011). Por outro lado, mesmo que a ocorrência de CO<sub>2</sub> no gás natural seja mínima, a necessidade de liquefazer o gás natural para facilitar o seu transporte tal como se faz em Snøhvit, na Noruega, obriga à remoção prévia do CO<sub>2</sub> pois, à temperatura necessária para liquefazer o gás natural (-163°C), o CO<sub>2</sub> solidifica o que resulta em problemas técnicos de bloqueio de condutas, gasodutos, bombas, válvulas e outros equipamentos das instalações de transporte (Rufford et al. 2012).

Neste mesmo setor industrial, a experiência de captação, transporte e utilização de CO<sub>2</sub> foi também adquirida pela sua utilização para a produção avançada de hidrocarbonetos anteriormente mencionada.

Apesar de algumas das tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> existentes contarem já com mais de 80 anos de aplicação industrial no setor do processamento de gás natural e na indústria química, atualmente, muitas ainda são dispendiosas e a sua introdução num

determinado processo industrial consome energia considerável podendo, adicionalmente, obrigar a alterações dos processos produtivos estabelecidos. Este argumento tem sido, aliás, amplamente utilizado pelos diferentes setores industriais emissores de CO<sub>2</sub>, particularmente por aqueles que constituem as grandes fontes emissoras: produção de eletricidade, cimenteiras e outras indústrias químicas.

Na verdade, no atual enquadramento legislativo, o CO<sub>2</sub> não é considerado, nem juridicamente tratado, como uma substância poluente tal como acontece com outras substâncias emitidas pelos processos de combustão, nomeadamente óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e poeiras, para as quais existe legislação específica para valores limites máximos de emissão e que estão discriminados na regulamentação sobre a Prevenção e Controlo Integrados da Poluição - PCIP (Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia 2010b). Sob o ponto de vista da autora, enquanto esta situação não for alterada e passarem também a existir imposições legais aos limites máximos de emissão de CO<sub>2</sub>, tais como os que estão previstos na regulamentação PCIP e que obrigaram à introdução de unidades de despoejamento, desnitrificação e dessulfurização em diversos processos industriais, existirá sempre uma desculpa para evitar a captação do CO<sub>2</sub> resultante destes processos porque o sistema permite a emissão de CO<sub>2</sub> desde que a instalação adquira licenças de emissão. Evidentemente que a permissão para a emissão de CO<sub>2</sub> e a quantificação dos limites máximos de emissão deve ser estudada em função das especificidades de cada setor industrial mas, a questão de base reside na necessidade de efetivamente reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> e a autora acredita que apenas com a imposição legal de limites de emissão se conseguirão alcançar os níveis de redução de CO<sub>2</sub> efetivamente necessários.

No entanto, mais uma vez o novo quadro legislativo PCIP reformulado com a mais recente Diretiva 2010/75/EU (que revoga a Diretiva 2001/80/CE que vigorou até 31 de dezembro de 2015) mantém a situação do CO<sub>2</sub> como uma substância não poluente e, por conseguinte, sem a obrigatoriedade de limitação das emissões, desde que o emissor possua as respetivas licenças, sejam estas adquiridas no mercado de carbono ou livres de oneração, no caso dos setores industriais que usufruem de tal benefício. Tendo em consideração que os custos das licenças de emissão de CO<sub>2</sub> de determinada instalação industrial são incorporados no preço do produto industrial final (por

exemplo o preço da energia elétrica), é o consumidor final que suporta os custos das emissões de CO<sub>2</sub> e assim, compreende-se a limitada motivação (camuflada com entraves de natureza, supostamente, tecnológica) por parte da indústria para a redução efetiva das emissões de CO<sub>2</sub> na sua origem, mediante a adoção de tecnologias de utilização e transformação da energia menos poluentes ou da captação de CO<sub>2</sub>.

Conforme referido anteriormente, o CO<sub>2</sub> constitui um dos gases com efeito de estufa mais abundantes, com maior concentração na atmosfera, cujo acentuado aumento é comprovadamente resultante da ação antropogénica, principalmente da queima de combustíveis fósseis. Apesar disso, de momento, não existe ainda regulamentação específica sobre a captação do CO<sub>2</sub> das emissões gasosas resultantes da combustão uma vez que a aplicação das tecnologias existentes para a captação de CO<sub>2</sub> nas centrais termoelétricas continua, todavia, em fase de validação e de demonstração industrial e, na sua maioria, em fase de teste piloto (Kuramochi et al. 2012; Pires et al. 2011). No entanto, cerca de 90 % do CO<sub>2</sub> produzido em centrais termoelétricas e noutras grandes fontes estacionárias é passível de ser captado. As emissões médias de CO<sub>2</sub> de uma central termoelétrica tradicional a carvão situam-se entre 0,7 e 0,9 kg CO<sub>2</sub> /kWh de energia produzida e, para uma central termoelétrica a gás natural de ciclo combinado, as emissões situam-se entre 0,3 e 0,4 kg CO<sub>2</sub> /kWh de energia produzida (EASAC - European Academies Science Advisory Council 2013a). Assim, uma central termoelétrica de capacidade 500 MWe<sup>6</sup> emite entre 150 e 450 ton de CO<sub>2</sub> por hora, dependendo se a central funciona a gás natural ou a carvão, respetivamente. Tipicamente, a concentração de CO<sub>2</sub> nos gases de queima de gás natural é de apenas 4 % (v/v) e no carvão de 14 % (v/v) (EASAC - European Academies Science Advisory Council 2013a) teores que são também variáveis em função da composição do combustível, sobretudo no caso do carvão. Para além das centrais termoelétricas, a aplicação das tecnologias CCUS em unidades industriais, de uma forma geral, tem enorme potencial não apenas porque as unidades industriais constituem grandes fontes estacionárias emissoras de CO<sub>2</sub> mas, também porque em diversos processos industriais, são geradas correntes gasosas com concentrações de CO<sub>2</sub> mais elevadas

---

<sup>6</sup> MWe – unidade comumente usada para exprimir a potência (megawatt) que é usada para produzir energia elétrica numa central termoelétrica.

(superiores a 25 % v/v) o que representa uma clara vantagem em termos, quer da eficácia da separação, quer de custos de investimento e de operação das tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> (UNIDO - United Nations Industrial Development Organization 2010).

A par do setor de produção termoelétrica, outros setores industriais são também grandes fontes de emissão de CO<sub>2</sub>. Determinados equipamentos comuns em diversos processos industriais como as caldeiras de combustão, ou então, equipamentos específicos de determinadas atividades, como sejam os fornos siderúrgicos ou de calcinação, constituem fontes emissoras de CO<sub>2</sub> significativas embora em concentrações variáveis. Em diversos tipos de atividade industrial podem ser identificados efluentes gasosos em que a concentração de CO<sub>2</sub> é bastante mais elevada do que nos gases de queima das centrais termoelétricas e onde a separação de componentes da mistura gasosa poderá ser mais fácil, exigindo custos menores de investimento, de equipamento e operacionais.

Entre os processos industriais geradores de CO<sub>2</sub> em maior quantidade ou em correntes mais concentradas, destacam-se:

- Combustão ou gasificação de substâncias fósseis (e resíduos) presentes em diversas indústrias em particular em centrais termoelétricas;
- Purificação de gás natural;
- *Cracking*, refinação e petroquímica;
- Produção de hidrogénio;
- Produção de amoníaco;
- Reações de calcinação de carbonatos para obtenção de *clínquer* (cimenteiras);
- Produção de ligas metálicas (siderurgias);
- Caldeiras de biomassa, de cozimento de pasta e recuperadores de licor negro (fabrico de pasta de papel);
- Fermentação de biomassa por oxidação de glicose para obtenção de etanol;
- Produção de fertilizantes.

No que respeita à concentração de CO<sub>2</sub> nos efluentes gasosos destas indústrias, representada no Quadro 8, o setor do cimento é um dos que apresenta maior potencial para a captação pois aí a concentração do CO<sub>2</sub> pode atingir 33 % (v/v). Na fermentação de biomassa para a produção de etanol, a pureza da corrente de CO<sub>2</sub> poderá ser ainda mais elevada bastando proceder à desidratação do efluente para remoção de vapor de água e posterior compressão do CO<sub>2</sub> (United Nations Industrial Development Organization - UNIDO 2010). Noutros setores de atividade industrial, para além da concentração de CO<sub>2</sub> ser elevada, as misturas gasosas resultantes destes processos industriais podem apresentar outras vantagens para a separação, comparativamente às correntes de gases de queima: menor volume de gás a tratar, temperatura da mistura gasosa mais baixa e pressão mais elevada, o que significa também que a pressão parcial do CO<sub>2</sub> é mais elevada. Por outro lado, noutros processos industriais, as correntes de misturas gasosas contendo CO<sub>2</sub> podem incluir substâncias contaminantes decorrentes dos processos produtivos como por exemplo metanol, acetaldeído e formaldeído (UNIDO - United Nations Industrial Development Organization 2010).

**Quadro 8. - Concentração média molar de dióxido de carbono em misturas gasosas provenientes de diferentes fontes industriais**

(Arasto 2015; Berstad et al. 2013; EASAC - European Academies Science Advisory Council 2013a; United Nations Industrial Development Organization - UNIDO 2010)

<b>Atividade industrial</b>	<b>Concentração média típica de CO<sub>2</sub> (% molar)</b>
Combustão de gás natural	4 – 5 %
Combustão de carvão	12 – 15 %
Produção de alumínio	1 – 4 %
Refinação de petróleo	8 – 12 %
Fabrico de <i>clínquer</i> e de cimento	14 – 33 %
Siderurgias (fabrico de aço)	20 – 44 %
Produção de pasta de papel	15 – 25 %
Fermentação de biomassa	> 90 %

A concentração de dióxido de carbono é extremamente dependente do processo industrial que dá origem ao efluente gasoso, nomeadamente do tipo de caldeira de combustão ou de forno de reação.

## 8. Estratégias de captação de CO<sub>2</sub> em processos industriais

Os processos de combustão contribuem em grande escala para as emissões de GEE e, por isso, tem sido dada grande relevância ao desenvolvimento de estratégias para a captação de CO<sub>2</sub> resultante destes processos. Embora as estratégias de captação do CO<sub>2</sub> em processos de combustão possam também ser adaptadas a outras áreas de atividade industrial, é comum encontrar na literatura designações que estão diretamente relacionadas com a etapa em que ocorre a captação do CO<sub>2</sub> face à etapa de combustão: antes da combustão - captação **pré-combustão**, a jusante dos processos de combustão convencionais - **após-combustão**, ou então, em alternativa à combustão convencional, por meio de modificações do processo de combustão como é o caso da **oxicombustão**. Muitas vezes confundem-se estas designações que são referentes, ou ao posicionamento da etapa de captação num processo produtivo, ou ao método de transformação de energia, com tecnologias de separação de CO<sub>2</sub>. Assim, a remoção do dióxido de carbono de um efluente gasoso resultante de um processo de combustão, ou de um processo industrial, pode ser encarada segundo abordagens distintas:

- Quando a remoção do CO<sub>2</sub> se efetua no gás de queima, ou seja, no efluente gasoso resultante da combustão convencional de matérias-primas fósseis, de resíduos ou de biomassa com ar atmosférico, convencionou-se adotar a designação de captação **após-combustão**. Nestas situações a captação do CO<sub>2</sub> ocorre numa mistura gasosa em que o componente principal é o azoto: trata-se de separar uma mistura gasosa do tipo N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>;
- Quando, por meio da gasificação, se procede à transformação do carbono existente num combustível (fóssil, biomassa ou resíduos energeticamente valorizáveis) em gás de síntese (maioritariamente composto por hidrogénio e dióxido de carbono), designa-se por captação em **pré-combustão**. Neste caso, a corrente gasosa a separar é do tipo H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Só depois da separação do CO<sub>2</sub> do hidrogénio é que este é submetido à combustão para obtenção de energia. No

entanto, em diversas situações industriais o destino do hidrogénio poderá não ser a combustão mas antes a utilização industrial, por exemplo para síntese de produtos químicos. Adicionalmente, a designação **pré-combustão** é também aplicada, indistintamente, quando se procede à captação do CO<sub>2</sub> num determinado processo de fabrico mesmo que este não envolva reações de combustão, como é o caso da purificação do gás natural ou da refinação de petróleo. Sob o ponto de vista da autora, nesta estratégia de captação seria mais correto adotar uma designação do género: **separação industrial de CO<sub>2</sub>**. Nestas situações, a captação do CO<sub>2</sub> ocorre em misturas gasosas em que o componente principal pode ser o hidrogénio: separação H<sub>2</sub> /CO<sub>2</sub>, como é o caso da gasificação e reformação, ou então o metano: separação CH<sub>4</sub> /CO<sub>2</sub>, no caso do processamento de gás natural;

- Quando se efetua a separação de CO<sub>2</sub> de sistemas com alteração do comburente da combustão convencional, para um processo em que o ar é substituído por uma corrente de oxigénio, atribui-se a designação de captação por **oxicombustão**.

Cada uma das estratégias mencionadas apresenta vantagens e inconvenientes e a avaliação da melhor forma de separar e recuperar o CO<sub>2</sub> de uma mistura gasosa de origem industrial depende de vários fatores inerentes ao processo de produção. Enquanto que a estratégia de captação “após-combustão” se destina a ser incorporada num processo industrial já existente sem obrigar a alterações tecnológicas substanciais nesse processo produtivo, as restantes opções (captação em pré-combustão ou por oxicombustão) podem implicar modificações processuais ou tecnológicas profundas. Por outro lado, a seleção da tecnologia mais adequada à captação do CO<sub>2</sub>, depende não apenas da estratégia adotada, mas sobretudo das condicionantes do processo industrial, entre as quais se destacam:

- **Conceção da unidade industrial:** concretamente quanto ao **processo tecnológico** de fabrico (que poderá incluir ou não instalações de combustão) e, principalmente, se a unidade industrial já se encontra em funcionamento ou se está a ser projetada de raiz. Algumas opções técnicas para a captação de CO<sub>2</sub>

implicam modificações substanciais em determinados processos de fabrico já estabelecidos que poderão ser impeditivas da sua implementação. Este é precisamente o caso da oxidação onde é exigida a combustão apenas em oxigénio em vez de ar: em diversos processos produtivos poderá não ser viável a adaptação de um sistema de combustão convencional, em ar, já em funcionamento, para um sistema de combustão apenas com oxigénio. A oxidação funciona a temperatura bem mais elevada do que a combustão em ar. Por outro lado, os equipamentos para oxidação ou para a combustão de hidrogénio (caldeiras, queimadores, turbinas) são muito diferentes e não podem ser indistintamente usados por um ou por outro comburente e combustível, sem modificações estruturais. O processo tecnológico ou o ambiente em que se efetua a combustão (ar ou O<sub>2</sub>) determinam as características do efluente gasoso, nomeadamente, influencia a concentração final de CO<sub>2</sub> na mistura gasosa a separar.

- **Tipo de combustível utilizado:** afeta a quantidade de CO<sub>2</sub> produzido durante a combustão e também as características dos gases de queima, nomeadamente a composição química do efluente gasoso que pode incluir SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>. A concentração de CO<sub>2</sub> na mistura gasosa a separar e a pressão dessa mistura, no seu conjunto, poderão ser os fatores mais determinantes na seleção do melhor método de separação. Outro fator determinante é a temperatura da mistura gasosa. As tecnologias que utilizam membranas são adequadas para a separação de misturas gasosas em que a concentração /pressão parcial de CO<sub>2</sub> é moderada pois o gradiente de concentração através da membrana é a força motriz para a separação. No entanto, quando as condições de pressão e de temperatura da mistura gasosa são demasiado elevadas, a opção pelas membranas poderá não ser viável pois a maioria dos materiais que constituem as membranas não são compatíveis com operação a pressões e temperaturas muito elevadas.
- **Características da mistura gasosa** na qual se pretende separar o CO<sub>2</sub>: pressão e temperatura da mistura gasosa, pressão parcial do CO<sub>2</sub>, composição da mistura gasosa, nomeadamente a presença de outros gases e contaminantes e respetiva

concentração na mistura. Todos estes fatores condicionam os custos de operação de determinado processo. Nas correntes gasosas resultantes de processos de gasificação a pressão parcial e a concentração de CO<sub>2</sub> são mais elevadas e por conseguinte, os consumos energéticos necessários para a captação e compressão de CO<sub>2</sub> são menores comparativamente aos processos após-combustão. Os custos da captação são tanto mais elevados quanto mais diluída for a concentração do CO<sub>2</sub> no efluente gasoso porque numa mistura concentrada tratam-se quantidades superiores de CO<sub>2</sub> em volumes de mistura gasosa menores. Recorda-se a síntese do Quadro 7, em que se observa que os métodos de separação de CO<sub>2</sub> comercialmente mais desenvolvidos são os métodos de absorção seletiva do CO<sub>2</sub> meramente física ou com aminas e, em menor escala, a separação por membranas.

- **Destino final do CO<sub>2</sub> captado:** a utilização final que se pretende dar ao CO<sub>2</sub> captado determina a pureza da corrente de CO<sub>2</sub>. Sob o ponto de vista da sequestração geológica, e segundo o atual estado do conhecimento, para que uma corrente de CO<sub>2</sub> possa ser injetada numa formação geológica, deverá ter pureza elevada, superior a 95 % (DNV - Det Norske Veritas 2010b; Eldevik et al. 2009). Todavia, se o destino a dar à corrente de CO<sub>2</sub> purificado for diverso do armazenamento geológico, a corrente final poderá, eventualmente, ser menos concentrada. Por outro lado, se a aplicação for para a indústria alimentar, as especificações da corrente de CO<sub>2</sub> poderão ser ainda mais restritas.

## 8.1. Captação do CO<sub>2</sub> “após combustão”

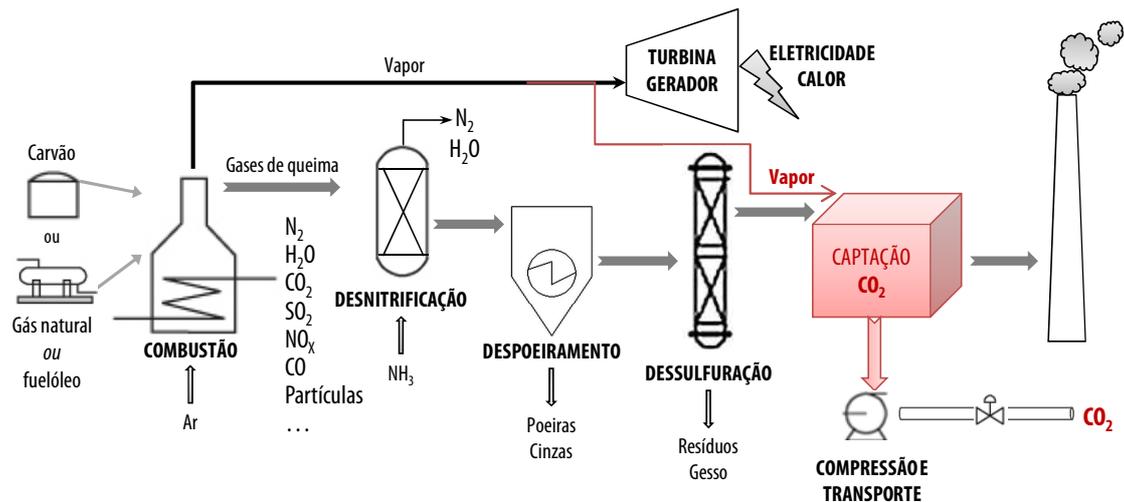
Na estratégia de separação do CO<sub>2</sub> dos restantes gases de queima após a combustão, a captação do CO<sub>2</sub> é incorporada nas etapas finais de um processo industrial, ou seja, a jusante dos processos produtivos. Esta é a estratégia mais conservadora para a captação de CO<sub>2</sub> pois pode ser adaptada não apenas a centrais termoelétricas mas também a outras grandes fontes estacionárias de outros setores de atividade industrial, tais como fabrico de cimento, fabrico de pasta e de papel, siderurgias, refinarias e indústria petroquímica, sem que haja necessidade de modificar significativamente quer os processos de fabrico a montante da etapa de captação, quer a implantação no terreno de processos industriais já existentes.

Evidentemente que a estratégia de captação de CO<sub>2</sub> “após-combustão” pode também ser adotada em unidades industriais que sejam projetadas de raiz, num sistema processual CCUS integrado no qual a etapa em que se processa a captação decorra após o processo produtivo.

A possibilidade de aplicação da captação de CO<sub>2</sub> a instalações industriais já existentes, sem exigir alterações profundas no processo produtivo, representa uma grande vantagem, tendo em consideração que o tempo de vida médio de uma central termoelétrica é de cerca de 35 a 40 anos e que, noutros setores de atividade como as cimenteiras ou refinarias, o tempo de vida útil poderá ser ainda mais longo. Neste tipo de abordagem, e considerando uma central termoelétrica, o CO<sub>2</sub> é captado do efluente gasoso resultante da queima de combustíveis fósseis, de resíduos ou de biomassa, após os processos de tratamento dos gases de queima já existentes e que visam a redução das emissões de substâncias poluentes de acordo com a legislação em vigor (Ministério das Cidades Ordenamento do Território e Ambiente 2003; 2004; Ministérios do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional da Economia e da Inovação e da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas 2006). Estes processos de tratamento dos gases de queima incluem o despoeiramento para remoção de partículas sólidas, a desnitrificação para redução do

teor em óxidos de azoto e a dessulfuração para diminuição do teor em óxidos de enxofre.

Para um processo de combustão convencional, como por exemplo, uma central termoelétrica, esquematiza-se na Figura 6, o processo produtivo incluindo as principais etapas de tratamento dos gases de queima e a captação do CO<sub>2</sub>.



**Figura 6. – Conceito de captação após a combustão**

**Representação esquemática das etapas de tratamento dos gases de queima, com inclusão da captação de CO<sub>2</sub> após a combustão usando como exemplo um processo convencional de combustão em centrais termoelétricas (em termos de conceito das etapas é indiferente o tipo de combustível utilizado).**

Na imagem da Figura 6 representa-se o processo de transformação de combustíveis fósseis, segundo as melhores tecnologias disponíveis para um processo de combustão convencional (Joint Research Centre et al. 2013). A etapa de captação de CO<sub>2</sub> está apenas representada por um bloco meramente indicativo e que não é simbólico de nenhum tipo de processo dado que não existe ainda clarificação sobre a melhor tecnologia disponível (BAT – *Best Available Technology*) para a captação de CO<sub>2</sub> em gases de queima de centrais termoelétricas (Joint Research Centre et al. 2013). Todavia, qualquer que seja o processo tecnológico adotado para a separação de CO<sub>2</sub> ele fará uso de energia que é produzida pela central e este consumo energético associado à captação está simbolizado pela derivação de vapor assinalada a vermelho no esquema da Figura 6.

A composição do gás de queima, resultante de um processo convencional de combustão, depende da composição química do combustível utilizado. Em termos gerais, à saída de uma caldeira de combustão, o gás resultante da queima de materiais fósseis com ar em excesso, é uma mistura de vários compostos: azoto, vapor de água, dióxido de carbono, oxigénio, substâncias poluentes como óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) e de azoto ( $\text{NO}_x$ ), compostos orgânicos voláteis (VOC), compostos inorgânicos halogenados, metais pesados, cinzas e outras partículas sólidas de dimensões variáveis, entre outras substâncias menos frequentes.

Em termos médios, a composição do gás de queima de uma central termoelétrica, situa-se entre os valores indicados no Quadro 9 que se apresentam em comparação com a composição média dos efluentes gasosos de outros processos de transformação de energia.

**Quadro 9. - Composição média (expressa em % de molar de gás) do efluente gasoso resultante de centrais termoelétricas por combustão convencional (carvão e gás natural), por oxicombustão e resultante da gasificação**  
(Electric Power Research Institute (EPRI) 2012; Global CCS Institute 2012b; Hetland 2010; Spero et al. 2014; Wilcox 2012).

Substância	Tecnologia de combustão	Carvão pulverizado		Gás natural ciclo combinado	Oxicombustão	Gasificação (após WGSR)
		Carvão-de-pedra	Carvão sub-betuminoso			
<b>Azoto – <math>\text{N}_2</math></b>		<b>71 - 75 %</b>	<b>60 - 70 %</b>	<b>73 – 76 %</b>	18 %	2 %
<b>Dióxido de carbono – <math>\text{CO}_2</math></b>		<b>12 – 15 %</b>	<b>10 – 12 %</b>	<b>3 - 5 %</b>	<b>55 - 63 %</b>	<b>42 %</b>
<b>Vapor de água – <math>\text{H}_2\text{O}</math></b>		8 – 11 %	20 – 25 %	8 – 10 %	<b>22 - 32 %</b>	< 1 %
<b>Hidrogénio – <math>\text{H}_2</math></b>		~0	~0	~0	~0	<b>54 %</b>
Oxigénio – $\text{O}_2$		4 – 6 %	3 – 4 %	12 – 15 %	4 - 5 %	~0
Outros: $\text{SO}_2$ , $\text{NO}_x$ , CO, partículas, etc		< 1 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %

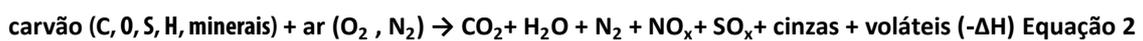
A separação do  $\text{CO}_2$  dos restantes gases de queima é tanto mais difícil e dispendiosa quanto mais diluída for a sua concentração. Assim, as centrais termoelétricas a carvão tem sido alvo preferencial para estudo das tecnologias de captação comparativamente às centrais termoelétricas a gás natural, onde o  $\text{CO}_2$  se encontra mais diluído e as emissões são menores.

Pelos processos convencionais, a concentração de  $\text{CO}_2$  da corrente gasosa, resultante da queima de combustíveis fósseis em ar, raramente excede 15 % (molar).

Tipicamente, a queima de carvão pulverizado produz uma corrente gasosa com 10 a 15 % (molar) de CO<sub>2</sub> enquanto que na combustão de gás natural, a corrente gasosa resultante é menos concentrada em CO<sub>2</sub> com cerca de 10 % (molar) e apenas cerca de 4 a 5 % (molar) se o processo ocorrer em ciclo combinado como é o caso das centrais termoelétricas a gás natural nacionais. Esta variação resulta do teor em carbono no combustível - no carvão a razão C:H é muito superior do que a existente no gás natural (essencialmente constituído por metano CH<sub>4</sub>).

Embora o gás natural seja o combustível preferencial para a produção de eletricidade pela via fóssil, porque a sua reação de combustão é mais exotérmica (a combustão do carvão liberta menos energia calorífica que a combustão do gás natural) e existem menos reações paralelas de produção de substâncias indesejáveis relativamente a outros combustíveis fósseis, atualmente, a queima de carvão continua sendo fundamental em vários setores industriais como sejam as metalurgias e as cimenteiras e, também, como opção estratégica em função da segurança do abastecimento energético.

De uma forma muito generalista pode representar-se a combustão de carvão em ar, através da seguinte equação:



A equação anterior evidencia que não é possível obter energia através da combustão de carvão (ou de outras matérias-primas fósseis) sem gerar produtos indesejados mas inerentes à reação, ou seja, sem gerar poluição.

Na verdade, a combustão de carvão é um processo bastante complexo, envolvendo vários processos de transferência de massa entre fases e várias reações sequenciais: vaporização da humidade do carvão, volatilização de compostos voláteis, reações de oxidação do carbono e de outros constituintes oxidáveis.

Durante a combustão, a oxidação de outras substâncias para além do carbono dá origem a cinzas e outras partículas sólidas que correspondem ao resíduo sólido da reação de combustão. As características e a quantidade de cinzas e partículas formadas durante a combustão dependem do tipo de combustível utilizado e da

---

composição mineral desse combustível. As cinzas são constituídas pela parte inorgânica do combustível fóssil, ou seja, pelos compostos minerais que não são combustíveis. A combustão de hidrocarbonetos gasosos não produz cinzas apenas os combustíveis líquidos ou sólidos.

As emissões específicas (massa de CO<sub>2</sub> libertada por unidade de energia elétrica produzida) resultantes da queima de carvão são usualmente de 0,7 a 0,9 kg CO<sub>2</sub> /kWh, o correspondente ao dobro das emissões resultantes da combustão de gás natural: 0,3 a 0,4 kg CO<sub>2</sub> /kWh (EASAC - European Academies Science Advisory Council 2013a; The Advisory Council of the European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants 2013).

Destas correntes gasosas, resultantes de processos de combustão, torna-se necessário separar o dióxido de carbono dos restantes gases de queima, ou seja, captá-lo e acondiciona-lo, evitando o seu lançamento para a atmosfera.

No Quadro 10 apresentam-se alguns dos projetos previstos que integram a captação de CO<sub>2</sub> adotando a estratégia de captação após-combustão, ou seja, a jusante do processo produtivo. A informação foi recolhida por consulta das bases de dados mencionadas anteriormente (7. Unidades CCUS em diversos setores de atividade industrial) e ainda por consulta dos sítios de internet das respetivas empresas.

**Quadro 10. - Projetos CCUS de unidades industriais com captação de CO<sub>2</sub> “após-combustão”**  
 (Burton 2015; Hylkema et al. 2013; McDonald 2012; McGrail et al. 2010; NETL - National Energy Technology Laboratory 2012; 2013; Ros et al. 2014; Scherffius et al. 2013; Shell U.K. Limited 2014; Siemens AG - Energy Sector 2014; Simonson 2010; Wallace et al. 2015)

Identificação	Atividade	Processo de separação de CO <sub>2</sub>	Destino final do CO <sub>2</sub>
<p><b>Boise White Paper Mill</b>            Lake Wallula, Idaho, <b>E.U.A.</b>  <a href="http://www.boisepaper.com/boise.html">http://www.boisepaper.com/boise.html</a>  <a href="http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/1013647">http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/1013647</a>            Boise White Paper, LLC; Fluor Corporation</p>	<p><b>Pasta de papel, papel e cartão</b>            25 % gás natural e 75 % biomassa            Emissões anuais totais: 1,2×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano            Projeto: 2009 ; Operação: 2015</p>	<p><b>5,45×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano (90 % captação)</b>  <b>Processo Fluor's Econamine Plus™</b>            EFG+ (coluna de absorção com aminas após remoção do S)</p>	<p><b>Sequestração geológica</b>            Sem transporte. Injeção de 7,20×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano a 1200 m de profundidade em aquíferos (formações basálticas)</p>
<p><b>ROAD</b> (Rotterdam Opslag en Afvang Demonstratie Project)            Zuid-Holland, <b>Holanda</b>            Maasvlakte CCS Project C.V <a href="http://www.road2020.nl">www.road2020.nl</a>            (E.ON Benelux; Electrabel; GDF Suez Group; Abu Dhabi National Energy Company PJSC (TAQA))</p>	<p><b>Central termoelétrica a carvão Maasvlakte</b>  <b>1100 MWe</b> (bruto global da central). <b>250 MWe</b> (reconversão da unidade para captação CO<sub>2</sub>)            Projeto: 2009 ; Construção: 2012 ; Operação: 2017</p>	<p><b>1,1×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano (90 % captação)</b>  <b>Processo Fluor's Econamine Plus™</b>            EFG+ (coluna de absorção com aminas após remoção do SO<sub>2</sub>)</p>	<p><b>EGR</b>            Transporte em gasoduto por 5 + 20 km para plataforma P-18-A de TAQA (<b>Mar do Norte</b>). Injeção prevista de 4 Mton CO<sub>2</sub> (em 2015-2020) a 3500 m reservatório de gás natural</p>
<p><b>Petra Nova Carbon Capture Project (W.A. Parish)</b>            Houston, Texas, <b>E.U.A.</b>  <a href="http://www.netl.doe.gov/research/factsheet-print?k=FE0003311">http://www.netl.doe.gov/research/factsheet-print?k=FE0003311</a>  <b>NRG Energy</b>, Petra Nova Parish Holdings LLC ; Fluor Corporation, Ramgen/Dresser-Rand, Sargent &amp; Lundy LLC, University of Texas</p>	<p><b>Central termoelétrica a carvão</b>  <b>250 MWe</b> (reconversão da unidade 8). 80 MW NGCC para apoio de energia à unidade de captação            Projeto: 2010 ; Construção: 2015 ; Operação: 2018</p>	<p><b>1,5 ×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano (90 % captação)</b>            Absorção com aminas primárias (após remoção do SO<sub>2</sub>) pelos processos:  <b>Fluor's Econamine FG Plus<sup>SM</sup></b> EFG+  <b>MITSUBISHI KS-1</b></p>	<p><b>EOR</b>            Transporte em gasoduto 132 km até ao campo de petróleo West Ranch (Jackson, Texas) na <b>Formação Frio</b></p>

<p><b>Peterhead Gas CCS Project</b> Aberdeenshire, Scotland, <b>U.K.</b> <a href="http://www.shell.co.uk/peterheadccs">www.shell.co.uk/peterheadccs</a> <b>Shell</b> ;Scottish and Southern Energy plc (SSE)</p>	<p><b>Central termoelétrica a gás natural de ciclo combinado (NGCC)</b> Com tecnologia <i>Heat Recovery Steam Generator</i> (HRSG) <b>385 MWe</b> (reconversão da unidade GT13, 1 de 3 unidades NGCC da central). Projeto: 2013 ; Construção: 2015 ; Operação: 2018</p>	<p><b>1×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano (90 % captação)</b> Processo <b>CANSOLV</b> (absorção química com aminas) da <b>Shell</b> Global Solutions Captação conjunta de SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> Corrente final: 120 bar</p>	<p><b>EGR</b> Transporte em gasoduto <i>offshore</i> 120 km até ao campo abandonado de gás natural Goldeneye (<b>Mar do Norte</b>) para sequestração a 2500 m</p>
<p><b>Sargas Texas Point Comfort Project</b> Port Lavaca, Texas, <b>E.U.A.</b> <a href="http://www.sargas.no">www.sargas.no</a> Sargas Texas LLC; Sargas AS, Norway</p>	<p><b>Central de cogeração a gás natural de ciclo combinado NGCC: 500 MW</b> 2 unidades SARGAS Stargate 250<sup>®</sup> MW: turbina a gás, caldeira de vapor pressurizada, turbina a vapor, sistema Catacarb para captação de CO<sub>2</sub> Construção: 2014 ; Operação: 2017</p>	<p><b>8×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano (85 – 90 % captação)</b> Processo <b>Catacarb</b> (absorção química com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a quente) operando sob pressão. Captação conjunta de SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> Corrente final: 120 bar</p>	<p><b>EOR</b> Transporte em gasoduto por 80 km até ao campo de petróleo South Texas (local de injeção não especificado)</p>
<p><b>Masdar Carbon full-scale CO<sub>2</sub> capture project</b> Masdar, Abu Dhabi, Emirados Arabes Unidos (<b>UAE</b>) Masdar City; Masdar Institute; Masdar Clean Energy; Siemens AG</p>	<p><b>Central a gás natural de ciclo combinado NGCC</b> Reconversão da central já existente</p>	<p><b>1,8×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano (85 – 90 % captação)</b> Processo de absorção química com sais de aminoácidos Siemens <b>PostCap™</b></p>	<p><b>EOR</b> Para utilização ainda não definida pela empresa ADNOC</p>
<p><b>CO<sub>2</sub> Technology Centre Mongstad (TCM)</b> Mongstad, Bergen, <b>Noruega</b> <a href="http://www.tcnda.com/">http://www.tcnda.com/</a> Norwegian Government (Gassnova SF), Statoil, Shell, Sasol, CO2Bio</p>	<p><b>Central de cogeração a gás natural: 350 MWt e 280 MWe</b> Captação do CO<sub>2</sub> <b>2,5×10<sup>4</sup> ton CO<sub>2</sub>/ ano do gás de queima com 3,5 % CO<sub>2</sub></b> <b>Refinaria de Mongstad – reator de cracking catalítico (RCC)</b>. Captação de <b>8×10<sup>4</sup> ton CO<sub>2</sub>/ ano</b> de uma corrente gasosa com <b>13 % CO<sub>2</sub></b> Projeto: 2006 ; Construção &amp; Testes piloto: 2012</p>	<p><b>1×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano (85 – 90 % captação)</b> <u>Teste 1: absorção com aminas</u> pelo processo <b>Aker Clean Carbon</b> <u>Teste 2: carbonatação com amónia refrigerada (<i>chilled ammonia</i>) da Alstom</u> <u>Teste 3: CANSOLV</u> (absorção química com aminas) da <b>Shell</b> Global Solutions</p>	<p><b>Sequestração geológica</b> Possibilidade de injeção do CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos <i>offshore</i> (Mar do Norte). Local exato por definir. Formações consideradas: Utsira, Sleipner e Johansen. <b>Biosequestração</b> Parte do CO<sub>2</sub> captado será usado numa unidade de produção de microalgas para aquacultura.</p>

De entre os projetos do Quadro 10, destaca-se o projeto ROAD, sediado na Holanda, que é suportado por um consórcio de empresas europeias do setor da energia (E.ON, GDF SUEZ) porque constituiu o primeiro projeto europeu a receber a licença de armazenamento de acordo com a Diretiva europeia CCS 2009/31/CE (Ministério da Economia e do Emprego 2012). Este projeto integra todo o ciclo processual CCUS – captação, transporte e armazenamento - para construção de uma nova central termoelétrica a carvão e a biomassa de capacidade 1100 MW localizada no porto de Rotterdam. Enquanto a nova central não entra em funcionamento (previsto para 2015), a unidade de combustão 3 da central antiga, com dimensão de 250 MW, foi adaptada para permitir a captação de cerca de 1,1 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano e encontra-se em funcionamento desde 2012 (Weijde e Schouw 2011). No projeto ROAD o CO<sub>2</sub> captado é enviado por cerca de 26 km em gasoduto até ao Mar do Norte, para a plataforma P-18-A (da empresa TAQA), onde é injetado a 3500 m em reservatórios de gás natural despressurizados, permitindo a recuperação avançada.

A tecnologia de captação escolhida teve em consideração, quer a componente económica do projeto, quer a opção por tecnologias maduras e já comprovadas noutros projetos ou setores de atividade (Hylkema et al. 2013) e aplica-se apenas a cerca de 25 % do efluente gasoso da central (apenas à unidade de combustão 3). Trata-se de um sistema de separação do CO<sub>2</sub> por absorção com reação química utilizando aminas (MEA), comercializado pela empresa Fluor Corporation. Esta tecnologia de captação do CO<sub>2</sub> por absorção com aminas será também utilizada nos projetos “W.A. Parish” e “Boise White Paper Mill” (McGrail et al. 2010).

O projeto W.A. Parish, também designado por “Petra Nova Carbon Capture Project” tem como propósito demonstrar à escala industrial (Simonson 2010) a tecnologia de absorção de CO<sub>2</sub> por aminas primárias, testando diferentes solventes e recorrendo também a diferentes processos comercialmente disponíveis, nomeadamente: Fluor’s Econamine FG<sup>+</sup> e MITSUBISHI KS-1. O projeto conta com o apoio científico da Universidade do Texas e propõe-se conseguir diminuir o consumo energético associado à captação e, simultaneamente, melhorar a eficiência de remoção do CO<sub>2</sub> de correntes de gás de queima convencional de carvão, tipicamente caracterizadas por se

---

encontrarem à pressão atmosférica e incluírem teores consideráveis de partículas sólidas, enxofre e, sobretudo azoto.

No projeto Peterhead será reconvertida a unidade GT13 de combustão a gás natural para incorporar a captação do CO<sub>2</sub> do gás de queima. O processo escolhido para esta separação foi também a absorção química com aminas mas a tecnologia selecionada é o processo CANSOLV desenvolvido pela empresa Shell Global Solutions subsidiária da petrolífera Shell e que foi testado também no Centro Tecnológico de Mongstad.

A utilização, como combustíveis, dos licores negros oriundos da produção de pasta de papel pelo processo *Kraft* é uma tecnologia comercialmente disponível e em uso há cerca de 20 anos em diversas unidades industriais deste setor. No entanto, o projeto Boise constitui o primeiro exemplo de aplicação da cadeia CCUS à indústria da pasta e do papel nos E.U.A. e, tanto quanto se sabe, também o primeiro no mundo. Este projeto é também pioneiro na sequestração geológica de CO<sub>2</sub> em aquíferos em formações basálticas. De novo, neste projeto, a tecnologia de captação selecionada é um processo de separação por absorção (química) com aminas (empresa Fluor).

## 8.2. Captação do CO<sub>2</sub> “pré-combustão” ou “separação industrial”

“Captação de CO<sub>2</sub> pré-combustão” é a designação atribuída aos processos de captação em que o momento da separação do CO<sub>2</sub>, de uma determinada mistura gasosa, num processo industrial, ocorre antes da combustão e, no enquadramento desta nomenclatura, destacam-se duas aplicações principais por serem as mais frequentes:

- A captação de CO<sub>2</sub> no processamento de gás natural após a sua receção oriunda da unidade de exploração. Este tipo de aplicações corresponde aos exemplos do Quadro 4.
- A captação de CO<sub>2</sub> no gás de síntese resultante de processos de gasificação de combustíveis (fósseis, biomassa e resíduos) ou da reformação de metano. Aplicações deste género encontram-se mencionadas no Quadro 5, relativas à produção de eletricidade (fábrica de Great Plains Synfuel, E.U.A.) e no Quadro 6, que inclui indústrias químicas de diversos setores.

Nesta categoria de “Captação de CO<sub>2</sub> pré-combustão”, os setores industriais mencionados no Quadro 6 incluem a refinação de petróleo (refinarias Shell Pernis – Holanda e Port Arthur – E.U.A.), e a produção de fertilizantes (Koch Nitrogen 's Enid Fertilizer e Coffeyville Resources Nitrogen Fertilizers nos E.U.A, FERTIL - Ruweis Fertilizer Industries em Abu Dhabi, Phu My Fertilizer Plant - Vietname, NFL Vijaipur Plant- Índia), entre outras atividades.

A designação “pré-combustão”, como estratégia de captação, aplica-se ainda a processos industriais que não incluem unidades de combustão, como é também o caso das fábricas de biocombustíveis, como por exemplo a produção de etanol por fermentação anaeróbia de plantas (Abengoa Bioenergy Netherlands – Holanda e Decatur – E.U.A.) mencionadas no Quadro 6. Na verdade, na literatura, o termo “pré-combustão” é utilizado, de forma indiferenciada, para todas as situações em que a captação do CO<sub>2</sub> é introduzida num processo produtivo antes da etapa de combustão e, também nas situações em que não ocorre combustão mas se pressupõe a sua

posterior execução. Este é o caso precisamente das unidades de exploração e processamento de gás natural, de refinação de petróleo ou de produção de biocombustíveis.

A designação de captação de CO<sub>2</sub> por separação industrial seria preferível por ser mais abrangente e não induzir a presunção da existência de uma etapa de combustão em determinado processo industrial, contudo e, ainda na perspetiva da autora, a melhor forma de classificar o tipo de separação de CO<sub>2</sub> é referir o tipo de mistura da qual se pretende captar o CO<sub>2</sub> e, neste tipo de sistemas, normalmente, os tipos de mistura contextualizam-se ou em separações CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ou em separações do tipo CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

### **8.2.1. Gasificação**

A gasificação é a transformação, por reação química a temperatura elevada (cerca de 1000°C), do carbono existente nos combustíveis, resultando uma mistura gasosa composta essencialmente por hidrogénio e monóxido de carbono e que se designa por gás de síntese. Na gasificação, de forma comparável ao que sucede na combustão, ocorre também a oxidação do carbono existente no combustível (para CO) contudo, como na combustão o combustível é aquecido com excesso de ar (ou de outro comburente) ocorre queima (formando-se CO<sub>2</sub>) o que não acontece na gasificação.

Um dos principais objetivos da gasificação é a obtenção de hidrogénio para produção de energia elétrica (combustão de hidrogénio), ou então para ser utilizado como reagente noutros processos químicos industriais. O processo de combustão de hidrogénio não produz dióxido de carbono mas antes vapor de água. Em termos de proporção molecular, os processos de gasificação produzem quantidades de CO<sub>2</sub> bastante inferiores que a combustão mas, por outro lado, o posterior processamento do gás de síntese resultante (mistura H<sub>2</sub> + CO) dá origem a correntes muito concentradas em CO<sub>2</sub> e com pressão parcial elevada. Assim, o processo de separação

do CO<sub>2</sub> resultante da gasificação de um combustível é tecnologicamente mais simples do que a separação dos gases de queima (combustão convencional) o que se traduz em menor consumo energético para o processo de captação (maior eficiência) e, conseqüentemente, em menor custo de operação face à combustão convencional.

A produção de hidrogénio pela gasificação para a produção de eletricidade toma a designação de IGCC – *Integrated Gasification Combined Cycle*. Esta estratégia de captação pode atingir maiores eficiências de captação de CO<sub>2</sub> do que a estratégia de captação após-combustão, contudo, por razões de especificidade dos equipamentos, a gasificação não é passível de ser adaptada ou reconvertida a unidades industriais já existentes, sendo uma opção viável apenas para novas unidades.

Com origem na Revolução Industrial, a tecnologia de gasificação foi concebida para obter gás de carvão para a iluminação de ruas. Entretanto algo adormecida, a gasificação voltou a ter expressão e a experimentar avanços tecnológicos só no Séc. XX, durante a Segunda Guerra Mundial, em virtude das dificuldades de abastecimento energético a que a Alemanha foi sujeita pelos embargos e bloqueios comerciais.

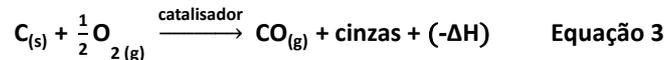
Posteriormente, já na década de 70 (do séc. XX) e, inicialmente, com o propósito de permitir a utilização de carvões de menor capacidade calorífica, como as lignites, ressurgiu o interesse pelas tecnologias de gasificação para a produção de eletricidade em sistemas de gasificação integrada em ciclo combinado (IGCC), com eficiências mais elevadas do que as experimentadas com os sistemas de combustão convencional.

A gasificação de combustíveis processa-se em ambientes altamente oxidantes e por isso, em misturas de ar enriquecido com oxigénio. A montante do gasificador, a maioria das instalações de gasificação envolve uma unidade de separação do ar atmosférico (ASU - *Air Separation Unit*) de forma a obter uma corrente enriquecida em oxigénio que alimenta o gasificador. O sistema de obtenção de oxigénio a partir do ar atmosférico por separação criogénica para criação de misturas gasosas mais enriquecidas em O<sub>2</sub> encontra-se referido adiante em “8.3. Oxicombustão”.

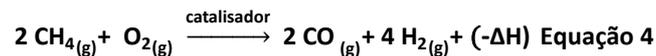
A primeira etapa do processo de gasificação consiste na oxidação parcial pelo oxigénio (traduzida pelas Equações 3 e 4) do carbono existente no combustível que é alimentado ao gasificador (e que tem que ser previamente reduzido a pó no caso dos combustíveis sólidos). Para que as reações de oxidação parcial tenham a maior conversão possível, realizam-se na presença de catalisadores (níquel, por exemplo) e decorrem a temperaturas que rondam 1000°C. A temperatura da reação de gasificação é controlada com a admissão de ar ou de oxigénio e com a regulação da pressão no reator que oscila entre os 25 e os 70 bar, dependendo do tipo de gasificador utilizado. Nestas condições de pressão e temperatura, bem mais elevadas do que nas reações de combustão de carvão pulverizado em ar, e na presença de catalisadores, o carbono é oxidado pelo oxigénio para formar diferentes produtos de reação conforme o tipo de combustível utilizado.

#### Etapa 1 - oxidação parcial do carbono pelo oxigénio

Gasificação de carvão ou biomassa:



Reformação do metano do gás natural:



Nos gasificadores do tipo “quench” (esta tecnologia é habitual nos modelos de fabrico das marcas *GE - General Electric* e *Air Products*) coexistem duas câmaras de reação no mesmo equipamento: na zona superior do gasificador do tipo *quench* ocorre principalmente a oxidação pelo oxigénio a temperatura muito elevada (entre 1400°C e 1600°C) enquanto que na câmara inferior do gasificador, onde a pressão se mantém entre os 15 e os 40 bar, faz-se a admissão de água por atomização em dispersão fina (*spray*) para que se dê o arrefecimento abrupto da mistura gasosa para cerca de 200°C. A água vaporiza e reage com a matéria orgânica para formar monóxido de carbono e hidrogénio, ou seja, o gás de síntese. A oxidação pela água com a produção de gás de síntese está traduzida pelas Equações 5 e 6 (Rackley 2010).

Etapa 2 – *Steam reforming* reformação com vapor (oxidação por reação com o vapor de água)

Oxidação do carvão:



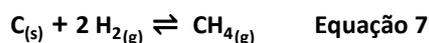
Oxidação do metano:



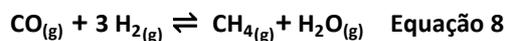
Esta mistura gasosa resultante da gasificação, composta maioritariamente por hidrogénio e monóxido de carbono, mas também vapor de água (que sobrou da reação porque foi adicionado em excesso), é vulgarmente designada por gás de síntese bruto (ou *raw syngas*, abreviatura de *synthesis gas*).

No gás de síntese podem existir também outros gases tais como sulfureto de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), dióxido de carbono, cloreto de hidrogénio ( $\text{HCl}$ ) e, ainda, quantidades vestigiais de metano, sulfureto de carbonilo ( $\text{COS}$ ) e amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), que resultam de outras reações secundárias que ocorrem, quer com os constituintes do ar (azoto e argón residuais), quer com os produtos das reações durante o processo de gasificação, quer com impurezas existentes na matéria-prima combustível, principalmente o enxofre que é uma impureza frequente no carvão. As Equações 7 a 9 ilustram estas reações secundárias que podem ocorrer durante a gasificação.

A reação do carvão com o hidrogénio formado durante a gasificação origina metano:



O metano também se forma pela reação entre os produtos da gasificação:



O carvão também pode reagir com o dióxido de carbono para formar monóxido de carbono:



A composição da mistura gasosa resultante de um processo de gasificação é dependente da pressão e da temperatura a que opera o gasificador: à medida que a

pressão de operação do gasificador aumenta, também aumenta o teor em metano e em  $\text{CO}_2$ , resultante da ocorrência das reações paralelas correspondentes às equações 7 a 9. Por outro lado, uma vez que a reação de reformação do metano com vapor (Equação 6) é endotérmica ( $\Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$ ), a elevação da temperatura de operação do gasificador favorece a conversão do metano em gás de síntese, diminuindo o teor em  $\text{CH}_4$  no gasificador (Beurden 2004).

Acima dos  $1260^\circ\text{C}$  as cinzas resultantes da gasificação fundem e, por isso, separam-se com facilidade da corrente gasosa. Em diversos processos de gasificação, dependendo do combustível utilizado é necessário adicionar um meio fluidificante (*fluxant*), constituído por substâncias minerais não combustíveis e que tem como propósito manter a temperatura e a viscosidade no gasificador em níveis adequados. Por outro lado, quer o carvão, quer os resíduos, contêm substâncias minerais (não combustíveis) tais como sílica ou argila que, sob efeito das temperaturas elevadas da gasificação, fundem em grande parte (80 %) e aderem às paredes internas do gasificador por onde vão escorrendo, até mergulharem num banho de água onde vitrificam na forma de flocos, formando uma espécie de escória. Estas escórias, tal como as poeiras finas que são arrastadas pela corrente gasosa que se produz no gasificador podem ser aproveitadas para a construção civil: produção de cimento e de betão e para a construção de estradas. Nestas escórias concentram-se diversos poluentes evitando-se a sua libertação para a fase gasosa, como acontece nos processos de combustão convencional de carvão ou de petróleo. Assim, independentemente de se efetuar ou não a captação do  $\text{CO}_2$  originado pelo processo de gasificação, esta tecnologia, por si só, é classificada como uma tecnologia menos poluente (vulgarmente, mas com pouco rigor, designadas por “tecnologias do carvão limpo”) uma vez que os efluentes gasosos resultantes são mais empobrecidos em partículas e em substâncias contaminantes que na combustão convencional.

A estratégia de separação do  $\text{CO}_2$  em pré-combustão associada a um processo de gasificação integrado em ciclo combinado encontra-se esquematizada na Figura 7 onde se identificam as diferentes etapas de um processo IGCC completo: gasificação, tratamento do gás de síntese, reação de gás de água (WGSR), captação de  $\text{CO}_2$  e combustão de  $\text{H}_2$ .

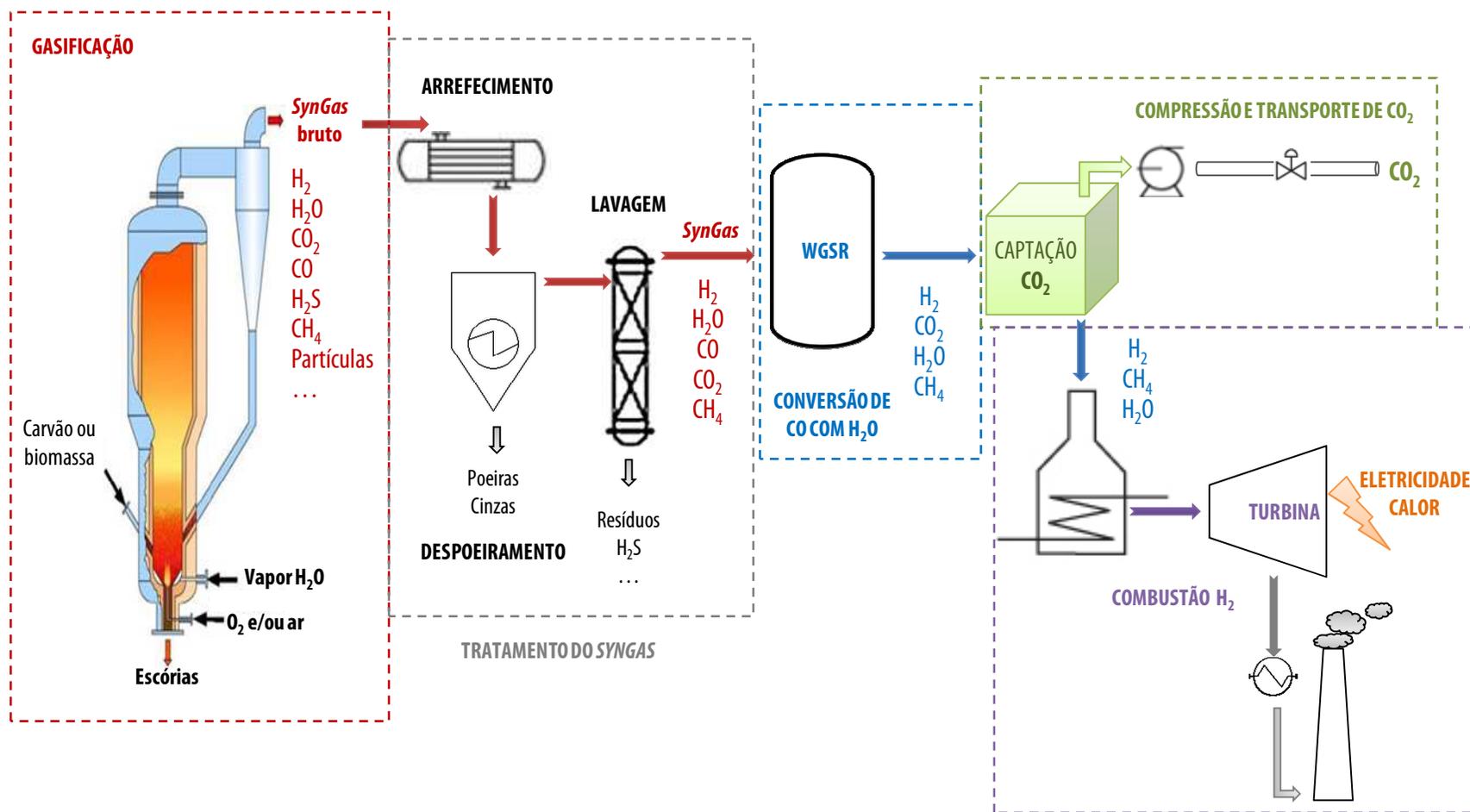
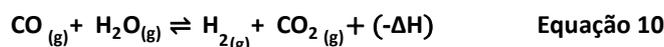


Figura 7. – Conceito de captação pré-combustão aplicado à gasificação de carvão  
 Representação esquemática da gasificação de carvão, de resíduos e/ ou de biomassa num processo de gasificação integrada em ciclo combinado IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*).

Habitualmente, depois da gasificação, procede-se ao tratamento primário do gás de síntese. Não é usual utilizar, diretamente como combustível, o gás de síntese bruto resultante do gasificador, uma vez que esta mistura tem apenas cerca de 50 % da capacidade calorífica do gás natural. Primeiramente, o gás de síntese é arrefecido até cerca de 300°C para que depois sejam possíveis diversos tipos de tratamento, nomeadamente, a remoção de partículas sólidas e a lavagem de gases ácidos (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> e HCl) usualmente feita por processos de absorção. Assim, a separação de CO<sub>2</sub> (em conjunto com H<sub>2</sub>S e HCl) do H<sub>2</sub> já se pratica há muitos anos nos processos de gasificação.

O gás de síntese previamente tratado é encaminhado para um reator catalítico onde o monóxido de carbono reage com excesso de vapor de água para formar mais hidrogénio e dióxido de carbono numa reação exotérmica denominada reação de conversão do gás pela água, ou simplesmente reação de gás-de-água (Equação 10).

Reação de gás-de-água (WGSR – *Water Gas Shift Reaction*):



A mistura final resultante da oxidação do monóxido de carbono existente no gás de síntese pela reação WGSR é composta por cerca de 50 a 60 % de hidrogénio e entre 15 a 50 % de dióxido de carbono, para além de vapor de água que é facilmente separado por condensação resultante do arrefecimento da mistura de reação. Nesta mistura, a concentração e pressão parcial do CO<sub>2</sub> é muito mais elevada do que num gás de queima de combustão (recorda-se o Quadro 9) e, por isso, a separação do CO<sub>2</sub> é feita nesta fase antes da combustão (ou outra utilização diversa) do hidrogénio. Além disso, o volume de mistura gasosa oriunda do reator WGSR a tratar é menor do que os volumes normalmente produzidos na combustão convencional, o que constitui uma vantagem no que respeita à separação do CO<sub>2</sub> do hidrogénio.

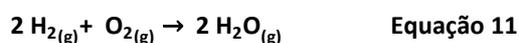
Para além destas vantagens, a separação de CO<sub>2</sub> de H<sub>2</sub> é um pouco mais fácil do que a separação de CO<sub>2</sub> de N<sub>2</sub> pois as diferenças entre as propriedades físico-químicas do CO<sub>2</sub> e do H<sub>2</sub> são mais acentuadas do que entre CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em termos de massa

molecular e ainda da cinética molecular. Os processos de separação de CO<sub>2</sub> em sistemas pré-combustão mais usados são os processos de absorção com solventes físicos como o processo Rectisol®, SELEXOL™ e o processo Fluor (Rackley 2010) por se encontrarem comercialmente disponíveis há várias décadas. No entanto, em diversas situações quando se pretende que a corrente de hidrogénio seja muito concentrada (>99 %) recorre-se a processos de adsorção para a separação H<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub> ou por variação de pressão (ou seja por PSA – *Pressure Swing Adsorption* como é o caso da refinaria de Coffeyville, ou por VPSA – *Vacuum Pressure Swing Adsorption* no caso da refinaria de Port Arthur - Valero Energy); ou então por variação da temperatura TSA – *Temperature Swing Adsorption* utilizada na fábrica de olefinas da empresa Shenhua em Ordos (China). Os sistemas de separação por adsorção são abordados em “10. Separação de CO<sub>2</sub> por adsorção”.

Outros métodos comercialmente disponíveis para separar misturas H<sub>2</sub> /CO<sub>2</sub> são as membranas seletivas fabricadas de materiais compósitos (sistemas PBI da Pall) ou então membranas cerâmicas para transporte iónico (comercializadas pelas Praxair e AirProducts). Os sistemas de captação por membranas são tratados no capítulo “11. Separação de CO<sub>2</sub> por membranas”.

Posteriormente ao processo de gasificação descrito, o hidrogénio produzido pode ser utilizado para a combustão, mas, nesta etapa já não se produz CO<sub>2</sub> uma vez que a queima de H<sub>2</sub> produz, maioritariamente, vapor de água, tal como se traduz na reação da Equação 11.

Combustão de hidrogénio:



Em alternativa, o hidrogénio obtido pela gasificação pode ser utilizado como matéria-prima para outros processos industriais, como por exemplo a produção de metanol, de etanol ou de ureia para fertilizantes, e estas reações produzem também vapor de água e não CO<sub>2</sub>.

Os sistemas de gasificação modernos permitem não apenas a conversão de lignites, mas também de biomassa, de coque, de resíduos de petróleo e até de resíduos

---

industriais, atingindo eficiências de conversão de 95 % se a matéria-prima utilizada for o carvão (Tennant 2013). Em muitas situações, os gasificadores de tecnologia mais recente são alimentados com uma mistura de carvão (que constitui o principal componente com pelo menos 60 % da carga), biomassa (usualmente incorporada até cerca de 40 % da carga) e ainda resíduos de coque, de petróleo, de gasóleo ou de outros hidrocarbonetos (adicionados em frações muito menores). O coque de petróleo é um resíduo sólido, com elevado teor em carbono e em enxofre, resultante da refinação ou *cracking* do petróleo bruto e que é aproveitado para queima ou para processos de anodização. Atualmente são cada vez mais frequentes modelos de gasificadores que foram concebidos para misturas de combustíveis que podem até incluir resíduos sólidos urbanos. A opção por determinada mistura de combustíveis é função da disponibilidade de matéria-prima, do custo de operação do gasificador mas, sobretudo, do processo produtivo em que a unidade de gasificação se insere, ou seja, do setor industrial. Quando se utiliza gás natural como combustível do gasificador, o processo toma a designação particular de “reformação do metano” em vez de gasificação, por razões óbvias.

A gasificação ocorre a temperaturas e pressões muito mais elevadas do que as existentes em processos de combustão, as quantidades de CO<sub>2</sub> geradas são menores mas a pressão é maior e, por isso, a separação dos componentes da mistura gasosa é um pouco mais fácil do que na combustão. Todavia, no que respeita ao consumo de água e à geração de efluentes líquidos, os processos de gasificação apresentam maiores problemas do que a combustão convencional pois, como se utilizam grandes quantidades de água num gasificador, produzem-se também grandes quantidades de águas residuais que necessitam tratamento.

Atualmente, apesar dos gasificadores atingirem eficiências de conversão de 80 a 85 %, no que respeita aos sistemas globais de IGCC para produção de eletricidade, as eficiências energéticas reais são apenas de cerca de 39 a 44 %, ou seja, inferior à das centrais a gás natural em ciclo combinado (45 a 51 %), comparáveis às modernas centrais a carvão pulverizado ultrasupercrítico (43 a 47 %) e claramente superiores às eficiências das centrais termoelétricas a carvão (35 a 37 %) (Chen et al. 2015a; Coca s.

d.; Frau et al. 2015). Esta diminuição significativa da eficiência global do processo acontece porque num sistema IGCC, a unidade ASU para obtenção de oxigénio tem um peso enorme no consumo de energia acessório, contribuindo de forma relevante para a redução da eficiência líquida global do sistema. Se o sistema IGCC for acoplado a turbinas de hidrogénio, a eficiência da central elétrica poderá atingir cerca de 60 %. Por outro lado, a inclusão da etapa de captação de CO<sub>2</sub> numa central IGCC implica uma diminuição de eficiência de apenas 5 %, comparativamente com a diminuição de pelo menos 10 % no caso das centrais convencionais a carvão (Wilcox 2012), tornando-as em termos globais mais competitivas quando se considera a etapa da captação de CO<sub>2</sub>. Esta vantagem resulta do facto de ser mais fácil de captar o CO<sub>2</sub> do gás de síntese do que captar o CO<sub>2</sub> do gás de queima de uma central de combustão a carvão ou a gás natural: no gás de síntese a concentração de CO<sub>2</sub> é maior (entre 15 e 50 % v/v) e a pressão é também mais elevada (entre 3 e 30 bar, dependendo da tecnologia de gasificação e do modo de operação), enquanto que no gás de queima, como se viu anteriormente, a pressão do efluente gasoso é a pressão atmosférica e a concentração máxima de CO<sub>2</sub> é de 14 % (em volume), no caso de ter origem na queima de carvão ou, cerca de 5 %, se for de gás natural (Chen et al. 2015a). Em todo o caso atualmente, apesar dos custos de investimento e de operação de uma unidade de IGCC ainda serem superiores aos sistemas convencionais de combustão comumente usados nas centrais termoelétricas, a gasificação é considerada uma “tecnologia limpa” para a conversão de energia pois, o teor de emissões gasosas é claramente muito inferior aos sistemas convencionais de combustão.

Uma das empresas que teve um papel relevante na implementação prática da gasificação em contexto industrial foi a sul-africana Sasol, pioneira neste tipo de aplicações. Atualmente, apesar dos custos de investimento serem ainda cerca de 20 % mais elevados (International Energy Agency - IEA 2007) comparativamente às tradicionais tecnologias de combustão de carvão pulverizado (PCC – *pulverised coal combustion*) comuns em centrais termoelétricas, as tecnologias de gasificação atravessam uma fase de desenvolvimento comercial acentuado, multiplicando-se por todo o mundo os projetos com recurso a esta tecnologia, em especial na China, onde a elevada procura pela energia tem crescido extraordinariamente. Assim se justifica o

---

número considerável de projetos industriais que incluem a gasificação e que se encontram listados no Quadro 11.

Quadro 11. - Projetos de unidades de captação de CO<sub>2</sub> em modo “pré-combustão” ou separação industrial

Aplicações à gasificação ou liquefação de combustíveis, em indústrias de processamento de gás natural e noutras indústrias químicas. (ADNOC - Abu Dhabi National Oil Company e Masdar - Abu Dhabi Future Energy Company 2013; BEST - Bellona Environmental CCS Team 2011; Folger 2014a; Global CCS Institute 2012a; Heaton Planning Ltd. 2008; Javedan 2014; Jones et al. 2010; Office of Fossil Fuel e U. S. Department of Energy 2013; Societé Generale 2014; Southern Company 2014; Wallace et al. 2015; Xiuzhang 2014)

Identificação	Atividade	Tecnologias	Destino final do CO <sub>2</sub>
<p><b>Gorgon Project</b> Greater Gorgon e Barrow Island, Western <b>Australia</b> <a href="http://www.chevronaustralia.com/our-businesses/gorgon">http://www.chevronaustralia.com/our-businesses/gorgon</a> Chevron, ExxonMobil, Shell, Tokyo Gas, Osaka Gas, Chubu Electric Power</p>	<p><b>Exploração e processamento de gás natural</b> dos campos <i>offshore</i> de Gorgon (com <b>14 % CO<sub>2</sub></b>) e de Janz-lo (com &lt;1 % CO<sub>2</sub>) e envio por gasoduto 12,5 km até à ilha de Barrow 60 km <i>offshore</i>. <b>Liquefação de gás natural</b> (-162°C) na unidade Gorgon 15,6×10<sup>6</sup> ton LNG /ano. Início da construção: 2009. Operações: 2015</p>	<p><b>Captação CO<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub></b> <b>3,6×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> Separação do CO<sub>2</sub> antes da liquefação do gás natural em 3 unidades de <b>absorção por aminas</b></p>	<p><b>Sequestração geológica</b> Transporte do CO<sub>2</sub> captado antes da liquefação por 60 km. Injeção de 3,6×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano em 17 furos na ilha de Barrow em aquíferos salinos a 2,4 km de profundidade na formação de Dupuy</p>
<p><b>Qatar Fuel Aditives Company (QAFAC)</b> Doha, <b>Qatar</b> <a href="http://www.qafac.com.qa/">http://www.qafac.com.qa/</a> QAFAC ; Qatar National Bank Group</p>	<p><b>Produção de metanol: 2500 ton/dia</b> “Reformação” do metano do gás natural pelo vapor para síntese de metanol Operação: 2014</p>	<p><b>Captação CO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub> - 8×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> (90 % captação) Processo <b>KM CDR Process®</b> (Mistubishi) absorção por reação química com o solvente KS-1™ (aminas estereoquimicamente bloqueadas)</p>	<p><b>Utilização industrial</b> para síntese de metanol</p>
<p><b>Quest</b> Saskatchewan, Alberta, <b>Canada</b> <a href="http://www.shell.ca/en/aboutshell/our-business-tpkg/upstream/oil-sands/quest.html">http://www.shell.ca/en/aboutshell/our-business-tpkg/upstream/oil-sands/quest.html</a> Shell Canada Energy, Chevron Canada Ltd, Marathon Oil Canada Corporation</p>	<p><b>Produção de hidrocarbonetos Shell Scotford Upgrader</b> pelo processamento de betumes das areias betuminosas de Athabasca. <b>Reformação de metano para produção de H<sub>2</sub></b> Captação e injeção: 2015</p>	<p><b>Captação CO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub> – 1,2×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> Absorção com aminas: MDEA e piperazina em solução aquosa pelo processo <b>ADIP®-X</b> da SHELL Desidratação e compressão para liquefacção do CO<sub>2</sub></p>	<p><b>Sequestração geológica</b> Transporte 84 km em gasoduto subterrâneo. Injeção a 2000 m na formação de arenitos <b>Basal Cambrian Sandstone</b> <b>Possibilidade de EOR</b> (não definida)</p>

<p><b>C.GEN Killingholme IGCC Project</b> Humber Estuary, North Lincolnshire, <b>U.K.</b> <a href="http://www.cgenpower.com/kgf/index.html">http://www.cgenpower.com/kgf/index.html</a> C.GEN NV ; National Grid</p>	<p><b>Produção de energia elétrica: 470 MW<sub>e</sub> bruto</b> Gasificação de carvão, biomassa e coque de petróleo para IGCC e CCGN (cogeração) Projeto: 2011 ; Construção: 2014 ; Operação: 2017</p>	<p>Gasificador do tipo <i>quench</i> Linde <b>Captação por absorção Rectisol® Linde</b> <b>2,5×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b></p>	<p><b>EOR</b> Transporte em gasoduto por 200km até campos de petróleo e de gás natural do Mar do Norte</p>
<p><b>Shenhua Ordos CCS Project (2ª fase)</b> Ejin Horo Banner Ordos, Mongólia, <b>China</b> <a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mi-re.201400006/pdf">http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mi-re.201400006/pdf</a> Shenhua Group Corporation Ltd.</p>	<p><b>Liquefação de carvão betuminoso</b> de Wuhai em olefinas CTL (coal-to-oil). Tecnologia de liquefação Shenhua não discriminada Início do projeto piloto: 2010 Operação à escala comercial: 2020 para captação de 1,0×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano (80-90 % das emissões de CO<sub>2</sub>)</p>	<p><b>Captação CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub></b> Atual: <b>1×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b>. Projeto 1×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano <b>Adsorção TSA (Temperature Swing Adsorption)</b> Processo de concentração do CO<sub>2</sub> da unidade CTL (&gt; <b>80 % CO<sub>2</sub></b>): Compressão, Purificação; liquefação (95 % CO<sub>2</sub>) e destilação obtendo-se um produto final com 99 %CO<sub>2</sub></p>	<p><b>Sequestração geológica</b> Transporte 11 km em camião cisterna para aquíferos salinos na Bacia de Ordos. Até 2012 injetaram-se 4×10<sup>4</sup> ton CO<sub>2</sub></p>
<p><b>TCEP - Texas Clean Energy Project</b> Penwell, Odessa, Texas, <b>E.U.A.</b> <a href="http://www.texascleanenergyproject.com/">http://www.texascleanenergyproject.com/</a> Summit Power Group ; Siemens ; Fluor Corporation ; Sels Fluid Processing Corporation (Linde Group)</p>	<p><b>Poligeração: energia elétrica, amónia, ureia, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> para EOR</b> <b>Gasificação IGCC de carvão 400 MWe</b> Produção de eletricidade 245 MWe. Produção de Ureia 1350 ton/dia. Outros produtos: resíduos para construção civil; Árgon; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Projeto: 2009 ; Construção: 2014 ; Operação: 2018</p>	<p><b>Captação CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> - 3×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> Gasificadores de carvão <b>Siemens IGCC</b>. Produção de eletricidade por turbinas de gás e de vapor Siemens Processo de captação <b>Rectisol™ Linde</b> (90 % eficiência). Regeneração do metanol por lavagem com azoto. Adicionalmente captação de: 99 % de H<sub>2</sub>S, 90 % de N<sub>2</sub>O e 99 % de Hg</p>	<p><b>1. Produção de ureia:</b> CO<sub>2</sub> a 1,7 bar <b>2. EOR CO<sub>2</sub></b> a 3,3 bar Transporte em gasoduto até ao campo de petróleo de West Texas (Bacia Permiana do Texas)</p>
<p><b>Kemper County energy facility</b> Meridian, Mississipi, <b>E.U.A.</b> <a href="http://www.mississippipower.com/keper/home.asp">http://www.mississippipower.com/keper/home.asp</a> <a href="http://www.southerncompany.com/what-doing/energy-innovation/smart-energy/smart-power/ratcliffe.cshtml">http://www.southerncompany.com/what-doing/energy-innovation/smart-energy/smart-power/ratcliffe.cshtml</a> Mississippi Power Company (Southern Company)</p>	<p><b>Produção de energia elétrica</b> <b>Gasificação IGCC de lignites 582 MW<sub>e</sub> bruto em IGCC</b> 58 MW<sub>e</sub> bruto em NGCC 4,7×10<sup>6</sup> ton/ano Lignites do Mississipi Projeto: 2008 Construção: junho 2010 ; Operação: maio 2015</p>	<p><b>Captação CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> – 3,5×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> Tecnologia <b>KBR TRIG™</b> (Transport Integrated Gasification) com 2 ciclos de gasificação Captação: 65 % das emissões de CO<sub>2</sub> por absorção pelo processo <b>SELEXOL™ UOP</b></p>	<p><b>EOR</b> Transporte em gasoduto por 98 km até ao campo de petróleo Heidelberg (Denbury Resources) para EOR</p>

<p><b>Agrium Fertilizer Plant</b> Redwater, Alberta, <b>Canada</b> <a href="http://www.agrium.com/">http://www.agrium.com/</a> <a href="http://www.enhanceenergy.com/">http://www.enhanceenergy.com/</a> Northwest Upgrading Inc. ; Enhance Energy Inc.</p>	<p><b>Fábrica de fertilizantes</b> Agrium Fertilizer (Edmonton, Alberta) Captação: 2009 Construção do gasoduto ACTL: 2013</p>	<p><b>Captação CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> – 5,85×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> Da fábrica de fertilizantes Processo <b>Benfield™</b> (absorção com reação química)</p>	<p><b>EOR</b> Transporte 240 km em gasoduto terrestre <b>ACTL</b> até aos campos de petróleo de Golden Trend e Sko-Vel-Tum em Oklahoma. Injeção a 3000 m na formação <b>Muddy</b> – arenitos, do reservatório Clive</p>
<p><b>North West Sturgeon Refinery</b> Redwater, Alberta, <b>Canada</b> <a href="https://www.nwrpartnership.com/">https://www.nwrpartnership.com/</a> <a href="http://www.enhanceenergy.com/">http://www.enhanceenergy.com/</a> Northwest Upgrading Inc. ; Enhance Energy Inc.</p>	<p><b>Refinaria</b> North West Sturgeon (Edmonton, Alberta) Construção: 2013 Captação e injeção: 2015</p>	<p><b>Captação CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> – 1,3×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> Processo <b>Benfield™</b> (absorção com reação química)</p>	<p><b>EOR</b> Transporte 240 km em gasoduto <b>Alberta Carbon Trunk Line - ACTL</b> até aos campos de petróleo de Golden Trend e Sko-Vel-Tum em Oklahoma. Injeção reservatório Clive a 3000 m na formação <b>Muddy</b> (arenitos)</p>
<p><b>Don Valley CCS Project</b> Stainforth, South Yorkshire, <b>U.K.</b> <a href="http://www.2coenergy.com/don_valley_power_project.html">http://www.2coenergy.com/don_valley_power_project.html</a> 2Co Energy Ltd., Samsung CT, BOC</p>	<p><b>Produção de energia elétrica</b> Fase 1: 690 MWe gás natural Fase 2: <b>690 MWe</b> IGCC (920 MW bruto) 2,5×10<sup>6</sup> ton/dia Carvão pulverizado seco Projeto: 2007 ; Operação: 2016</p>	<p>2 Gasificadores <b>Shell</b>; 2 Turbinas geradoras por combustão para H<sub>2</sub> e gás natural; 2 ASU criogénicas Linde Captação: <b>5×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano (90 % captação)</b> Processo <b>Rectisol™ Linde (BOC)</b> (separação com metanol a 70°C, CO<sub>2</sub> 96 %)</p>	<p><b>Sequestração geológica</b> Transporte em gasoduto 175 km para o Mar do Norte, local 5/42 Sequestração em aquíferos salinos</p>
<p><b>HECA</b> - Hydrogen Energy California Bakersfield, Califórnia, <b>E.U.A.</b> <a href="http://hydrogenenergycalifornia.com/">http://hydrogenenergycalifornia.com/</a> Financiamento DOE, administração NETL</p>	<p><b>Poligeração: produção de energia elétrica: 300 MWe</b> (490 MW bruto); <b>produção de fertilizantes</b> 3×10<sup>6</sup> ton ureia e NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/ano <b>Gasificação IGCC</b> de 6×10<sup>6</sup> ton/dia de carvão betuminoso (máx. 75 %) e de 16,5×10<sup>3</sup> ton/dia coque de petróleo (min. 25 %) de refinarias Projeto: 2011 ; Operação: 2017</p>	<p><b>Captação CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> - 3×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> 2+1 Gasificadores <b>General Electric Energy</b> Quench 1 Turbina geradora por combustão GE 7FB para H<sub>2</sub> e gás natural ; 1 ASU criogénica. Captação de CO<sub>2</sub> e dessulfuração: <b>absorção com MDEA (40 %)</b> + método Claus; NO<sub>x</sub> por metanol Captação: 90 % eficiência</p>	<p><b>Utilização industrial:</b> utilização de parte do CO<sub>2</sub> captado para produção de fertilizantes <b>EOR:</b> 795×10<sup>6</sup> L petróleo/ano Transporte em gasoduto por 6,5 km para Elk Hills Oil Field Sequestração a 1830 m em arenitos</p>

<p><b>Abu Dhabi CCS Project</b>          Abu Dhabi, Emirados Arabes Unidos (UAE)  <a href="http://www.masdar.ae/en/energy/detail/carbon-capture-and-storage-ccs">http://www.masdar.ae/en/energy/detail/carbon-capture-and-storage-ccs</a>          Abu Dhabi National Oil Company (ADNOC)          ; Masdar (Abu Dhabi Future Energy Company) ; Emirates Steel Industries (ESI)</p>	<p><b>Metalurgia</b>          Emirates Steel Industries - ESI (em Mussafah, Abu Dhabi). Produção de ferro e aço <math>3,2 \times 10^6</math>ton/ano pelo processo de redução direta do ferro (DRI) com gás natural para gerar a mistura redutora (CO/H<sub>2</sub>)          Fábrica: 2001 ; Projeto CCS: 2007 ; Captação: 2016</p>	<p><b>Captação CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> – <math>1,8 \times 10^6</math> ton CO<sub>2</sub>/ano</b>          Desidratação e compressão da corrente de CO<sub>2</sub> da metalurgia que é 98 % CO<sub>2</sub>          Processo de absorção química com aminas, seguido de desidratação posterior compressão a 235 bar (90 % eficiência)</p>	<p><b>EOR</b>          Transporte em estado denso por gasoduto terrestre 45 km até aos reservatórios de Rumaiitha da ADNOC em Abu Dhabi (formações carbonatadas)</p>
---	---	---	--

Nos projetos listados no Quadro 11, as tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> utilizando a absorção física ou a absorção com reação química são os prevalentes salvo a única exceção da 2ª fase do projeto Shenhua Ordos CCS Project, na China, que optou pela separação por adsorção com variação de temperatura (TSA – *Temperature Swing Adsorption*).

Um dos projetos listados que merece destaque é o projeto TCEP (*Texas Clean Energy Project*) que foi desenvolvido em parceria com a empresa chinesa Huaneng's Clean Energy Research Institute. Este projeto integra o consórcio, criado em 2014, U.S. - *China Climate Change Working Group CCUS Initiative* para o desenvolvimento comum e partilha de conhecimento sobre as tecnologias CCUS entre os dois países. Recentemente, a China tem feito um enorme esforço para redução das emissões de CO<sub>2</sub> e, por isso, tem investido em projetos CCUS e em tecnologias de transformação de energia com menores emissões de CO<sub>2</sub> entre as quais a gasificação do carvão, que é um recurso abundante na China.

O projeto TCEP tem ainda a particularidade de utilizar a gasificação integrada em ciclo combinado (IGCC) cujo gás de síntese se reparte para a produção de eletricidade, recorrendo a turbinas de hidrogénio, e para a utilização industrial da fábrica de fertilizantes, conjugando ainda a utilização do CO<sub>2</sub> captado para a recuperação avançada de petróleo. É um projeto de grande complexidade mas que, no que respeita à captação de CO<sub>2</sub>, adotou tecnologias maduras, apostando, outrossim, na melhoria da eficiência energética da tecnologia de gasificação.

O mesmo conceito de poligeração associado à IGCC estará também em prática no projeto HECA na Califórnia. Este é um projeto inteiramente financiado pelo governo americano e utilizará tecnologia de gasificação distinta do projeto TCEP, sendo que, a respeito da captação de CO<sub>2</sub>, fez-se de novo a opção por tecnologias de separação comercialmente disponíveis: absorção química com aminas, que oferece a vantagem de remover simultaneamente outros gases ácidos, como o H<sub>2</sub>S, para além do CO<sub>2</sub>.

De acordo com dados do Departamento Americano de Energia (Office of Fossil Energy e National Energy Technology Laboratory (NETL) 2014), as tecnologias atualmente em fase comercial disponíveis para a separação de CO<sub>2</sub> e que se baseiam sobretudo nos processos de absorção (física e química), representam um custo médio de cerca de 60\$

(E.U.A.) por tonelada de CO<sub>2</sub> captado se estiverem enquadradas num sistema IGCC de gasificação integrada em ciclo combinado. Dado o nível de concentração do CO<sub>2</sub> na corrente de IGCC, aqui, os processos de separação são mais eficientes do que nas correntes originadas pela tradicional combustão de carvão pulverizado, no entanto, os custos de investimento no equipamento de gasificação ainda são significativos. Espera-se que os progressos de investigação nas tecnologias de separação, sobretudo as que envolvem sistemas com membranas, com adsorventes e com novos solventes, que sustentam ambientes operacionais com temperaturas e pressões elevadas, possam tirar partido das vantagens de separar o CO<sub>2</sub> a temperaturas e pressões resultantes da reação de conversão do gás pela água (WGSR). A separação do CO<sub>2</sub> a pressão elevada representa uma redução do custo do seu acondicionamento com vista ao seu transporte em gasoduto ou por outros meios.

Com base num estudo, publicado em 2010, e relativo aos custos de produção de eletricidade nos Estados Unidos da América (Interagency Task Force on Carbon Capture and Storage 2010), a incorporação de um processo de captação de CO<sub>2</sub> numa central termoelétrica por gasificação IGCC pode fazer aumentar o preço da eletricidade em cerca de 40 % se o processo de separação utilizado for o Selexol™ (absorção física) comparativamente à situação de IGCC mas sem captação. Adicionalmente, o custo da compressão e transporte de uma corrente de CO<sub>2</sub> (com pureza de 90 % mol) oriundo de uma unidade IGCC pode representar cerca de 20 % de aumento do preço da eletricidade. Por outro lado, a inclusão de um sistema de captação, também por absorção física, numa central termoelétrica por combustão de carvão pulverizado pode provocar o aumento do preço da eletricidade até 80 %.

É de destacar que o número e a dimensão dos projetos de gasificação com inclusão de captação é superior à dos projetos listados no Quadro 10, referentes a projetos de unidades industriais com captação de CO<sub>2</sub> após combustão. Vários destes projetos de gasificação prevêem a captação de mais de 3 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano (Gorgon, TCEP, Kemper County, Don Valley, HECA) o que representa uma dimensão considerável.

### 8.3. Oxicombustão

Nos processos de oxicombustão o agente oxidante não é o ar atmosférico mas antes o oxigénio, ou então, ar enriquecido com oxigénio. Na maioria dos processos de oxicombustão a queima do combustível efetua-se com uma corrente gasosa de oxigénio com uma concentração de pelo menos 95 % (v/v). Normalmente, essa corrente de oxigénio obtém-se do ar atmosférico que tem que ser previamente tratado numa Unidade de Separação de Gases (ASU - *Air Separation Unit*) removendo o azoto do ar de forma a concentrar o oxigénio.

As tecnologias de separação dos componentes do ar para concentração do oxigénio estão comercialmente disponíveis há já várias décadas, todavia, atualmente, mantêm-se bastante dispendiosas, quer pela instalação, quer por apresentarem consumos energéticos elevados para a sua operação, dado que, frequentemente, se baseiam em processos criogénicos. A separação criogénica do ar para a obtenção de oxigénio aplica-se desde 1902, altura em que foi pela primeira vez experimentada por Carl von Linde (Rackley 2010).

Usualmente as unidades de separação de ar funcionam por destilação criogénica do ar: o ar atmosférico, previamente desumidificado, é comprimido entre 5 e 8 bar e arrefecido até cerca de  $-190^{\circ}\text{C}$ , abaixo da temperatura de condensação do oxigénio ( $-183^{\circ}\text{C}$ ) e do árgon ( $-189^{\circ}\text{C}$ ). A esta temperatura ( $-190^{\circ}\text{C}$ ) o azoto mantém-se no estado gasoso (ponto de ebulição do azoto  $-196^{\circ}\text{C}$ ) e a separação do ar nos três componentes consegue-se por destilação criogénica, conforme ilustrado na Figura 8. Tipicamente um sistema ASU (ASU - *Air Separation Unit*) envolve duas colunas de destilação para conseguir correntes suficientemente purificadas de oxigénio.

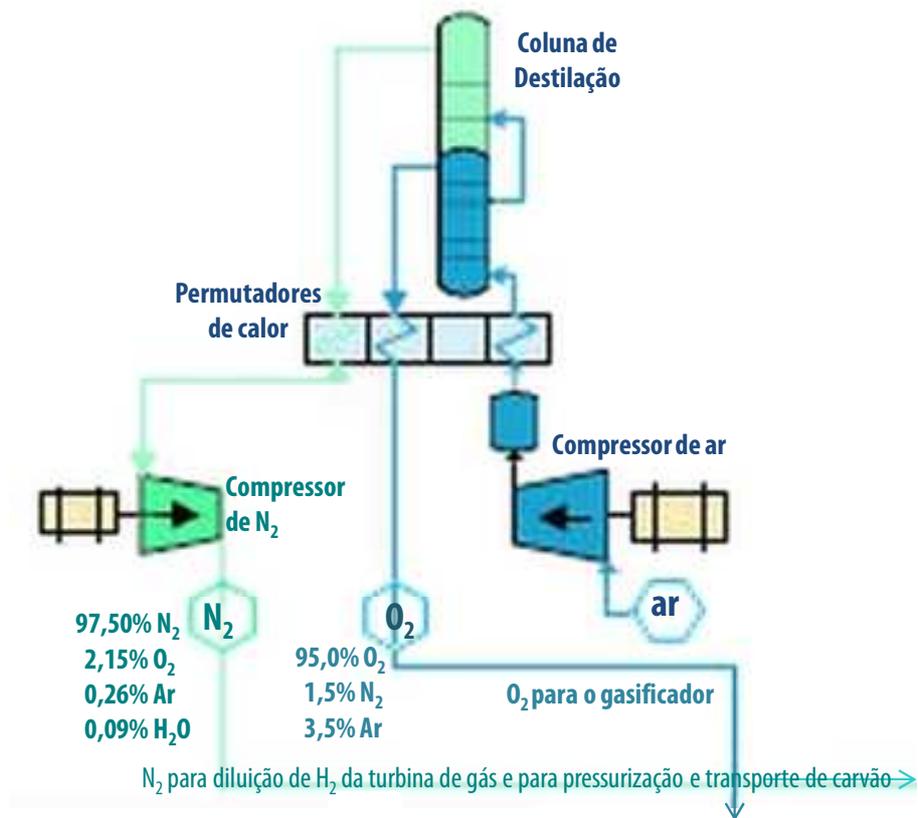


Figura 8. – Esquema de uma unidade de separação de componentes do ar atmosférico (ASU). Exemplo de um processo de destilação criogénica aplicado a um processo de gasificação de carvão.

Os gases raros existentes no ar atmosférico não são separados: o hélio e o néon mantêm-se no estado gasoso, em conjunto com o azoto, enquanto que o cripton e o xénon condensam, tornando-se impurezas do oxigénio líquido (Rackley 2010).

Atualmente, as principais empresas que comercializam equipamentos para a destilação criogénica do ar são a Air Products e Linde AG.

Quando um combustível é queimado com oxigénio em vez de com ar, a temperatura de combustão é mais elevada e a conversão de combustível é mais eficiente, por isso, os sistemas de oxicombustão foram desenvolvidos para aplicações na indústria vidreira e metalúrgica há mais de quatro décadas. Mais recentemente, a oxicombustão começou a ter expressão também na indústria cimenteira. Sem a presença do azoto (ou, pelo menos, apenas presente em concentrações muito reduzidas) as emissões de NO<sub>x</sub> são praticamente nulas e a quantidade de efluente gasoso gerado muito inferior ao verificado na combustão convencional. Na última década, a oxicombustão emergiu

como uma alternativa aos sistemas convencionais de combustão para o setor eletroprodutor com a possibilidade de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>, dada a maior facilidade de captação do CO<sub>2</sub> de efluentes mais concentrados como os que são gerados pela oxidação.

O gás de queima resultante da oxidação consiste, maioritariamente (80 %), numa mistura de CO<sub>2</sub> e de vapor de água, na qual o CO<sub>2</sub> tem uma concentração mais elevada (recorda-se o Quadro 9) porque não se encontra diluído pelo azoto do ar. Por essa razão, esta mistura gasosa é mais fácil de separar uma vez que o vapor de água pode ser removido por mera condensação. Por outro lado, o CO<sub>2</sub> encontra-se muito mais concentrado dado que o volume do efluente gasoso é cerca de ¼ do volume de gás de queima produzido na combustão convencional. O azoto é o principal constituinte do ar e, por isso, o principal responsável pela diluição do CO<sub>2</sub> na corrente gasosa, logo a sua remoção prévia à combustão resulta em correntes com maior concentração de CO<sub>2</sub>. No efluente gasoso resultante da oxidação de carvão também podem existir NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> em teores que dependem da composição do combustível utilizado mas, devido à remoção prévia do azoto do ar, o processo de oxidação tem também a vantagem de produzir quantidades de NO<sub>x</sub> muito inferiores à da combustão convencional e que resultam, na sua maioria (cerca de 70 %), de reações paralelas que ocorrem entre o oxigénio e outros constituintes do carvão (Wilcox 2012).

As eficiências de captação de CO<sub>2</sub> por processos criogénicos em sistemas de oxidação são muito elevadas, próximo de 100 %, mas este método não é adequado para carvões com menor teor de carbono (como as lignites, por exemplo) uma vez que a presença de impurezas no combustível (matéria mineral do carvão) traduz-se na emissão de contaminantes no gás de queima, sendo necessário submeter o efluente gasoso resultante da oxidação a processos adicionais de tratamento e de purificação.

Em centrais termoelétricas, a adoção da oxidação como estratégia de redução das emissões de CO<sub>2</sub> poderá ser implementada de forma simples algo linear, bastando, em princípio, substituir os queimadores das caldeiras de combustão convencional em ar para queimadores de oxigénio e, em função desta substituição, ajustar alguns parâmetros operacionais. Contudo, em diversos processos industriais, a reconversão

---

de processos convencionais de combustão para sistemas de oxidação poderá revelar-se bem mais complexa.

Atualmente, as tecnologias comercialmente disponíveis para a separação de componentes do ar baseiam-se em processos criogénicos que são dispendiosos em termos de consumo de energia para operação. A separação por membranas ou por processos híbridos em que se recorre a ambas as técnicas em simultâneo (separação criogénica com membranas) estão também disponíveis comercialmente mas encontram-se num estado de aplicação bastante incipiente.

Na Figura 9 ilustra-se de forma esquemática o modo de funcionamento da oxidação integrada numa central termoelétrica.

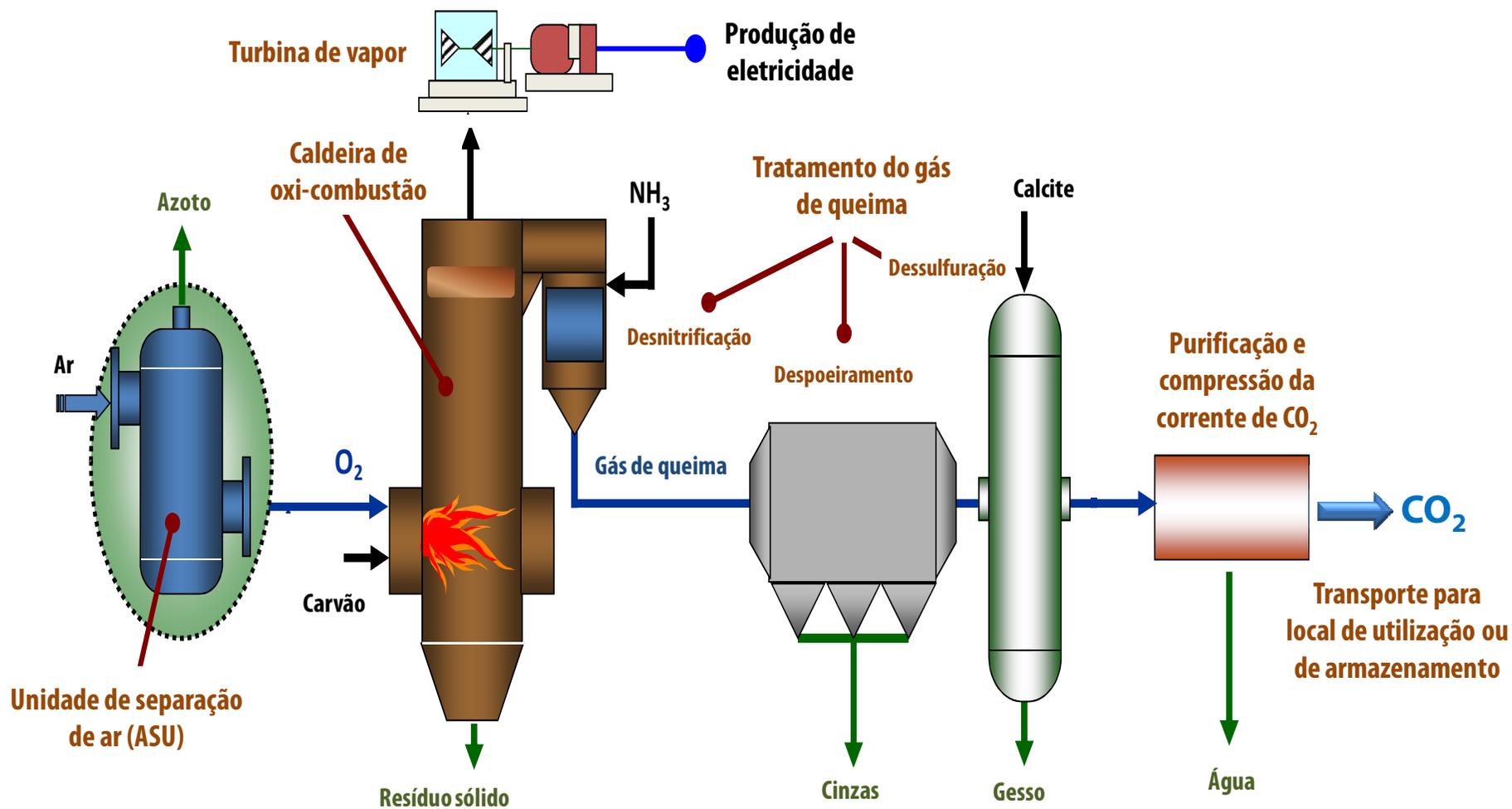


Figura 9. - Conceito de oxico combustão

Esquema processual para produção de eletricidade numa central termoelétrica a carvão pelo processo de oxico combustão. Diagrama adaptado de EASAC (EASAC - European Academies Science Advisory Council 2013b)

---

Embora não esteja representado na Figura 9, num sistema de oxidação, para evitar que a temperatura da caldeira atinja valores muito elevados, até cerca de 70 % do efluente gasoso é reciclado para a caldeira promovendo a diluição do oxigénio e controlando a temperatura na caldeira de oxidação, evitando o seu sobreaquecimento.

Existem algumas semelhanças entre a oxidação e a gasificação, especialmente no que respeita à necessidade de existir, em ambos os sistemas, uma unidade de separação de oxigénio do ar para alimentação do núcleo da unidade de conversão de energia (a caldeira de oxidação ou o gasificador) e também pela vantagem que os dois sistemas apresentam na redução do volume das emissões gasosas, gerando efluentes gasosos mais concentrados em CO<sub>2</sub>, comparativamente à combustão convencional. No entanto, é de realçar que a jusante do processo de conversão energética do combustível, o sistema de produção de eletricidade é muito distinto, sendo que na oxidação se utilizam turbinas a vapor e, nos sistemas que envolvem gasificação, se utilizam turbinas de hidrogénio. Esta diferença tecnológica representa uma vantagem adicional da oxidação face à gasificação no que respeita à possibilidade de reconversão de unidades de combustão convencionais já existentes. Outra vantagem da oxidação consiste no volume de resíduos sólidos e líquidos gerados que é francamente inferior ao volume produzido pela gasificação.

Apesar das vantagens referidas e do facto de os sistemas de separação do oxigénio do ar e das caldeiras de oxidação serem tecnologias perfeitamente maduras e amplamente usadas em diversos setores industriais, atualmente não existe nenhum sistema de produção elétrica por oxidação à escala comercial e, por conseguinte, também não existe nenhum sistema de oxidação com captação de CO<sub>2</sub> (Global CCS Institute 2015; MIT - Massachusetts Institute of Technology 2015; NETL - National Energy Technology Laboratory 2015). Todos os processos tecnológicos constantes na Figura 9 estão comercialmente disponíveis em escalas de dimensão menores que as habituais no setor eletroprodutor e operam integrados noutros sistemas produtivos.

Na última década têm sido desenvolvidos vários projetos CCUS desenhados com tecnologias de oxidcombustão sobretudo para reconversão de unidades eletroprodutoras a carvão já bastante desatualizadas. No entanto, os projetos CCUS com oxidcombustão têm sido aqueles que são alvo de maiores retrocessos, contabilizando-se o abandono de diversos projetos já iniciados e também de várias unidades que entraram em funcionamento em fase piloto mas cujos projetos foram posteriormente submetidos a decisões de cancelamento. A maior parte destas decisões verificou-se na Europa (Alemanha, Polónia, Itália, Espanha, Finlândia) mas também nos EUA (concretamente com o projeto FutureGen 2.0) e correspondiam, quase na sua maioria, a projetos de reconversão de unidades de produção termoelétrica já antigas. Na União Europeia, o fator comum às decisões de abandono de todos os projetos europeus, para além de outras razões específicas particulares, teve origem nas dificuldades financeiras generalizadas a todos os setores da economia, associadas à diminuição da produção industrial e ao conseqüente menor consumo energético e diminuição das emissões de GEE resultantes da diminuição destas atividades económicas e ainda, sobretudo, ao valor muito reduzido do preço da tonelada de CO<sub>2</sub> no mercado CELE.

Embora o custo da eletricidade produzida por oxidcombustão seja superior ao das centrais termoelétricas convencionais, de forma semelhante ao que sucede com os sistemas de gasificação, a penalização no consumo energético devido à inclusão de uma unidade de captação de CO<sub>2</sub> é menor em cerca de 2 % num sistema de oxidcombustão face aos sistemas de queima convencional em ar com carvão pulverizado (Roeder et al. 2013). Esta menor penalização energética resulta do facto da concentração de CO<sub>2</sub> no efluente resultante da oxidcombustão ser mais elevada e do volume de mistura gasosa a tratar ser menor, comparativamente aos processos de combustão convencionais. Contudo, o efluente gasoso da oxidcombustão necessita de um tratamento de purificação semelhante ao da combustão convencional e que inclui o despoeiramento, a desnitrificação e a dessulfuração, embora em menor escala. Assim os sistemas de gasificação, embora só adequados a unidades novas e não para reconversão de unidades já existentes, numa perspetiva global, tornam-se mais atrativos do que os sistemas de oxidcombustão, uma vez que o nível de emissões gasosas é reduzido. Recordar-se que nos sistemas de gasificação a maior parte da

---

matéria não combustível é rejeitada quer nos resíduos sólidos quer nos efluentes líquidos resultantes da gasificação.

Apesar do aparente desinteresse pela tecnologia de oxidcombustão, todas as grandes empresas no setor dos gases industriais e especiais como são a Linde, a Praxair e a Air Liquide, apenas para referir as mais ativas na Europa, têm soluções comerciais de sistemas de oxidcombustão desenhados especificamente para determinados setores industriais como são a indústria metalúrgica, a do vidro ou a do cimento.

No Quadro 12 apresentam-se todos os projetos de CCUS com oxidcombustão atualmente conhecidos.

**Quadro 12. - Projetos de unidades de oxcombustão com captação de CO<sub>2</sub>**  
 (Capture Power Ltd. 2012; Folger 2014b; Societé Generale 2014; Spero et al. 2014; Toshihiko et al. 2010; Total Research & Development Department 2007; 2013; Wallace et al. 2015)

Identificação	Capacidade	Tecnologia	Destino final CO <sub>2</sub> captado
<p><b>Callide Oxyfuel Project</b>            Queensland, <b>Australia</b>  <a href="http://www.callideoxyfuel.com/">http://www.callideoxyfuel.com/</a>            CS Energy Ltd ; Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co. Ltd ; IHI Engineering Australia ; Japan Coal Energy Centre ; Electric Power Development Co. Ltd ; Schlumberger Oilfields Aust</p>	<p>Unidade 4 (reconversão) da central termoelétrica (700 MW) a carvão pulverizado de Callide: <b>30 MWe</b>            Projeto de demonstração: 2004            Reconversão da unidade A: 2006 - 2010            Início de operação: <b>2012</b>            Escala comercial: <b>2020</b></p>	<p>Tecnologia <b>Air Liquide</b> oxcombustão: 2 ASU para 660 ton O<sub>2</sub>/dia (98 %). Captação atual: 3×10<sup>4</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano ou 75 ton CO<sub>2</sub>/dia. (demonstração)            Captação prevista: <b>1×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b>. Gás de combustão: <b>90 % CO<sub>2</sub></b>. Separação criogénica do CO<sub>2</sub> por arrefecimento a -30°C (<b>Air Liquide</b>)</p>	<p><b>EGR</b>            Transporte em camião cisterna por 300 km até Denison Trough. Injeção atual de 6×10<sup>4</sup> ton CO<sub>2</sub> a 1000 – 1500 m em formações de arenitos e argilitos permianos de reservatórios esgotados de gás</p>
<p><b>Datang Daqing CCS Project</b>            Daqing, Heilongjiang, <b>China</b>  <a href="http://www.alstom.com/press-centre/2011/9/Alstom-Datang-agree-to-jointly-develop-carbon-capture-demonstration-projects-in-China/">http://www.alstom.com/press-centre/2011/9/Alstom-Datang-agree-to-jointly-develop-carbon-capture-demonstration-projects-in-China/</a>            Alstom, China Datang Corporation</p>	<p>Nova central termoelétrica a carvão betuminoso <b>350MW</b>            Início de operação: <b>2020</b></p>	<p>Captação: <b>1,2×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b>            Tecnologia <b>Alstom</b> para oxcombustão, purificação (remoção de partículas e de SO<sub>2</sub>) do efluente gasoso e concentração do CO<sub>2</sub> por separação criogénica</p>	<p><b>EOR</b>            Transporte em gasoduto para injeção no campo de petróleo adjacente de Daqing, província de Heilongjiang</p>
<p><b>White Rose CCS Project</b>            Selby, North Yorkshire, <b>U.K.</b>  <a href="http://www.whiteroseccs.co.uk/">http://www.whiteroseccs.co.uk/</a>            Drax Power Ltd ; Alstom UK Ltd, BOC (Linde); National Grid Carbon plc</p>	<p>Unidade nova de <b>426 MW</b> situada na Central termoelétrica a carvão de Drax com 4000 MW            Combustão conjunta de biomassa (até 15 %) e de carvão pulverizado            Construção: <b>2015</b> ; Início de operação: <b>2019</b></p>	<p>Tecnologia <b>BOC Linde</b> para tratamento criogénico de ar e obtenção de O<sub>2</sub> (96 %); <b>Alstom</b> para oxcombustão, purificação (remoção de partículas, de SO<sub>2</sub> e de NO<sub>x</sub>) e concentração do CO<sub>2</sub> (por arrefecimento criogénico e desidratação)            Captação: <b>2×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b> (90 % emissões)</p>	<p><b>Sequestração geológica / EOR (?)</b>            Transporte 165 km em gasoduto da National Grid Carbon para integrar o cluster de CO<sub>2</sub> até ao Mar do Norte para injeção do CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos, na formação de a 1220 m de profundidade</p>
<p><b>Lacq</b>            Lacq, Pau, <b>França</b>  <a href="http://www.total.com/en/society-environment/environment/climate-carbon/carbon-capture-storage/lacq-pilot-project">http://www.total.com/en/society-environment/environment/climate-carbon/carbon-capture-storage/lacq-pilot-project</a>            Total, Air Liquide, Alstom, IFP, BRGM</p>	<p><b>Reconversão</b> de 1 caldeira a <b>gás natural 35 MWt</b> (40 ton vapor/hora): na fábrica de processamento de gás natural. Projeto: 2006 – 2007; Operação captação e injeção: 2010 – 2013; Monitorização e fase 2: 2013 - 2016</p>	<p>Captação: <b>6 ×10<sup>4</sup> ton CO<sub>2</sub>/ano</b>            Purificação do efluente gasoso (&gt; 90 % CO<sub>2</sub>) e desidratação. Compressão até 27 bar e secagem para transporte.</p>	<p><b>EGR</b>            Transporte em gasoduto a 40 bar, por 27 km até aos Pirinéus. Injeção no campo esgotado de Rousse à profundidade de 4500 m. A injeção decorreu entre janeiro de 2010 e março de 2013.</p>

---

Atualmente os projetos britânico de White Rose e australiano Callide são os mais promissores dos listados no Quadro 12.

O projeto de White Rose enquadra-se na estratégia governamental britânica *National Grid Carbon*, que contempla a região de elevada densidade industrial do estuário de Humber e que, em consequência, é uma das regiões com volume de emissões de GEE mais elevado da Europa mas, onde o carvão continua a desempenhar um papel extremamente importante (Societé Generale 2014).

De modo semelhante ao Reino Unido, a Austrália é também um país que suporta fortemente no carvão as suas atividades industriais e que tem depositado muito trabalho de investigação e muito investimento financeiro, incluindo governamental, em projetos CCUS. O projeto piloto Callide, em funcionamento desde 2012, e atualmente em desenvolvimento da fase 2, a exemplo do que sucede com o projeto piloto de Lacq, tem permitido estudar a otimização do processo de oxicombustão. No caso particular de Callide, que utiliza carvão australiano, também se pretende avaliar as necessidades de tratamento do efluente gasoso resultante da oxicombustão. Uma das maiores dificuldades operacionais encontradas em Callide tem sido os problemas de corrosão devido aos teores elevados em  $SO_x$  no efluente gasoso resultante da oxicombustão e que são agravados pelo também elevado teor em vapor de água no efluente gasoso, que é uma característica inerente à oxicombustão (Feitz 2014; Spero et al. 2014).

#### 8.4. Combustão e Gasificação em ciclos de reação - regeneração química (*Chemical Looping*)

O conceito de *Chemical Looping* está associado à substituição de uma determinada reação química por um conjunto sequencial de múltiplas subreações, ou seja, corresponde à repartição de uma única reação em várias etapas reacionais que conduzem ao mesmo resultado em termos de produtos finais, mas cuja perda de exergia<sup>7</sup> é menor do que na reação única (Fan 2010). Este conjunto sequencial de subreações é controlado por utilização de substâncias intermediárias das subreações, por um agente transportador ou ainda por um meio autossustentável que suporte as transformações químicas durante o esquema reacional de *chemical looping*, que se processa em ciclos: a reação é seguida pela regeneração desse suporte ou das substâncias intermediárias. Esta abordagem de engenharia das reações foi desenvolvida no início do século XX, inicialmente com o objetivo de controlar processos que envolvem reações altamente exotérmicas, dado que, com este esquema sequencial, a reação desdobra-se em subreações menos exotérmicas e, por isso, mais fáceis de controlar. Foi também desenvolvido com o propósito de transformar combustíveis fósseis noutras formas de energia mas, com o surgimento das tecnologias de combustão e de gasificação foi colocado de parte por se demonstrar menos eficaz na conversão energética global do processo. As maiores dificuldades tecnológicas inicialmente encontradas encontravam-se associadas à regeneração dos agentes intermediários, ou seja, à reversibilidade das subreações e reciclagem das substâncias transportadoras. Adicionalmente, dificuldades técnicas relacionadas com o

---

<sup>7</sup> Exergia é uma propriedade termodinâmica que pode ser definida, quer para sistemas que envolvem transferência de massa, quer para processos de transferência de energia. Define-se como sendo a quantidade máxima de trabalho que se pode extrair de um sistema, durante uma transformação que leva o sistema até ao equilíbrio com um estado de referência que, habitualmente é o ambiente envolvente. De acordo com a 2ª lei da Termodinâmica há dissipação de energia em todos os processos irreversíveis, ou seja, nos processos não ideais, a perda de exergia ocorre naturalmente. A exergia é uma métrica usada frequentemente, direta ou indiretamente, para comparar a eficiência de processos pois, maiores perdas de exergia estão associadas a mais etapas irreversíveis (Fan, L.-S. (2010). *Chemical looping systems for fossil energy conversions*, John Wiley & Sons, Inc., American Institute of Chemical Engineers (AIChE), Hoboken, New Jersey.)

escoamento dos leitos de partículas foram também decisivas no abandono das tecnologias de *chemical looping* face aos processos de combustão em ar ou de gasificação.

Nas duas últimas décadas, o interesse pelos processos de *chemical looping* ressurgiu, desta vez associado ao potencial para captação concomitante do CO<sub>2</sub>.

Atualmente, apesar da evolução verificada ao longo do séc. XX, os processos de transformação de energia por combustão ou por gasificação ainda são pouco eficientes porque sofrem de elevadas perdas de exergia muitas vezes resultantes da dissipação de energia térmica associada a reações altamente exotérmicas (Fan et al. 2012). A utilização da combustão e da gasificação por via de *chemical looping* pretende ser uma forma de otimizar estes processos, aumentando a eficiência de transformação da energia pela aproximação física das moléculas reagentes (combustível e oxigénio) e ainda pela integração energética de várias etapas processuais menos exotérmicas.

Com base nos ciclos de reação-regeneração e no tipo de partículas (agentes) transportadoras, os sistemas de *chemical looping* podem associar-se em dois grupos (Fan et al. 2012):

- Processos em ciclos de oxidação-redução que utilizam agentes transportadores de oxigénio;
- Processos em ciclos de carbonatação-calцинаção que recorrem a substâncias transportadoras de dióxido de carbono.

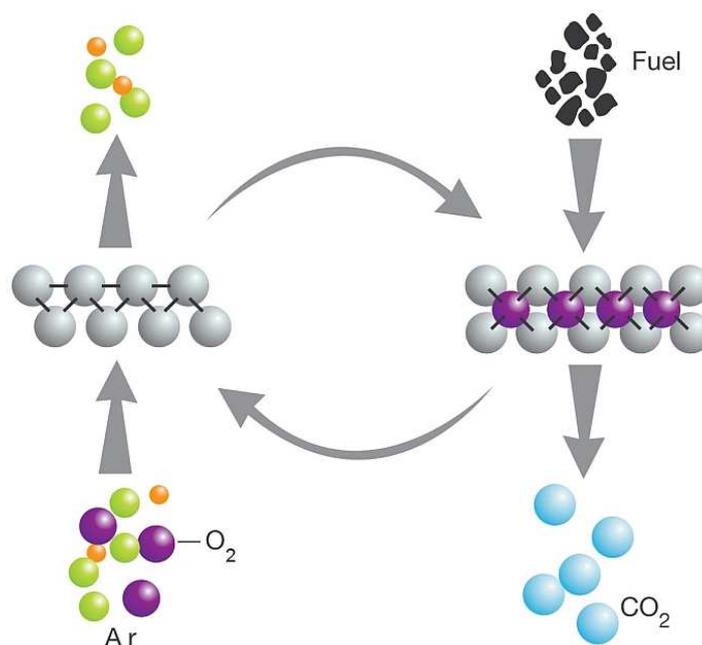
A partir desta versatilidade de soluções, os sistemas de *chemical looping* podem ser aplicados à conversão de energia de variadas matérias-primas:

- Combustíveis fósseis - carvão, gás natural, petróleo e substâncias derivadas, incluindo coque de petróleo e outros resíduos petroquímicos, *shales*;
- Biomassa;
- Resíduos urbanos e outros subprodutos com potencial de valorização energética e que são, por vezes, incorporados em sistemas de gasificação.

Como sistema de conversão, a tecnologia de *chemical looping* pode adaptar-se à combustão e à gasificação e produzir energia de forma direta ou indireta: eletricidade, vapor, gás de síntese, hidrogénio, combustíveis líquidos e outros produtos químicos.

### 8.4.1. Combustão por ciclos de oxidação-redução química

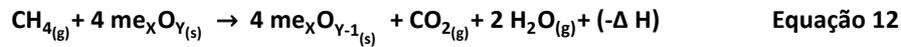
De forma semelhante à oxicombustão, neste tipo de sistema, a combustão processa-se num ambiente rico em oxigénio mas, o processo de captação do oxigénio do ar é muito diferente da oxicombustão uma vez que na combustão por *chemical looping* ele está integrado na própria unidade de combustão, tal como se exemplifica na Figura 10.



**Figura 10. - Conceito de CLC - “Chemical Looping Combustion”**  
Ou de combustão com captação /libertação de oxigénio por ciclos de oxidação-redução usando partículas metálicas. Esquema de CO2CRC, disponível em [http://www.co2crc.com.au/aboutccs/co2\\_capture\\_separation.html](http://www.co2crc.com.au/aboutccs/co2_capture_separation.html).

O conceito reside em utilizar partículas metálicas para captar o oxigénio existente no ar atmosférico por reação de oxidação do  $O_2$  com o metal. As partículas metálicas funcionam como um agente transportador de  $O_2$  e são colocadas num reator de leito fluidizado. Este leito de partículas metálicas oxidadas é posteriormente transferido para um segundo reator de leito fluidizado onde as partículas metálicas são colocadas em contacto com o combustível, por exemplo gás natural, e onde decorre a queima do oxigénio, fixado nas partículas, com o combustível, a temperaturas entre  $900^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$  (Størset et al. 2013). O efluente gasoso resultante da combustão só com  $O_2$  é

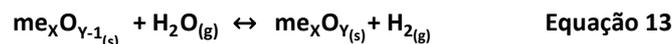
maioritariamente constituído por CO<sub>2</sub> e vapor de água, o que permite a separação fácil do CO<sub>2</sub> por condensação do vapor de água. Considerando que o metano é o combustível utilizado, a equação que descreve a combustão do metano com o óxido metálico transportador de oxigénio é a seguinte (Equação 12):



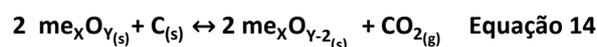
Existem várias substâncias transportadoras de oxigénio baseadas em óxidos de ferro (Fe/FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), níquel (NiO/Ni<sub>2</sub>O), manganês (MnO<sub>2</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ou cobre (CuO/Cu<sub>2</sub>O) (Yang et al. 2008). Após combustão, as partículas metálicas encontram-se na forma reduzida e são enviadas, de novo, ao primeiro reator para aprisionar novas moléculas de oxigénio do ar formando novamente óxidos metálicos (me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) e retomando-se um novo ciclo reacional de oxidação seguida de combustão baseada no suporte metálico transportador (Rackley 2010). A oxidação das partículas metálicas pelo oxigénio do ar é uma reação exotérmica e o calor libertado nesta etapa processual é utilizado para a produção de eletricidade e /ou de vapor de água.

#### 8.4.2. Gasificação por ciclos de oxidação-redução química

A gasificação também pode ser efetuada em *chemical looping* mas neste caso, o sistema utiliza três reatores de leito fluidizado. A oxidação do metal divide-se em duas etapas: a 1ª usando vapor de água como agente oxidante que promove a oxidação parcial das partículas metálicas. Na presença de vapor de água o produto da oxidação das partículas metálicas é hidrogénio em vez de calor (Equação 13).



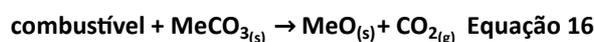
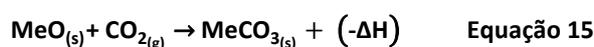
Na 2ª etapa de oxidação, o ar atmosférico é de novo utilizado para levar para o oxigénio até às partículas transportadoras completando a oxidação das partículas. Genericamente, a conversão do carbono de um combustível fóssil originando CO<sub>2</sub> pode ser traduzida pela Equação 14 (Fan 2010):



Outra variante do processo de gasificação por *chemical looping* consiste em promover a oxidação parcial do combustível no reator de gasificação para obter gás de síntese (CO + H<sub>2</sub>).

#### **8.4.3. Carbonate Looping: processos em ciclos de calcinação-carbonatação**

Nesta família de processos, o ciclo reacional intercala reações de carbonatação (Equação 15) com reações de calcinação (Equação 16), ou seja, numa 1ª etapa ocorre a incorporação do CO<sub>2</sub> no processo por reação química com óxidos metálicos, normalmente minerais de cálcio e de magnésio, e na 2ª etapa reacional, por meio de reações de calcinação dá-se a regeneração do óxido metálico transportador com a consequente libertação de dióxido de carbono, traduzida pela Equação 16.



A reação de carbonatação é exotérmica e ocorre normalmente a temperatura menor que a de calcinação que é uma reação endotérmica alimentada pela energia da combustão do combustível. Uma das substâncias mais usadas como transportador de CO<sub>2</sub> é o óxido de cal (CaO) pela sua fácil disponibilidade e custo muito reduzido.

Os sistemas de *chemical looping* podem também ser utilizados como processos de captação de CO<sub>2</sub> conforme será explicado adiante no capítulo dos processos de separação de CO<sub>2</sub>. Neste contexto os agentes transportadores são minerais (calcite, dolomite, cal, anidrite), que incorporam o CO<sub>2</sub> na sua estrutura por meio de reações químicas reversíveis de carbonatação e de calcinação.

A combustão ou a gasificação por *chemical looping*, ou seja, por operação em ciclos de regeneração química, não está, ainda, comercialmente implementada (Eltron Research

& Development 2009a). São várias as iniciativas de desenvolvimento tecnológico, contando-se cerca de uma década de experimentação, de testes à escala piloto e, atualmente, de projetos de demonstração industrial (equivalente aos níveis de desenvolvimento tecnológico TRL 7 – TRL 8)<sup>8</sup>. Esta é uma das novas tecnologias de transformação de energia com enfoque na redução das emissões de GEE consideradas mais promissoras (Lyngfelt 2014; Teir et al. 2013). As expectativas para esta tecnologia advêm das suas vantagens:

- Elevada eficiência energética resultante da elevada conversão de combustíveis de origens variadas e também da possibilidade de integração energética com o processo produtivo;
- Possibilidade de adaptação a processos industriais em funcionamento contínuo ou por partidas;
- Adequado ao funcionamento em grande escala;
- Aplicação a uma grande variedade de partículas metálicas e de combustíveis;
- Eliminação da unidade de separação do ar atmosférico (ASU – *Air Separation Unit*) necessária nos processos de oxidação e de gasificação, que é substituída pela fixação do oxigénio no material metálico de suporte e de

---

<sup>8</sup> A definição de nível de maturidade de uma tecnologia ou *TRL - Technology Readiness Level*, foi estabelecida pela agência espacial NASA em 1974 e, até à década de 90 (séc. XX) era adotada apenas no âmbito da evolução tecnológica resultante da investigação e experimental espacial NASA Earth Science Technology Office (ESTO). (2012). "Definition Of Technology Readiness Levels." <[http://esto.nasa.gov/files/trl\\_definitions.pdf](http://esto.nasa.gov/files/trl_definitions.pdf)> (março, 2015). O conceito inicial foi, entretanto, reformulado e expandido a muitos outros setores de atividade e identifica, numa escala numérica crescente, o estado de prontidão para aplicação real prática das tecnologias, resultante da avaliação do risco ou do nível de confiança resultante dos testes aplicados a uma determinada tecnologia. Nesta escala são atribuídos os seguintes níveis de evolução das tecnologias segundo a adoção da Comissão Europeia que agrupa os diferentes níveis TRL EARTO. (2014). "The TRL Scale as a Research & Innovation Policy Tool, EARTO Recommendations." European Association of Research and Technology Organisations, Brussels.:

- Investigação Fundamental de base: TRL 1;
- Investigação aplicada à tecnologia: TRL 2, TRL 3 e TRL 4;
- Demonstração da tecnologia e/ ou do produto: TRL 5, TRL 6, TRL 7 e TRL 8;
- Produção competitiva à escala comercial: TRL 9

---

transporte, com a consequente poupança energética respeitante ao consumo de energia tão elevado típico das ASU. As estimativas iniciais apontam para uma redução de cerca de 1/3 do consumo de energia face à utilização de ASU. Num processo de IGCC, os custos de investimento numa unidade de separação de componentes do ar pode atingir cerca de 15 % do valor global e consumir cerca de 10 % da energia total bruta produzida;

- Obtenção de correntes de produtos reacionais ( $H_2$ ,  $CO_2$ ) com elevada pureza ou que permitem a sua separação de forma expedita (por condensação, por exemplo) dado que a admissão de ar e a combustão do combustível decorrem em reatores separados, não havendo por isso, diluição do  $CO_2$  com o azoto atmosférico;
- Diminuição das emissões de  $NO_x$  resultantes também do facto do combustível não contactar diretamente com o azoto atmosférico.

No que respeita ao desenvolvimento tecnológico para a escala industrial, as maiores dificuldades são de natureza hidrodinâmica e relacionam-se com o escoamento e circulação do material de transporte do oxigénio (partículas metálicas) nos reatores de leito fluidizado e entre os reatores (Lyngfelt et al. 2013).

Os projetos de *chemical looping* têm incidido principalmente na utilização do carvão como combustível, quer em associação com a sua gasificação ou, então, com a combustão. O enfoque de todas estas iniciativas é conjugar as vantagens mencionadas da *chemical looping* com a possibilidade de integrar a captação de  $CO_2$  no processo de conversão de energia. No Quadro 13 listam-se algumas das iniciativas tecnologicamente mais avançadas neste domínio, a lista não é completa, apenas ilustrativa do desenvolvimento tecnológico dos diferentes processos de *chemical looping* aplicados ao carvão.

**Quadro 13. - Processos de conversão energética de carvão usando ciclos de oxidação – redução (Andrus et al. 2008; Eltron Research & Development 2009a; b; Lyngfelt 2014; NETL - National Energy Technology Laboratory 2008; Ruby 2004; Zhang et al. 2013)**

<b>Designação</b>	<b>Processo</b>
<b>ZECA Gasification Process</b> Los Alamos National Laboratory, E.U.A. (ZECA – Zero Emission Coal Alliance)	Gasificação de carvão com vapor e H <sub>2</sub> obtendo-se CH <sub>4</sub> que é reformado para se obter de novo H <sub>2</sub> . Utiliza minerais de cálcio como meio transportador do CO <sub>2</sub> Eficiência energética: ~57 %
<b>OSU Coal-Direct Chemical Looping Process (CDCL)</b> <b>OSU Syngas Chemical Looping (SCL)</b> Ohio State university, E.U.A.	CDCL: combustão do carvão com óxido de ferro como transportador de O <sub>2</sub> para produção de vapor de água e de CO <sub>2</sub> SCL: gasificação de carvão. Utiliza um sistema de 3 reatores sendo que o de combustão opera em contracorrente O meio transportador do CO <sub>2</sub> é o CaO. Eficiência energética: ~80 %
<b>HyPr – Ring Process</b> (Hydrogen Production by Reaction Integrated Novel Gasification) Japan Coal Energy Center, Japão	Gasificação de carvão com O <sub>2</sub> puro e vapor de água. CaO é usado como transportador de CO <sub>2</sub> para a sua captação durante a reação do gás de síntese WGSR. Produto final H <sub>2</sub> (90 %) + CH <sub>4</sub> Eficiência energética: ~77 %
<b>GE (General electric) Fuel – Flexible Process</b> E.U.A.	Gasificação de carvão e de biomassa para cogeração de eletricidade e de H <sub>2</sub> . O processo decorre em 2 ciclos e utiliza 2 meios transportadores. Eficiência energética: ~60 %
<b>Direct Contact Chemical Looping Coal Gasification</b> <b>Eltron's Chemical Looping Combustion</b> Eltron Research & Development Inc., E.U.A. Processos de combustão e gasificação cujos detalhes técnicos não são conhecidos (processos patenteados)	
<b>ALSTOM Hybrid Combustion – Gasification</b> Alstom's Power Plant Laboratory, E.U.A.	Integra soluções com 3 configurações possíveis: 1) Combustão indireta de carvão para geração de calor utilizando CaSO <sub>4</sub> como meio transportador de O <sub>2</sub> 2) Gasificação de carvão num processo de 3 ciclos usando CaS /CaSO <sub>4</sub> como transportadores de O <sub>2</sub> 2.1) Produção de gás de síntese usando CaO /CaCO <sub>3</sub> para o CO <sub>2</sub> 2.2) Conversão do gás de síntese em H <sub>2</sub> com vapor
<b>Chemical-looping with oxygen uncoupling - CLOU</b> Chalmers University of Technology, Suécia	Neste sistema utiliza-se como transportador de O <sub>2</sub> cobre CuO /Cu <sub>2</sub> O que tem a vantagem de promover a libertação espontânea do O <sub>2</sub> no reator de combustível e de facilitar a reação direta do combustível com o O <sub>2</sub> sem contato com as partículas sólidas
<b>Ca-based CLC of coal <i>in situ</i> Desulfurization</b> Southeast University, Ministry of Education, Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control, Nanjing, China	Gasificação de carvão num reator pressurizado de leito fixo usando CaSO <sub>4</sub> como transportador de O <sub>2</sub> e CaO para remoção de SO <sub>2</sub> e CaCO <sub>3</sub> para remoção de CO <sub>2</sub> Eficiência de conversão de carvão: ~83 %

**TECNOLOGIAS PARA SEPARAÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM MISTURAS  
GASOSAS**



Associados às estratégias de captação referidas, existem diversas opções tecnológicas para a separação do CO<sub>2</sub> de uma mistura gasosa. Algumas destas opções envolvem tecnologias que estão plenamente testadas e que são utilizadas, à escala comercial, desde há várias décadas como acontece com vários sistemas de separação do CO<sub>2</sub> para processamento do gás natural. A incorporação destes métodos em unidades CCUS, à partida, não deverá representar dificuldades tecnológicas mas apenas de caráter económico, agravando os custos de produção de determinado produto.

Segundo critérios estabelecidos pelo Departamento de Energia do Governo Americano (DOE /NETL), os sistemas de captação de CO<sub>2</sub> deverão ter uma eficiência de remoção de pelo menos 90 % do CO<sub>2</sub> presente numa mistura gasosa e, no caso do setor eletroprodutor, o aumento dos custos de energia deverá ser limitado a 10 % no caso da gasificação IGCC para sistemas de captação em pré-combustão e inferior a 35 % para estratégias após-combustão ou de oxidcombustão (Ciferno et al. 2010).

A concentração em CO<sub>2</sub> e a natureza de outras substâncias presentes na corrente gasosa de onde se pretende captar o CO<sub>2</sub>, influenciam as características físico-químicas da corrente de CO<sub>2</sub> purificada e podem afetar o desempenho dos sistemas de transporte e armazenamento do CO<sub>2</sub> tratado, sobretudo no que diz respeito a alterações de fase (gasosa – supercrítica – líquida). Adicionalmente a utilização final a dar ao CO<sub>2</sub> captado, em particular as especificações relativas à pureza da corrente tratada, influencia também a seleção do processo de captação. Por outro lado, alguns processos de separação são sensíveis à presença de substâncias contaminantes como é o caso dos processos de absorção com aminas que ao reagirem com NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, normalmente existentes nos gases de queima da combustão convencional em ar, dão origem a sais que não são regeneráveis por aquecimento da solução absorvente e, consequentemente à perda da capacidade de absorção.

No estado atual de desenvolvimento tecnológico, os métodos para a captação de CO<sub>2</sub> que são predominantemente usados na indústria ou que se encontram ainda em teste, podem ser agrupados nas seguintes categorias:

---

**1. Sistemas de absorção:**

1.1. Absorção do CO<sub>2</sub> por soluções absorventes envolvendo reação química;

1.2. Absorção do CO<sub>2</sub> para soluções absorventes mas sem reação química.

Em qualquer dos casos, seja a absorção física ou química, o absorvente é regenerado por variação de temperatura ou de pressão e utilizado num novo ciclo de funcionamento.

**2. Sistemas de adsorção** seletiva do CO<sub>2</sub> num suporte sólido ou adsorvente que é posteriormente regenerado recorrendo a variações de:

2.1. Pressão do sistema adsorvente /mistura gasosa. Este tipo de processos é designado por PSA (*Pressure Swing Adsorption*) ou na variante a pressões muito reduzidas: VPSA (*Vacuum Pressure Swing Adsorption*);

2.2. Temperatura do sistema adsorvente /mistura gasosa. Este tipo de processos denomina-se de TSA (*Temperature Swing Adsorption*).

**3. Separação do CO<sub>2</sub> recorrendo a membranas** com permeabilidades seletivas ao CO<sub>2</sub>, feitas de materiais poliméricos, cerâmicos, compósitos, ou então por membranas funcionais.

**4. Separação criogénica do CO<sub>2</sub>** dos restantes gases da mistura com base nos seus diferentes pontos de ebulição.

**5. Ciclo de carbonatação – calcinação** (*chemical looping*) por meio da conversão do CO<sub>2</sub> em carbonatos.

**6. Sistemas híbridos** que incorporam simultaneamente tecnologias e meios característicos dos diferentes tipos de separação referidos.

Os processos de captação de CO<sub>2</sub> são métodos de separação de uma substância (CO<sub>2</sub>) constituinte de uma mistura gasosa que envolvem diversos mecanismos de transferência de massa que se encontram resumidos no Quadro 14.

**Quadro 14. - Processos de captação de CO<sub>2</sub>: mecanismos de transferência de massa e etapas limitantes**

<b>Métodos de separação</b>	<b>Mecanismos de transferência de massa</b>	<b>Etapas limitantes no processo</b>
Absorção física	Transferência gás – líquido Dissolução na fase líquida	Difusão CO <sub>2</sub> na interface gás-líquido Gradiente de concentração gás – líquido Solubilidade na fase líquida
Absorção química	Transferência gás – líquido Dissolução na fase líquida Reação química	Difusão CO <sub>2</sub> na interface gás-líquido Gradiente de concentração gás – líquido Solubilidade na fase líquida Velocidade de Reação química
Adsorção	Transferência gás - sólido	Difusão CO <sub>2</sub> na interface gás-sólido Gradiente de pressão Gradiente de temperatura
Membranas	Transferência gás – gás ou transferência gás - líquido	Dissolução-difusão de CO <sub>2</sub> através da membrana (devido ao gradiente de concentração) Permeabilidade ao CO <sub>2</sub> Seletividade da membrana ao CO <sub>2</sub>
Criogénico	Mudança de fase gás - líquido	Gradiente de temperatura de ebulição Gradiente de pressão de vapor
Carbonatação - calcinação	Transferência gás – sólido Reação química	Difusão O <sub>2</sub> na interface gás-sólido Reação química Difusão combustível na interface gás-sólido

## 9. Separação de CO<sub>2</sub> por absorção

A captação do dióxido de carbono por absorção é um processo de separação que envolve **transferência de massa gás-líquido**, e no qual uma solução aquosa absorvente (fase líquida) é posta em contacto direto com a mistura (fase gasosa) onde se encontra o CO<sub>2</sub> e que poderá ser, por exemplo, o gás de queima de uma central termoelétrica. O contacto entre as duas fases, a líquida e a gasosa, realiza-se em equipamentos de grande dimensão, comumente com formato cilíndrico, que são designados por absorvedores, **colunas de absorção** ou, ainda, torres de absorção. O contacto direto entre a solução absorvente e a mistura gasosa com o CO<sub>2</sub>, promove a **transferência seletiva do CO<sub>2</sub>** do meio gasoso para a solução líquida, onde se dissolve por interação com a substância absorvente. Esta interação pode ser de natureza meramente física - no caso da absorção física, ou então de natureza físico-química - no caso de a absorção incluir reação química.

O CO<sub>2</sub> é um gás com características ácidas e, por isso, até ao momento, as tecnologias desenvolvidas para a absorção de CO<sub>2</sub> envolvem substâncias absorventes de carácter alcalino. As soluções absorventes mais usadas na absorção com reação química são soluções aquosas de amoníaco, de carbonato de potássio, de aminas ou ainda de sais de aminoácidos. Nos processos de absorção meramente física, os absorventes mais utilizados são o metanol e o éter dimetílico de polietilenoglicol (DEPG).

Para além da etapa de transferência de massa por dissolução do CO<sub>2</sub>, que ocorre na coluna de absorção, uma unidade de captação de CO<sub>2</sub> por absorção envolve outra etapa, posterior, na qual se efetua a regeneração da solução absorvente e a recuperação do CO<sub>2</sub> separado. Esta etapa de regeneração do absorvente ou de desabsorção ocorre numa outra torre de contacto gás-líquido, onde a libertação do CO<sub>2</sub> para a fase gasosa pode ser conseguida por meio do aquecimento e/ou pela depressurização da solução absorvente na coluna, promovendo a vaporização do solvente (por exemplo H<sub>2</sub>O) com a conseqüente libertação do CO<sub>2</sub>. Uma instalação de captação por absorção envolve ainda outros equipamentos industriais para

bombeamento das correntes gasosa (mistura a separar) e líquida (solução absorvente) e permutadores de calor para aquecimento e arrefecimento das correntes mas, em termos de conceito do processo, as etapas centrais de uma processo de absorção são a coluna de absorção e a coluna de regeneração do absorvente, tal como se esquematiza na Figura 11. A operação dos sistemas de captação por absorção realiza-se em modo contínuo.

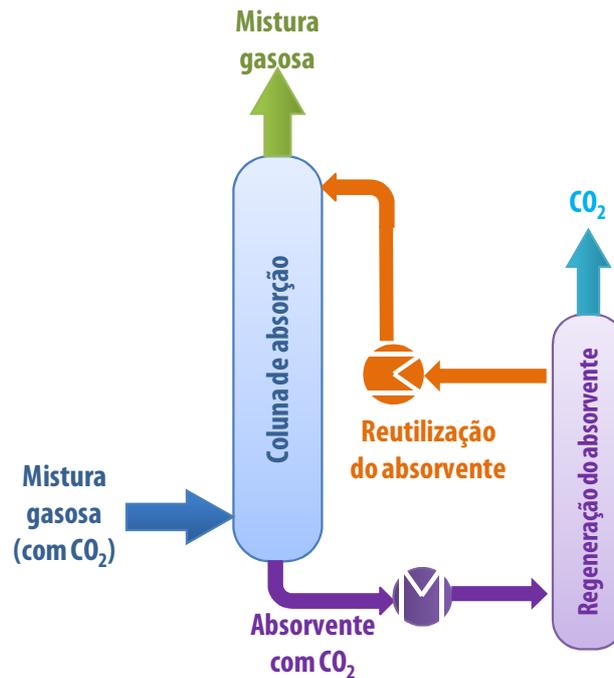


Figura 11. – Conceito de processo de captação de CO<sub>2</sub> por absorção.

Quando um processo de separação por absorção (física ou química) é aplicado após a combustão, a primeira etapa antes da separação consiste em arrefecer os gases de queima, previamente, à entrada da coluna de absorção onde se dá o contacto direto com o absorvente e a mistura gasosa com CO<sub>2</sub>. Após a absorção, numa outra coluna de contacto gás-líquido, o CO<sub>2</sub> é libertado do absorvente por regeneração com vapor de água à pressão atmosférica. A corrente concentrada em CO<sub>2</sub> e em vapor de água é ainda submetida a desidratação e compressão antes de ser enviada para o sistema de transporte em gasoduto ou por outro meio (Shell U.K. Limited 2014).

Num sistema de captação do CO<sub>2</sub> após-combustão, a mistura gasosa resultante da coluna de absorção (após a remoção do CO<sub>2</sub>) poderá ser enviada para a atmosfera, uma vez que já terá passado por outras etapas de tratamento, nomeadamente a

desnitrificação e a dessulfuração, no caso de se tratar de uma corrente de gás de queima.

A absorção do CO<sub>2</sub> pela solução absorvente pode ocorrer apenas devido: 1) ao gradiente de concentrações do CO<sub>2</sub> entre a fase líquida e a fase gasosa e, 2) à solubilidade do CO<sub>2</sub> na solução absorvente o que corresponde à **absorção física** (mera transferência de massa). No meio gasoso (por exemplo gás de queima) a transferência de massa ocorre pela difusão molecular das moléculas de CO<sub>2</sub> descrita pela lei da difusão de Fick. No filme ou película de interface entre a fase gasosa e a fase líquida, a transferência do CO<sub>2</sub> resulta da sua dissolução no filme líquido, ou seja, da absorção propriamente dita traduzida pela Equação 10. No caso de soluções diluídas, a concentração de CO<sub>2</sub> na interface fase gasosa - fase líquida é descrita pela lei de Henry e, nestas circunstâncias, a dissolução do CO<sub>2</sub> na interface, depende da sua solubilidade no meio líquido e da pressão parcial do CO<sub>2</sub> no meio gasoso (Chen et al. 2013a). A solubilidade do CO<sub>2</sub> no meio líquido depende do tipo de absorvente e é função inversa da temperatura do sistema: a solubilidade do CO<sub>2</sub> é maior a temperaturas mais baixas considerando o mesmo absorvente.

Absorção de CO<sub>2</sub> na interface gás-líquido (transferência de massa gás-líquido):



Alternativamente, a separação do CO<sub>2</sub> de uma mistura gasosa para uma solução absorvente pode ser impulsionada pela ocorrência de reação química entre o CO<sub>2</sub> e uma substância componente da solução absorvente tratando-se, neste caso, da **absorção química** (transferência de massa com reação química).

Enquanto que no caso da absorção meramente física, a dissolução do CO<sub>2</sub> na interface (Equação 17) constitui a etapa limitante do processo de transferência de massa, na absorção com reação química, ocorrem ainda duas etapas adicionais: a difusão molecular do CO<sub>2</sub> no meio líquido (solução absorvente) e a reação do CO<sub>2</sub> com a substância absorvente para formar um novo composto. Dependendo da substância absorvente, a etapa da reação química poderá tornar-se uma etapa limitante no processo, contudo, na maioria dos casos, a etapa limitante de um processo de absorção química continua a ser a dissolução do CO<sub>2</sub> na interface gás-líquido. Assim, e

---

em qualquer dos casos, torna-se necessário maximizar a superfície da interface, ou seja, a área de contacto entre o meio gasoso e a solução absorvente (meio líquido). Para favorecer o contacto gás-líquido nos processos de absorção usam-se grandes torres ou colunas cilíndricas nas quais a solução absorvente e a mistura gasosa a separar são dispersos, usualmente, em contracorrente, ou seja, os caudais de gás e de líquido movimentam-se na mesma direção (vertical) mas em sentidos contrários: descende para a solução absorvente (meio líquido) e ascendente para a mistura gasosa, tal como se encontra representado na Figura 11.

Num processo de captação por absorção é desejável que, por um lado, a substância absorvente tenha grande afinidade com o CO<sub>2</sub> e, por outro lado, que a ligação estabelecida entre o CO<sub>2</sub> e o absorvente seja facilmente reversível para permitir a regeneração do absorvente e a recuperação do CO<sub>2</sub> absorvido. A substância absorvente deve ser selecionada de forma a absorver apenas o CO<sub>2</sub> selecionando-o dos restantes gases da mistura. Assim, os critérios que determinam a escolha de uma substância para absorvente de dióxido de carbono tomam em consideração (Abu-Zahra et al. 2013; Dubois e Thomas 2012; Mathias et al. 2013; Wang et al. 2011; Wilcox 2012):

- A **afinidade** elevada e **seletiva** para com o CO<sub>2</sub> face a outras substâncias presentes na mistura gasosa. Esta característica traduz-se na capacidade de absorção do CO<sub>2</sub> e também na eficiência do processo de absorção.
- A **viscosidade** da solução absorvente deve ser reduzida para:
  - Facilitar a difusão molecular (o que se traduz na transferência de massa e na transferência de calor mais eficazes),
  - Minimizar a dissipação de energia por atrito e o desgaste do material de construção dos equipamentos;

O aumento da viscosidade da solução absorvente exige maior esforço de escoamento, o que se traduz em custos de operação (bombagem) mais elevados.

- A substância absorvente **não deve ser volátil** (deve ter pressão de vapor reduzida) nas condições (temperatura e pressão) de operação do processo na etapa de absorção e, sobretudo, durante a etapa de desabsorção em que se faz a

regeneração do absorvente, normalmente por aquecimento da solução absorvente ou por despressurização. Entre cada ciclo de operação absorção do CO<sub>2</sub> – regeneração do absorvente, é expectável que seja necessária a reposição de uma parte do volume de solução absorvente para compensar perdas por evaporação, por lavagem e ainda desperdícios por transporte, contudo, um absorvente volátil exige maior consumo da solução absorvente aumentando os custos de operação do sistema. Associados à volatilidade crescem ainda os problemas ambientais decorrentes de emissões gasosas indesejáveis do absorvente.

- A substância absorvente deve ser **resistente à degradação química** (nomeadamente à **oxidação**) por outras substâncias que estejam presentes na mistura gasosa de onde se efetua a captação do CO<sub>2</sub>.
- O absorvente também deve ser **resistente à temperatura** para que não se degrade rapidamente com o funcionamento do sistema de absorção em ciclos sucessivos de absorção – desabsorção;
- A substância absorvente **não deve ser corrosiva**. Os materiais de construção mais resistentes à corrosão são sempre mais caros, o que se reflete nos custos de investimento da instalação de captação.

A estabilidade química e térmica do absorvente, nas condições de temperatura e de pressão de operação, transcritas nos pontos anteriores são características essenciais na sua seleção para que seja evitada a degradação da solução absorvente e assim, não se transforme um problema ambiental de emissões de CO<sub>2</sub>, noutra problema, desta vez resultante das emissões de absorvente ou de produtos resultantes da sua degradação. Para além do problema ambiental, a seletividade do absorvente para com o CO<sub>2</sub> e a energia necessária para a sua regeneração destacam-se como sendo os critérios operacionais mais importantes nesta seleção.

Adicionalmente, tratando-se de absorção com reação química, deve-se selecionar um absorvente cuja **cinética reacional com o CO<sub>2</sub> seja rápida mas facilmente reversível**. Os processos de absorção de CO<sub>2</sub> com reação química são exotérmicos uma vez que a reação ácido-base entre o CO<sub>2</sub> e o absorvente é também exotérmica. Por outro lado, a capacidade de dissolução do CO<sub>2</sub> em meio líquido diminui com a temperatura. Assim, a

---

capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> pelo absorvente diminui com o aumento da temperatura do sistema, por isso, quer nos sistemas de absorção meramente física, quer nos sistemas de absorção com reação química, é habitual incluir uma etapa de arrefecimento da mistura gasosa antes da entrada na coluna de absorção.

A flexibilidade de dimensionamento das colunas de absorção e a facilidade de adaptação a processos industriais já existentes constitui um dos motivos pelos quais os métodos de separação por absorção se têm vindo a desenvolver ao longo das últimas décadas. No entanto, apesar de se tratar de uma tecnologia madura e comercialmente disponível, atualmente os sistemas de absorção exigem ainda investimentos elevados em equipamento. Os custos de operação de sistemas de absorção são também elevados, quer pela necessidade de reposição da matéria-prima absorvente, quer pelo consumo energético envolvido nos processos de regeneração do absorvente. Adicionalmente, quando o método de absorção se destina à captação de CO<sub>2</sub> de gases de queima de processos convencionais de combustão, torna-se necessário arrefecer o efluente gasoso antes de o enviar para a coluna de absorção.

Com as substâncias absorventes e os sistemas tecnológicos atualmente disponíveis, a captação por absorção permite separar o CO<sub>2</sub> de misturas em que a sua concentração é tão reduzida quanto 300 ppm (cerca de 0,03 %).

As variáveis de projeto e de dimensionamento de um sistema de captação de CO<sub>2</sub> por absorção são inúmeras, permitindo também uma grande variedade de configurações para as colunas de absorção e de soluções técnicas no que se refere à solução absorvente a utilizar, de forma a maximizar a mistura entre fases gasosa e de absorvente e o tempo de contacto entre ambas. As opções devem basear-se nas características da mistura gasosa a separar: pressão e temperatura da mistura gasosa, composição química, substâncias presentes na mistura gasosa; mas também devem refletir as exigências das condições de operação que incluem os custos, a segurança e fiabilidade de operação e ainda constrangimentos ambientais.

## 9.1. Absorção física

Os processos de separação por absorção física foram desenvolvidos pela necessidade de purificar gás natural cuja composição não corresponde às exigências comerciais para a sua distribuição e, no que se refere especificamente ao teor em CO<sub>2</sub>, tem como limite máximo admissível a concentração molar de 2 a 3 %. Por esta razão, são tecnologias que foram desenhadas para separar misturas gasosas em que a concentração de CO<sub>2</sub> é muito variada (4 - 60 %) e onde normalmente a pressão é sempre superior a 3 atm. Nos processos de absorção apenas física, ou seja, sem reação química, a interação das moléculas de CO<sub>2</sub> com as moléculas de absorvente é do tipo eletroestático: atração por forças de Van der Waals. Neste tipo de processos de transferência de massa sem reação química, a força diretriz para a transferência de massa gás-líquido é o gradiente de concentrações do CO<sub>2</sub> entre a corrente gasosa e a solução absorvente. Assim, quanto mais elevada for a pressão parcial do CO<sub>2</sub> na mistura gasosa a separar, maior é o gradiente de concentrações entre a fase gasosa e a fase líquida e, por isso, maior é taxa de absorção do CO<sub>2</sub> pelo absorvente. Os processos de transferência de massa gás-líquido por absorção física seguem a lei de Henry, o que significa que a quantidade de CO<sub>2</sub> absorvido na fase líquida é linearmente proporcional à sua pressão parcial na corrente gasosa (Chen et al. 2013a).

A temperatura das soluções (gasosa e absorvente) na coluna de absorção é um dos fatores que influencia muito a eficiência da separação por absorção física. A maior parte dos processos de absorção física operam a temperaturas muito inferiores à temperatura ambiente e, nalguns casos, a temperaturas negativas, o que, com exceção de algumas zonas geográficas bem a norte implica custos energéticos significativos para arrefecimento das misturas gasosa e de absorvente. A operação a temperaturas negativas exige também que vários componentes da instalação de captação sejam fabricados em materiais resistentes como o aço inoxidável, o que contribui também para aumentar os custos de investimento.

---

Admitindo que, num ambiente industrial, a solução absorvente está à temperatura ambiente, quanto mais elevada for a temperatura da corrente gasosa, maior é a energia cinética das moléculas e, conseqüentemente, maior é a volatilidade dos absorventes, como por exemplo o metanol, um dos absorventes utilizados em sistemas de captação por absorção meramente física. A maioria dos absorventes usados em processos de absorção física, tais como os apresentados no Quadro 15, operam a temperaturas inferiores a 0°C, uma vez que a sua capacidade de absorção e ainda a sua seletividade ao CO<sub>2</sub> face aos outros componentes das misturas gasosas a separar, nomeadamente CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S é também maior quando a temperatura diminui.

Quadro 15. - Sistemas de separação, por absorção física com absorventes orgânicos, comercialmente disponíveis para a captação de CO<sub>2</sub> (Bucklin e Schendel 1984; Burr e Lyddon 2008; Cowan et al. 2011; DNV - Det Norske Veritas et al. 2012b)

Absorvente	Marca comercial	Empresa (s)	Condições de operação	Aplicações
<b>Metanol</b> (CH <sub>3</sub> OH)	<b>RECTISOL</b> <sup>®</sup>	Linde AG ( <a href="http://www.linde-engineering.com">www.linde-engineering.com</a> ) Air Liquide ( <a href="http://www.airliquide.com">www.airliquide.com</a> )	Pressão: 27– 68 atm (2,76 a 6,89 MPa) Temperatura: -70°C a -10°C, tipicamente -45°C a -57°C Caudais de operação: 235 a 1,1×10 <sup>5</sup> Nm <sup>3</sup> /h Regeneração do absorvente: despressurização ou lavagem com azoto	Remoção de H <sub>2</sub> S e de CO <sub>2</sub> de misturas de hidrocarbonetos: 1. Processamento de gás natural; 2. Purificação de gás de síntese obtido por gasificação ou por reformação de metano do gás natural. Adequado se a concentração de CO <sub>2</sub> e a pressão da mistura gasosa forem elevadas
	<b>Ifpexol</b> <sup>™</sup>	Prosernat ( <a href="http://www.prosernat.com">http://www.prosernat.com</a> )	Produto final: concentração CO <sub>2</sub> >98,5 % (molar); 1,6 a 3,4 atm	
<b>DPEG</b> – éter dimetilico de polietilenoglicol (CH <sub>3</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> CH <sub>3</sub> ) n varia entre 3 e 9	<b>Selexol</b> <sup>™</sup>	Dow Chemical Company ( <a href="http://www.dow.com">http://www.dow.com</a> ) UOP – Universal Oil Products ( <a href="http://www.uop.com">http://www.uop.com</a> )	Pressão: 20 – 60 atm (2 a 6 MPa) Temperatura: -18°C a 40°C, tipicamente -1,1°C (temperatura máxima de operação 175°C) Caudal de processamento: 250 Nm <sup>3</sup> /h a 6×10 <sup>5</sup> Nm <sup>3</sup> /h. Regeneração do absorvente: despressurização ou lavagem com vapor de água Produto final: concentração CO <sub>2</sub> >95 % molar	Absorvente seletivo para separação de CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, COS, mercaptanos de misturas de hidrocarbonetos: 1. Processamento de gás natural; 2. Purificação de gás de síntese produzido a partir de hidrocarbonetos pesados ou de carvão. Adequado se a concentração de CO <sub>2</sub> (>20 %) e a pressão da mistura gasosa forem elevadas. Hidrocarbonetos líquidos < 1%.
	<b>Coastal AGR</b>	Coastal Chemical Company ( <a href="http://www.coastalchem.com">http://www.coastalchem.com</a> )		
	<b>Genosorb</b> <sup>®</sup>	Clariant GmbH ( <a href="http://www.clariant.com">http://www.clariant.com</a> ) Uhde GmbH ( <a href="https://procurement.uhde-web.de">https://procurement.uhde-web.de</a> )		
<b>NMP</b> (n-metil-2 pirrolidona) (CH <sub>3</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO)	<b>Lurgi Purisol</b> <sup>®</sup>	Air Liquide ( <a href="http://www.airliquide.com">www.airliquide.com</a> )	Temperatura: -20°C a 40°C, tipicamente temperatura ambiente: 20°C Regeneração do absorvente: lavagem com vapor de água Concentração e pressão de CO <sub>2</sub> elevadas > 2 MPa	Separação de H <sub>2</sub> S de CO <sub>2</sub> porque é muito seletivo ao H <sub>2</sub> S face ao CO <sub>2</sub> , assim, é bastante adequado para sistemas de IGCC
<b>PC</b> (carbonato de propileno) (COOCH <sub>2</sub> CHOCH <sub>3</sub> )	<b>Fluor Solvent</b> <sup>SM</sup> JEFFSOL <sup>®</sup> PC	Fluor ( <a href="http://www.fluor.com">www.fluor.com</a> ) Huntsman ( <a href="http://www.huntsman.com">www.huntsman.com</a> )	Pressão: 30 – 70 atm (3,1 a 6,9 MPa) Temperatura: -20°C a 30°C (instável a temperatura >65°C e decomposição a 93°C) Regeneração do absorvente: lavagem com um gás inerte (N <sub>2</sub> )	Separação de CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub> porque é muito seletivo ao CO <sub>2</sub> face ao CH <sub>4</sub> . O processo de regeneração do absorvente faz-se por despressurização ( <i>flash</i> ) em etapas e por isso os custos de operação são menores. Não recomendável na presença de H <sub>2</sub> S em concentrações superiores às vestigiais

Dos absorventes apresentados no Quadro 15, o metanol é o absorvente mais volátil, o mais seletivo ao  $\text{CO}_2$  e aquele que apresenta melhor eficiência de absorção a temperaturas mais baixas, normalmente entre  $-40^\circ\text{C}$  e  $-60^\circ\text{C}$ . A estas temperaturas, a viscosidade do metanol ainda é reduzida, não aumentando o atrito de forma a interferir negativamente no processo de transferência de massa. À pressão atmosférica o ponto de ebulição do metanol é de  $64,6^\circ\text{C}$ .

Os processos de captação que envolvem metanol têm a desvantagem de terem custos operacionais elevados pois, o consumo energético para refrigeração do metanol é significativo. A solubilidade do  $\text{CO}_2$  aumenta de forma acentuada com a diminuição da temperatura da mistura absorvente e, adicionalmente, a pressão de vapor do metanol é também menor com a diminuição da temperatura, reduzindo-se assim as perdas de absorvente por evaporação durante o seu manuseamento e processo. Como a pressão de vapor do metanol é baixa, é necessário utilizar água para a regeneração do absorvente.

O processo Rectisol® foi desenvolvido, simultaneamente, mas de forma independente, por duas empresas alemãs: Linde AG e Lurgi AG na década de 50 do séc. XX. A marca registada Rectisol® e as respetivas patentes são partilhadas por ambas as empresas embora, desde 2007, a empresa Lurgi AG tenha sido incorporada na empresa Air Liquide. Os processos Rectisol® e SELEXOL™ são os mais aplicados na indústria, quer para o processamento de gás natural com separações do tipo  $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ , quer para a purificação de gás de síntese resultante da gasificação de carvão, biomassa ou resíduos de petróleo ou ainda da reformação do metano e, nestas situações, trata-se de separações do tipo  $\text{H}_2 / \text{CO}_2$ .

As vantagens do processo SELEXOL™ são a baixa pressão de vapor, baixa toxicidade e menor ação de corrosão mas, o processo Rectisol® é o mais eficaz na captação de gases de queima com teores de enxofre consideráveis (Yu et al. 2012).

O absorvente DPEG tem menor pressão de vapor mas maior viscosidade, o que se reflete na menor eficácia de transferência de massa e na maior dimensão das colunas de absorção para aumentar a área de contacto e o tempo de residência na coluna. No entanto, com o DPEG é possível fazer a separação  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  o que se torna difícil usando metanol.

---

O processo Purisol apresenta a vantagem de menor consumo de energia de operação face aos restantes absorventes. Embora na tecnologia Fluor a seletividade do CO<sub>2</sub> seja maior do que a do H<sub>2</sub>S comparativamente aos restantes absorventes, o método Fluor apenas é aconselhado quando a pressão parcial do CO<sub>2</sub> na mistura gasosa é superior a 4 atm.

A escolha de determinado método de separação por absorção física depende, não apenas das características da mistura gasosa já mencionadas, mas também de limitações do processo como sejam a existência de impurezas que concorrem com o CO<sub>2</sub> na solubilização (como por exemplo o H<sub>2</sub>S) e as condições de operação. A operação a temperaturas mais reduzidas favorece a absorção e reduz os custos de operação relacionados com o absorvente e os custos de investimento relacionados com o dimensionamento dos equipamentos da instalação de absorção (colunas, permutadores de calor, tubagens, bombas, compressores, etc.) mas, por outro lado, implica maiores custos de operação com os sistemas de refrigeração do absorvente. Assim, em cada caso prático, é necessário equacionar as diferentes variáveis associadas a um sistema operacional de absorção.

Vários exemplos da aplicação industrial das tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> por absorção física encontram-se referidos nos Quadros 4 a 6, apresentados anteriormente. Adicionalmente, alguns dos projetos CCUS apresentados no Quadro 11 (captação pré-combustão) incluem também sistemas de absorção física.

## 9.2. Absorção química

De modo semelhante aos processos de absorção meramente físicos, os processos de absorção que envolvem reação química também utilizam absorventes alcalinos. Uma condição necessária para que uma substância possa ser um absorvente de  $\text{CO}_2$  é a de que a reação ácido ( $\text{CO}_2$ ) - base (solução absorvente) seja reversível, permitindo a posterior recuperação do  $\text{CO}_2$  por quebra das ligações químicas  $\text{CO}_2$  – absorvente. Outra condição fundamental é a de que a reação seja rápida.

Atualmente, as opções para a captação de  $\text{CO}_2$  por absorção com reação química incluem diversos grupos de absorventes na forma de soluções aquosas de:

- Aminas: primárias, secundárias ou terciárias simples, aminas com impedimento estereoquímico primárias e secundárias e ainda aminas cíclicas;
- Amoníaco;
- Carbonato de potássio ou de sódio
- Sais de aminoácidos.

A captação por absorção com reação química pode ainda ser feita com líquidos iônicos que, pela sua natureza, não necessitam de solvente e, por isso, não se utilizam em solução aquosa.

Os processos de absorção com reação química foram desenvolvidos a par dos processos de absorção meramente físicos tendo, igualmente, resultado da necessidade de purificar gás natural com concentrações de  $\text{CO}_2$  acima do limite comercialmente estabelecido. Assim, algumas das tecnologias atualmente existentes contam já com cerca de 80 anos de experiência em aplicações industriais nos setores de processamento de gás natural ou na indústria química, sobretudo de fertilizantes e alimentar. Contudo, a sua utilização para a captação de  $\text{CO}_2$  de grandes fontes emissoras, nomeadamente em centrais termoelétricas, é ainda incipiente e experimental, dado o enorme caudal de gases de queima que é necessário tratar.

### 9.2.1. Aminas

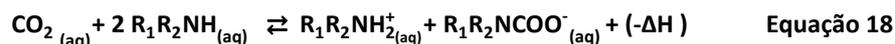
As aminas são compostos orgânicos, derivados da molécula de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) em que os átomos de hidrogénio são substituídos por outros grupos funcionais R, habitualmente contendo grupos metilo ( $-\text{CH}_3$ ) ou hidróxilo ( $-\text{OH}$ ). Conforme o número de substituições dos átomos de hidrogénio pelos grupos funcionais  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$  ou  $\text{R}'''$ , as aminas agrupam-se em:

- Aminas primárias - quando apenas um átomo de hidrogénio é substituído por um grupo funcional. Representam-se pela fórmula geral  $\text{R}'\text{-NH}_2$ . É exemplo a MEA – monoetanolamina ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH-NH}_2$ ) que é também uma alcanolamina por ter o grupo funcional  $-\text{OH}$  na sua molécula.
- Aminas secundárias - se dois átomos de hidrogénio forem substituídos por grupos funcionais (idênticos ou não). Representam-se pela fórmula geral  $\text{R}'\text{R}''\text{-NH}$ . Dentro da categoria das aminas secundárias encontram-se as aminas cíclicas que têm uma estrutura molecular em anel. Um exemplo de uma amina cíclica é a piperazina (PP) que é também uma diamina por ter dois grupos funcionais amina.
- Aminas terciárias - se os três átomos de hidrogénio estiverem substituídos por grupos funcionais. Representam-se pela fórmula geral  $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{-N}$ . A MDEA ou Nometildietanolamina  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2\text{-N}$  é um exemplo de uma amina terciária, e também de uma alcanolamina, em que dois dos grupos R são iguais ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) e o terceiro é um grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ).

Cada amina possui velocidades de absorção e de reação com o  $\text{CO}_2$  distintas e as condições do equilíbrio da reação são também distintas. A reatividade do  $\text{CO}_2$  com diferentes moléculas de aminas é complexa e existem diversas referências bibliográficas que detalham os mecanismos reacionais e a cinética das reações químicas envolvidas (Conway et al. 2015; Maroto-Valer et al. 2010; Puxty e Rowland 2011; Rackley 2010). Em termos gerais muito simplistas, poderá dizer-se que as aminas simples, primárias e secundárias, reagem rapidamente com o  $\text{CO}_2$  para formarem

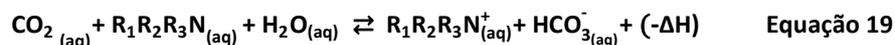
carbamatos (moléculas com ligação C-N) enquanto que as aminas terciárias, e as aminas com bloqueio estereoquímico, como não têm um átomo de hidrogénio disponível para reagir diretamente com o CO<sub>2</sub>, tomam outro mecanismo de reação, que é mais lento, e não envolve a formação de carbamatos mas antes de carbonatos (molécula com ligação O-CO<sub>2</sub>).

A equação global da reação de aminas simples primárias e secundárias com o CO<sub>2</sub> pelo mecanismo de formação de carbamatos é a que se segue (Equação 18):



Esta é uma reação de 2ª ordem que envolve a formação de moléculas anfotéricas e de carbamatos e na qual 1 mol de CO<sub>2</sub> reage com 2 mol de moléculas de amina (Matsuzaki et al. 2013).

Por outro lado, as aminas terciárias e as aminas primárias e secundárias mas estereoquimicamente bloqueadas, ou não têm um átomo de hidrogénio disponível para reação, ou o átomo de hidrogénio presente na molécula está impedido de reagir por interação direta. Com este tipo de aminas, a reação com o CO<sub>2</sub> toma um percurso diferente que se resume na seguinte equação global (Equação 19):



A reação do CO<sub>2</sub> com uma amina terciária ou estereoquimicamente bloqueada é também uma reação global de 2ª ordem, no entanto, estas aminas não reagem diretamente com o CO<sub>2</sub> mas com o produto da reação do CO<sub>2</sub> com a água: a amina reage com o ião H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> que se forma a par do ião HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> por reação do CO<sub>2</sub> com água. A estequiometria da reação é 1 mol de CO<sub>2</sub> reage com 1 mol de moléculas de amina. Como as aminas não reagem diretamente com o CO<sub>2</sub>, estas reações são mais lentas mas, têm a vantagem de ter menor energia de reação associada o que se traduz em menor consumo de energia para a regeneração do absorvente e, principalmente, a vantagem da estequiometria 1:1, o que significa que uma solução absorvente de uma amina terciária têm, à partida, maior “capacidade de carga”, ou seja, de absorção de CO<sub>2</sub> do que uma solução de amina primária ou secundária de igual concentração

molar. Para a reação com aminas primárias ou secundárias a estequiometria é 1 mol ( $\text{CO}_2$ ) : 2 mol (amina).

Os processos de absorção com aminas são os processos mais difundidos e comercializados para diversas aplicações em que ocorrem separações do tipo  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  e, dada esta versatilidade de operação, a maturidade tecnológica e a flexibilidade para adaptação a fontes emissoras já existentes, o processo de absorção de  $\text{CO}_2$  com aminas especificamente usando MEA, é considerado a tecnologia de referência (*BAT – Best Available Technology*) no que se refere aos processos de captação de  $\text{CO}_2$  (Joint Research Centre et al. 2013).

O conceito operativo de um sistema de absorção com reação química é o representado no diagrama processual do esquema da anterior Figura 11 e também baseado em duas etapas nucleares: absorção (neste caso inclui a reação química entre a solução absorvente e o  $\text{CO}_2$ ) e regeneração do absorvente.

1. **A absorção do  $\text{CO}_2$**  ocorre por contacto direto entre a mistura gasosa contendo  $\text{CO}_2$  e a solução aquosa de aminas que reage com o  $\text{CO}_2$  (reação ácido-base). Este contacto processa-se numa coluna de absorção com empacotamento organizado, com fluxos em contracorrente e com uma zona de lavagem da mistura gasosa já purificada na parte superior da coluna de absorção (recorda-se o esquema da Figura 11). Esta zona de lavagem da mistura gasosa tratada (sem o  $\text{CO}_2$ ) destina-se a remover resíduos de solução absorvente pois, em diversas situações, esta mistura purificada é diretamente ventilada para a atmosfera.

A absorção de  $\text{CO}_2$  com aminas é um processo exotérmico e, normalmente, entre andares intermédios da coluna de absorção existe um permutador de calor para arrefecer a solução absorvente e para evitar o seu sobreaquecimento. Tipicamente, a temperatura no interior da coluna de absorção situa-se entre os 40 e os 65°C, dependendo do tipo de solução absorvente (Abu-Zahra et al. 2013). Usualmente, a pressão de operação nas colunas de absorção química é a pressão atmosférica (Lee et al. 2013; Maroto-Valer et al. 2010; Yu et al. 2012). Algumas soluções absorventes não são específicas unicamente para a captação de  $\text{CO}_2$  e podem também absorver outros gases ácidos que existam na mistura gasosa, nomeadamente  $\text{H}_2\text{S}$ . Depois de

percorrer toda a coluna de absorção, a solução absorvente contendo CO<sub>2</sub> absorvido é bombeada para a coluna de regeneração.

2. **A regeneração do absorvente** e a recuperação do CO<sub>2</sub> decorre numa coluna projetada de forma semelhante à coluna de absorção, quer em materiais de construção, quer na forma de empacotamento, no entanto, como os caudais a tratar são muito menores, o volume da coluna de regeneração é apenas uma fração do volume da coluna de absorção correspondente.

A regeneração das aminas envolve aquecimento para quebrar as ligações químicas entre o CO<sub>2</sub> e a amina e reverter a reação química e o processo de absorção. Em diversos sistemas o aquecimento é feito, indiretamente, por permutadores de calor que aquecem a base da coluna. A temperatura de regeneração depende do tipo de amina(s) utilizada(s) na solução e, normalmente, situa-se entre os 90 e os 140°C, frequentemente a 120°C, promovendo a vaporização de parte da água da solução absorvente que toma movimento ascendente em contracorrente com a solução de amina. As moléculas de CO<sub>2</sub> dissociadas das moléculas de amina são também transferidas para a fase gasosa da coluna, nesse movimento ascendente, arrastando consigo vapor de água que é separado do CO<sub>2</sub> por condensação. Dos processos de absorção com aminas obtém-se um produto final com elevada pureza, quase sempre superior a 99 % (massa) de CO<sub>2</sub> (Lee et al. 2013; Maroto-Valer et al. 2010; Yu et al. 2012).

Depois de passar na coluna de regeneração, a solução absorvente livre de CO<sub>2</sub> é de novo bombeada para a coluna de absorção, após reposição da concentração de amina e reajuste da temperatura da solução, para repetição de um novo ciclo de absorção /regeneração. A corrente gasosa de CO<sub>2</sub> originada pela regeneração do absorvente é lavada, arrefecida e enviada para a unidade de acondicionamento, onde o tratamento a dar depende do destino final do CO<sub>2</sub> e, normalmente, envolve desidratação e compressão até ao estado líquido ou supercrítico.

A dimensão das colunas de absorção e de regeneração é muito variável e depende do caudal de gás a tratar, podendo atingir várias dezenas de metros de altura (60 m). Por razões de economia de custos de instalação, muitas vezes estas colunas têm forma

---

paralelepípedica em vez de cilíndrica (como acontece nas colunas de menor dimensão) e são muitas vezes construídas em cimento, ou revestidas com cimento, em vez de materiais metálicos, para serem resistentes à corrosão.

Devido à necessidade de fornecer energia para dissociação da ligação química CO<sub>2</sub> - amina, é expectável que os custos de operação para regeneração dos absorventes em sistemas de absorção com reação química sejam mais elevados do que os custos de recuperação de absorvente em processos de absorção física, uma vez que as temperaturas de operação dos processos com reação química são mais elevadas, sobretudo no processo de regeneração do absorvente que exige energia suficiente para a quebra de ligações químicas.

Num sistema de captação por absorção com aminas, a etapa de regeneração do absorvente é usualmente feita por aquecimento indireto com vapor de água, um recurso facilmente disponível numa central termoelétrica (mas não necessariamente noutras indústrias) para quebrar as ligações químicas com o CO<sub>2</sub>. Posteriormente é feito o arrefecimento para dar início a um novo ciclo de utilização e regeneração do absorvente (Scherffius et al. 2013). Esta etapa constitui uma das componentes processuais com maior consumo energético.

Atualmente existem diversas opções comerciais com soluções tecnológicas de absorção com aminas e que estão referidas no Quadro 16.

Quadro 16. - Sistemas de separação por absorção química com aminas para a captação de CO<sub>2</sub>

(Aboudheir e Elmoudir 2013; Abu-Zahra et al. 2013; Chapel et al. 1999; Cowan et al. 2011; Idem et al. 2009; Jeff 2011; Kadono et al. 2013; Kamijo et al. 2013; Manzolini et al. 2015; Maroto-Valer et al. 2010; Moser et al. 2013; Rackley 2010; Shaw 2009; Shell U.K. Limited 2014; Tatsumi et al. 2011; Wagensveld 2013)

Absorvente	Marca comercial	Empresa (s)	Características e aplicações
<b>MEA</b> Monoetanolamina $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ Alcanolamina <b>Amina Primária</b>	<b>Fluor's Econamine FG<sup>SM</sup></b> <b>Fluor's Econamine FG Plus<sup>SM</sup></b> > 30 % MEA (massa) Até 320 ton CO <sub>2</sub> /dia	<b>Fluor</b> ( <a href="http://www.fluor.com">www.fluor.com</a> ) <a href="http://www.fluor.com/econamine/Pages/projectsites.aspx">www.fluor.com/econamine/Pages/projectsites.aspx</a> (ex Dow Chemical e Union Carbide)	Separação N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> em gases de queima de qualquer combustível Separação CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> no processamento de gás natural Energia de regeneração do absorvente: <b>3,6 - 3,8 MJ/kg CO<sub>2</sub></b> Adequado para concentrações reduzidas de <b>CO<sub>2</sub> &gt;3 % (vol.)</b> e com pressão parcial reduzida. Pureza do CO <sub>2</sub> : 99,8 %. Tolerante a concentrações de <b>O<sub>2</sub> &lt; 20 % (vol)</b> e de <b>SO<sub>2</sub> &lt; 100 ppm</b> e a temperaturas do gás de queima até <b>50°C</b> . Condições de operação: pressão ambiente ou intermédia e 40°C
	<b>ABB Lummus (Kerr McGee)</b> 15 a 20 % MEA (massa) Até 800 ton CO <sub>2</sub> /dia	<b>CB&amp;I</b> ( <a href="http://www.cbi.com">www.cbi.com</a> )	
<b>KS-1<sup>TM</sup>, KS-2<sup>TM</sup>, KS-3<sup>TM</sup></b> (soluções aquosas de <b>aminas com impedimento estereoquímico</b> de composição não conhecida)	<b>KM CDR Process<sup>®</sup></b> (Kansai Mitsubishi Carbon Dioxide Recovery Process) Até 6000 ton CO <sub>2</sub> /dia	Mitsubishi Heavy Industries, Ltd <b>MHI</b> ( <a href="http://www.mhi-global.com">www.mhi-global.com</a> ) Kansai Electric Power Co. (KEPCO)	Separação N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> em gases de queima de qualquer combustível Separação H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> em processos de reformação de metano Adequado para concentrações reduzidas de <b>CO<sub>2</sub> &gt;8 % (vol.)</b> e com pressão parcial reduzida. Energia de regeneração do absorvente: <b>2,9 MJ/kg CO<sub>2</sub></b> Tolerante a concentrações de <b>SO<sub>2</sub> &lt; 10 ppm</b>
<b>MDEA</b> N-metildietanolamina $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CH}_3$ Alcanolamina <b>Amina Terciária</b>	<b>OASE<sup>®</sup> purple</b> <b>OASE<sup>®</sup> blue</b> <b>BASF LINDE</b> 30 - 50 % MDEA (massa)	<b>Linde</b> ( <a href="http://www.linde-engineering.com">www.linde-engineering.com</a> )	Energia de regeneração do absorvente: <b>2,8 MJ/kg CO<sub>2</sub></b> . Consumo de absorvente cerca de <b>0,3 g/kg CO<sub>2</sub></b> . <b>Remoção prévia do enxofre por lavagem com solução de NaOH</b> . Colunas de absorção com 40 m de altura Operação a pressão moderada
<b>DC101</b> <b>aminas terciárias com PZ</b> composição não conhecida, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (NH) <sub>2</sub> Piperazina, diamina cíclica, ativadora da capacidade de absorção de MEA, MDEA e AMP	<b>Cansolv<sup>®</sup></b> Caudais de 11×10 <sup>3</sup> - 685×10 <sup>3</sup> Nm <sup>3</sup> /h de gás de queima Até 350 ton CO <sub>2</sub> /dia	<b>Cansolv Technologies Inc.</b> ( <a href="http://www.cansolv.com">www.cansolv.com</a> ) <b>Shell Global Solutions International BV.</b> ( <a href="http://www.shell.com/gasprocessing">www.shell.com/gasprocessing</a> )	Separação N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> em gases de queima de qualquer combustível Separação CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> no processamento de gás natural Adequado para concentrações reduzidas de <b>CO<sub>2</sub> de 3,5 - 25 %</b> Tolerante a concentrações de O <sub>2</sub> moderadas. Redução concomitante de partículas, de NO <sub>x</sub> e de SO <sub>x</sub> . Energia de regeneração do absorvente: <b>2,5 MJ/kg CO<sub>2</sub></b>
<b>MDEA + PZ</b>	<b>ADIP<sup>®</sup>- X</b>	<b>Shell Global Solutions International BV.</b> ( <a href="http://www.shell.com/gasprocessing">www.shell.com/gasprocessing</a> )	Separação conjunta de <b>H<sub>2</sub>S, COS e de CO<sub>2</sub></b> de processamento de gás natural, refinarias, liquefação de petróleo (LPG) e de gás natural (NGL) Adequado apenas para concentrações elevadas de CO <sub>2</sub> Operação a temperaturas de 35 °C - 40 °C e pressões > 0,1 MPa

---

<p><b>HTC RS-1210</b> Solução de aminas (provavelmente MDEA + PZ) e outras substâncias, composição não conhecida</p>	<p><b>HTC Pureenergy CCS™</b> captação &gt; 3000 ton CO<sub>2</sub>/dia</p>	<p><b>HTC CO<sub>2</sub> Systems</b> (<a href="http://www.htcco2systems.com">www.htcco2systems.com</a>) Subsidiária de HTC Pureenergy Inc.</p>	<p>Sistema modular pré-fabricado que pode ser adaptado a qualquer instalação após-combustão para reconversão. Eficiência 85 % - 90 % captação. Absorção: a 60°C em coluna empacotada e regeneração térmica a 120°C</p>
--	---	--	--

---

As diferenças entre os vários processos tecnológicos por absorção química desenvolvidos e comercializados por diversas empresas, representados no Quadro 16, focam-se nas características físico-químicas da solução absorvente utilizada. Todos os processos do Quadro 16 têm a mesma metodologia processual: arrefecimento do gás de queima, contacto com o absorvente e captação do CO<sub>2</sub>, regeneração do absorvente, acondicionamento do CO<sub>2</sub> para transporte. As especificações operacionais em cada uma destas etapas são, evidentemente função das características químicas da solução absorvente, concretamente, a volatilidade da solução de aminas, que afeta diretamente a temperatura de operação nas colunas, a estequiometria da reação, que influencia a dimensão das colunas, entre outros parâmetros relacionados com a hidrodinâmica, a transferência de massa entre fases e a transferência de calor (Razi et al. 2013).

De entre as aminas atualmente comercializadas, MEA é o absorvente mais barato e acessível e o mais usado em aplicações comerciais. No entanto, as soluções aquosas de MEA apresentam problemas de corrosão das instalações e a entalpia de reação com o CO<sub>2</sub> (e conseqüente energia de regeneração do absorvente) é mais elevada comparativamente às aminas estereoquimicamente bloqueadas ou às aminas terciárias. Por outro lado, o absorvente MEA é mais tolerante à presença de SO<sub>2</sub> na mistura a captar, apresenta volatilidade e toxicidade razoáveis face às aminas cíclicas, AMP por exemplo. As aminas cíclicas, especialmente AMP e PZ têm sido alvo de interesse por terem capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> (muitas vezes designada como capacidade de carga – *load capacity*) mais elevada (30 % a 40 % superior) que outras categorias de aminas (Adeosun et al. 2013).

As características físico-químicas de diferentes absorventes refletem-se em variações do consumo energético necessário para a absorção (correspondentes a diferentes entalpias de absorção) e, sobretudo, representam variações do consumo energético necessário para a regeneração do absorvente, que poderá ser significativo, principalmente, à escala industrial. Os custos energéticos de operação dos sistemas de separação com absorventes são os responsáveis por determinadas tecnologias para captação por absorção química serem bastante dispendiosas à escala de

---

processamento necessário para a captação de CO<sub>2</sub> do enorme volume de gás de queima de uma central termoelétrica.

Outro custo associado relevante é o custo do absorvente enquanto matéria-prima pois, tem que ser continuamente reposto devido ao seu consumo parcial durante a operação. Raramente a regeneração do absorvente será 100 % eficaz e, por conseguinte, é necessário repor o absorvente para manter o nível de concentração da solução. Adicionalmente, algumas reações paralelas com substâncias constituintes da mistura gasosa com o CO<sub>2</sub> a separar podem também contribuir para o consumo de absorvente.

Os processos de absorção com aminas aplicados à captação de CO<sub>2</sub> de gases de queima de combustão convencional requerem especificações de SO<sub>2</sub> < 40 mg/Nm<sup>3</sup>, de NO<sub>2</sub> < 50 mg/Nm<sup>3</sup> e de O<sub>2</sub> < 6 %, dado que as aminas reagem com NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> dando origem a sais que não são regeneráveis por aquecimento da solução absorvente e, conseqüentemente à perda da capacidade de absorção (Joint Research Centre et al. 2013). Esta limitação implica que a corrente de gases de queima seja, previamente, submetida a tratamento de desnitrificação e de dessulfuração. Na União Europeia e para cumprimento da Diretiva 2008/50/CE (Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia 2008) transposta pelo Decreto-Lei 102/2010 (Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território 2010) processos de desnitrificação e de dessulfuração, aplicados so gases de queima, já são obrigatórios.

As aminas têm demonstrado elevados níveis de eficiência na separação de CO<sub>2</sub> sobretudo nas circunstâncias em que a concentração e pressão parcial do CO<sub>2</sub> na mistura gasosa são reduzidas. De facto, até ao momento, estes sistemas são os que garantem maior capacidade de absorção e eficiência para a captação de CO<sub>2</sub> na perspetiva da CCUS. Por esta razão a absorção com reação química, concretamente usando MEA, é considerada a tecnologia de referência para comparação de outros processos ou de melhorias processuais em sistemas já existentes (*benchmarking*). Contudo, estes sistemas de absorção com aminas estão longe de serem isentos de problemas operacionais a dois níveis importantes: custos operacionais e impacto

---

ambiental. A larga experiência de utilização industrial de sistemas de absorção com aminas identifica como problemas mais significativos (Svendsen et al. 2011):

- Capacidade de carga limitada correspondendo no máximo à estequiometria de reação 1:1 molar (CO<sub>2</sub>:amina);
- Volatilidade considerável dos absorventes resultando em perdas de amina por evaporação durante o processo, o que aumenta o consumo de absorvente por unidade de CO<sub>2</sub> captado;
- Degradação das aminas através de reações paralelas ao processo de absorção de CO<sub>2</sub> resultando em substâncias, por vezes, tóxicas e cujo risco de emissão para a atmosfera poderá não ser desprezável;
- Problemas de corrosão nas instalações originados também por produtos secundários ou de degradação das aminas;
- Incorporação de vapor de água na corrente de CO<sub>2</sub> purificada na coluna de dessorção durante o processo de regeneração do absorvente;
- Entalpia de absorção do CO<sub>2</sub> elevada o que representa um consumo elevado de energia para regeneração do absorvente e libertação do CO<sub>2</sub> captado, tornando os custos operacionais destes processos significativos.

Os trabalhos de investigação sobre os efeitos toxicológicos das emissões de aminas resultantes dos processos de absorção têm sido da maior relevância na compreensão do ciclo de vida das aminas e dos seus produtos de degradação na atmosfera, especialmente das nitroaminas e das nitrosaminas que são carcinogénicas (da Silva et al. 2013; Gjernes et al. 2013; Gouedard et al. 2012; Silva et al. 2013). Para o efeito foi necessário desenvolver e melhorar métodos de amostragem, de medição e de doseamento de compostos e, sobretudo, de diminuição das emissões das aminas em instalações de absorção. A dúvida sobre a potencial toxicidade do nível de emissões de aminas oriundas de diversos sistemas de absorção pode comprometer o desenvolvimento tecnológico destes métodos de separação e, ainda, sustentar, sobre estes métodos, suspeitas que sejam extensíveis a outras tecnologias, aumentando a resistência da opinião pública às tecnologias CCUS. As aminas primárias, tal como a MEA, não têm tendência para formar nitrosaminas estáveis mas, outros compostos resultantes da reação com as aminas secundárias e terciárias são estáveis. Por outro

---

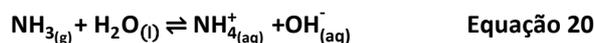
lado, as nitroaminas formam-se por reações secundárias de aminas primárias, secundárias e terciárias. Diversos trabalhos de investigação sobre variadas formulações de absorventes baseados em aminas têm sido publicados e, nesta área, contabilizam-se já mais de 500 patentes registadas. Os principais enfoques da investigação incidem quer sobre a diminuição da energia associada ao ciclo processual da absorção e melhoramento da eficiência do processo (Kadono et al. 2013; Sanchez Fernandez et al. 2014; Tatsumi et al. 2011), quer sobre o impacto ambiental dos processos de absorção com aminas (da Silva et al. 2013; Fujita et al. 2013; Gouedard et al. 2012; Puxty et al. 2014; Silva et al. 2013).

Apesar das preocupações com a formação de compostos secundários com aminas, é consensual considerar que os processos de absorção com aminas constituem uma tecnologia com risco tecnológico moderado ou tolerável e a investigação prossegue no sentido de ultrapassar as dificuldades mencionadas e de procurar alternativas que providenciem a mesma eficiência de separação sem acarretar os problemas ambientais mencionados.

Enquanto que a melhoria da eficiência de um processo de captação por absorção com aminas poderá ser conseguida através do afinamento da seletividade do absorvente utilizado, a diminuição do consumo energético total associado ao processo de captação envolve, não apenas a escolha do absorvente (ao qual se associa a parcela energética da regeneração diretamente dependente da entalpia de absorção) mas, envolve também as componentes energéticas associadas à energia para a compressão do CO<sub>2</sub>, à energia para produzir vapor para a coluna de regeneração e à forma de integração da unidade de captação no restante processo industrial e o eventual reaproveitamento energético que poderá resultar desta integração. Estas parcelas energéticas são habitualmente comuns a outros métodos de separação de CO<sub>2</sub>, não sendo exclusivas do processo de separação por absorção com aminas.

### 9.2.2. Amoníaco

O amoníaco (NH<sub>3</sub>) é um gás de carácter alcalino e bastante solúvel em água, conforme Equação 20:



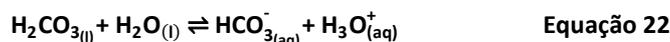
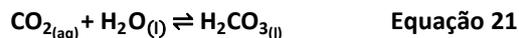
A molécula do amoníaco tem semelhanças com as moléculas das aminas primárias onde a diferença reside no facto de, numa amina primária (NH<sub>2</sub>R'), um dos átomos de hidrogénio se encontrar substituído por um grupo orgânico normalmente alifático. O amoníaco é uma substância barata e muito comum. Na segunda metade do século passado as soluções aquosas de amoníaco foram muito usadas para a dessulfuração de gases de queima uma vez que o amoníaco reage com o H<sub>2</sub>S para produzir sulfito de amónia (NH<sub>4</sub>HS e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S) que são compostos usados em fertilizantes (Kohl e Nielsen 1997). As soluções de amoníaco não são absorventes seletivos e podem captar simultaneamente dióxido de carbono, sulfureto de hidrogénio, sulfureto de carbonilo e cianeto de hidrogénio o que se torna bastante apelativo para a redução geral de emissões gasosas, incluindo poluentes.

O processo de absorção com amoníaco pode funcionar em duas modalidades dependendo da temperatura a que opera a coluna de absorção: um sistema refrigerado, operando a temperaturas inferiores a 10°C, ou um sistema funcionando a temperaturas um pouco acima da ambiente (entre 25°C e 50°C).

O sistema refrigerado tem a vantagem de limitar as emissões de amoníaco no sistema de absorção e de reduzir o volume de gás a tratar. No processo refrigerado o CO<sub>2</sub> reage com o amoníaco para produzir carbonato de amónia sob a forma de precipitado enquanto que no processo à temperatura ambiente não há precipitação e o principal produto obtido é hidrogenocarbonato de amónia, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> (Park et al. 2010; Zhang e Guo 2013).

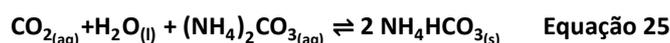
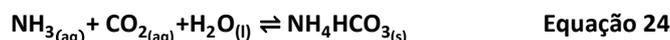
Embora, como se mostra na Equação 20, o amoníaco seja um gás alcalino, por outro lado, o CO<sub>2</sub> é um gás ácido que também se solubiliza em água, originando

hidrogenocarbonato (ou bicarbonato) que é uma espécie anfotérica e com capacidade de estabilizar o pH da solução por ação “tampão”, traduzida pelas equações 21 e 22:



De novo, e como todos os sistemas de absorção cíclicos que operam em dois estágios, o esquema processual simplificado da captação com soluções aquosas de amoníaco é o que está representado na Figura 11. Na 1ª etapa – de absorção, o gás de queima é arrefecido até à temperatura ambiente ou, no caso dos processos refrigerados, a temperaturas inferiores a 10°C. Deste modo, algum vapor de água existente no gás de queima condensa e o volume de gás a tratar contrai, contribuindo para que a dimensão da coluna de absorção seja menor. O gás de queima é admitido pela base da coluna de absorção e contacta com a solução de absorção em contracorrente.

O CO<sub>2</sub> absorvido por uma solução aquosa de amoníaco reage produzindo hidrogenocarbonato de amónia e carbonato de amónia, através de reações que se representaram nas seguintes equações:



Paralelamente às reações principais pode também ocorrer a formação de carbamato de amónio:



À temperatura ambiente ou de refrigeração, o hidrogenocarbonato de amónia precipita, conforme representado nas Equações 24 e 25, de forma que à saída da coluna de absorção o absorvente rico em CO<sub>2</sub> é uma lama constituída por sólidos e pela solução aquosa de amoníaco.

O gás de queima tratado (já sem o CO<sub>2</sub>) é lavado e processado para remover resíduos de amoníaco e a lama contendo o CO<sub>2</sub> enviada para a coluna de regeneração onde, por

ação térmica e /ou de pressurização, o CO<sub>2</sub> é libertado e a solução absorvente recuperada.

Os processos de absorção com amoníaco orientados para a captação de CO<sub>2</sub> em gases de queima de termoelétricas têm vindo a ser desenvolvidos, em paralelo, mas de forma individual, pela empresa Alstom (Darde et al. 2010) no caso do processo refrigerado, e no caso do processo à temperatura ambiente pelos consórcios NETL/Powerspan (McLarnon e Duncan 2009), CSIRO /Delta Electricity (Yu et al. 2013) e também pelo KIER - *Korea Institute of Energy Research* (Yi e Kim 2008).

**Quadro 17. - Sistemas de captação de CO<sub>2</sub> por absorção com reação química com amoníaco (Darde et al. 2010; Park et al. 2010; Yu et al. 2013; Zhang e Guo 2013)**

<b>Empresa &amp; Processo</b>	<b>Características</b>
Alstom Power <a href="http://www.alstom.com">www.alstom.com</a> <b>CAP Chilled Ammonia Process</b>	Absorvente: solução aquosa de NH <sub>3</sub> 26 a 28 % (massa) Absorção a temperatura de refrigeração: 0-10°C Regeneração do absorvente por variação térmica e pressurização. Condições na coluna de regeneração: Temperatura: 100-150°C; pressão: 30 a 136 bar Eficiência: 90 % para captação de CO <sub>2</sub> de gases de queima
NETL /Powerspan Corp. <a href="http://powerspan.com">powerspan.com</a> <b>ECO<sub>2</sub><sup>®</sup> Process</b> Electrolit catalyst Oxidation	Remoção de SO <sub>2</sub> e de CO <sub>2</sub> em 2 estágios sequenciais usando 2 absorventes: sulfato de amónia e amoníaco em solução aquosa. Absorção à temperatura ambiente: 25-40°C Regeneração do absorvente por variação térmica, pressão atmosférica. Eficiência: 90 % para captação misturas com 12 % de CO <sub>2</sub> (gás de queima).
CSIRO /Delta Electricity <a href="http://www.csiro.au">www.csiro.au</a>	Absorvente: solução aquosa de NH <sub>3</sub> 3 mol/L, contendo aditivos: 0,3M de aminoácidos Temperatura de absorção: 15°C Sistema de absorção composto por 2 colunas de absorção colocadas em série com um permutador de calor intermédio: o gás de queima é introduzido na base da 1ª coluna e a solução absorvente pelo topo da 2ª coluna Regeneração do absorvente por variação térmica
KIER Korea Institute of Energy Research <a href="http://www.kier.ke.kr">www.kier.ke.kr</a>	Absorvente: solução aquosa de NH <sub>3</sub> 12 % (massa) Absorção a temperatura de refrigeração: 8°C num sistema semi-contínuo com permutadores de calor e sistemas de lavagem de gases intermédios Regeneração do absorvente por variação térmica a 85°C e à pressão atmosférica Eficiência: 95 % para captação de CO <sub>2</sub> de gases de queima com 10 a 14 % CO <sub>2</sub>

Todos os processos do Quadro 17 se baseiam no mesmo conceito de captação de CO<sub>2</sub> por reação com amoníaco em solução aquosa, embora, sejam distintos na composição da solução absorvente, nas temperaturas e na pressão de operação e, sobretudo na configuração da instalação processual. Dos sistemas expostos no quadro anterior apenas os processos *CAP Chilled Ammonia Process* e *Powerspan ECO<sub>2</sub><sup>®</sup> Process* são

comercializados. Os sistemas australiano (CSIRO) e coreano (KIER) estão ainda em fase de demonstração TRL 7 /TRL 8.

A literatura referencia dados que demonstram que as soluções de amoníaco têm melhor capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> do que as soluções de aminas, no entanto, como o amoníaco é um gás tóxico e prejudicial ao ambiente, os riscos de emissões gasosas de amoníaco para a atmosfera são consideráveis e levaram à substituição dos sistemas de absorção com amoníaco por outros considerados com menor impacto ambiental.

### 9.2.3. Carbonato de potássio ou de sódio

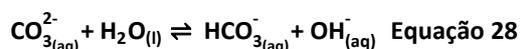
A utilização de carbonato (de potássio ou de sódio) como absorvente tem a vantagem de apresentar baixa volatilidade e baixa toxicidade, comparativamente aos processos que utilizam soluções de aminas como absorventes.

Os sais de carbonato (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) são compostos iónicos de carácter alcalino bastante solúveis em água à temperatura de operação do processo (Smith et al. 2014).

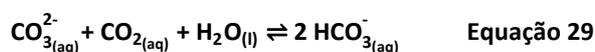
A dissociação do carbonato de potássio em meio aquoso traduz-se pela Equação 27:



O ião carbonato hidrolisa a água, conforme a reação expressa pela Equação 28:



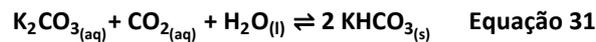
Por outro lado, o CO<sub>2</sub> é um gás ácido que também hidrolisa a água, originando hidrogenocarbonato (ou bicarbonato). Na coluna de absorção quando a corrente gasosa contendo CO<sub>2</sub> é posta em contacto com a solução absorvente de carbonato, ocorrem reações de ácido-base entre as diferentes espécies químicas em solução transformando CO<sub>2</sub> em hidrogenocarbonato:



O hidrogenocarbonato acaba por precipitar com o potássio (ou com o sódio) formando hidrogenocarbonato de potássio ( $\text{KHCO}_3$ ) ou de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), expressa na Equação 30:



A precipitação de sais de hidrogenocarbonato contribui para fomentar as reações anteriores no sentido direto, ou seja, para incrementar a absorção de  $\text{CO}_2$  (Barzagli et al. 2013). A equação global que representa o processo traduz-se na Equação 31:



Estes processos desenrolam-se de forma cíclica e em duas etapas: uma de absorção do  $\text{CO}_2$  seguida de outra etapa de regeneração do absorvente e correspondente libertação do  $\text{CO}_2$  absorvido e, de modo geral, uma instalação de absorção com soluções carbonatadas pode também ser representada pelo esquema processual genérico da anterior Figura 11.

De forma semelhante aos processos de absorção com aminas, a solução absorvente de carbonato (de potássio ou de sódio) é termicamente regenerada numa coluna de desabsorção onde, por elevação da temperatura se liberta o  $\text{CO}_2$  e o hidrogenocarbonato se converte de novo em carbonato (através da reação inversa representada pela Equação 29). A vantagem dos processos de absorção com carbonato reside na energia de regeneração do absorvente que é substancialmente inferior à energia de regeneração necessária para as aminas (Kothandaraman 2010; Oexmann e Kather 2010).

No Quadro 18 listam-se vários processos comerciais e em vias de comercialização (como é o caso do sistema UNO MK 3) que utilizam soluções de carbonato de sódio ou de potássio como absorventes.

**Quadro 18. - Sistemas de captação de CO<sub>2</sub> por absorção com reação química usando soluções de carbonato de potássio ou de sódio (Anderson et al. 2014; Cowan et al. 2011; Elrod 2014; Milidovich e Zbacnik 2013; Shulik et al. 1996; Tomasi 2010)**

Designação do processo	Empresa	Características
<b>Benfield™</b>	UOP (Universal Oil Products) Honeywell <a href="http://www.uop.com">www.uop.com</a>	30 % (massa) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Benfield ACT-1™ Activator (etanolamina e DEA) Operação a temperaturas entre 70°C e 120°C e pressões entre 2,2 e 7 MPa
<b>Giammarco-Vetrocoke</b>	Giammarco-Vetrocoke <a href="http://www.giammarco-vetrocoke.com">www.giammarco-vetrocoke.com</a>	30 % (massa) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Ativadores: glicina, As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e etanolaminas. Temperaturas de operação: 60°C a 116°C e pressões entre 0,1 e 7,6 MPa
<b>CATACARB®</b>	Eickmeyer & Associates catacarb.com Usado também pela empresa SARGAS AS	Solução de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Ativadores: aminas, borato e compostos de níquel Regeneração por variação térmica e de pressão Pressão de operação 7 MPa e P <sub>CO2</sub> > 2,10 MPa
<b>Flexsorb® HP Process</b>	Exxon Research & Engineering Company <a href="http://www.exxonmobil.com">www.exxonmobil.com</a>	Solução de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Ativador: amina com bloqueio estereoquímico
<b>UNOMK3</b>	Cooperative Research Centre for Greenhouse Gases CO2CRC <a href="http://www.co2crc.com.au/research/uno_mk3_process.html">www.co2crc.com.au/research/uno_mk3_process.html</a>	30 % (massa) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Temperatura > 120°C Testado em gases de queima (pressão atmosférica)

Um dos primeiros processos de separação de gases ácidos (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, COS) do gás natural, desenvolvido em meados do séc. XX, nos Estados Unidos pelo *U. S. Bureau of Mines*, foi o processo de Benfield™ que se baseia na absorção com uma solução aquosa de carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) em colunas de absorção que operam em condições de pressão e temperatura moderadas, tipicamente entre 15 a 50 bar e entre 50°C a 120°C (Stolaroff 2013).

O processo Benfield™ encontra-se em aplicações comerciais em unidades de processamento e liquefação de gás natural, refinação de petróleo, tratamento do gás de síntese proveniente da gasificação ou reformação de metano para produção de hidrogénio e produção de amónia, contabilizando-se mais de 700 instalações ao nível mundial.

Os processos de absorção com aminas surgiram posteriormente aos processos que utilizam carbonatos e substituíram algumas das aplicações industriais referidas uma vez que a velocidade de absorção com aminas é muito superior à velocidade de absorção do CO<sub>2</sub> com as soluções de carbonato, transcritas nas equações anteriores. No entanto, atualmente, a tendência é contrária, e os processos Benfield tomam de

---

novo terreno em resultado dos dados já acumulados relativamente à toxicidade e ao impacto ambiental de algumas formulações de absorventes com aminas (sobretudo nos processos com tecnologias mais antigas). O carbonato (de potássio ou de sódio) é um absorvente barato e facilmente acessível. O impacto ambiental da sua utilização (sobretudo no que respeita à toxicidade) é inferior, quer ao dos absorventes que atuam apenas fisicamente, quer de outros absorventes por absorção química, como é o caso das aminas ou da amónia.

Comparativamente à velocidade de absorção com aminas, a velocidade de absorção do CO<sub>2</sub> com as soluções de carbonato, transcritas nas equações anteriores, é bastante inferior, e assim, têm vindo a ser introduzidas várias modificações ao processo original Benfield com o objetivo de melhorar a eficiência de absorção recorrendo a substâncias ativadoras da reação, ou seja, a catalisadores. Os ativadores mais comuns são as aminas tal como a DEA (dietilamina) ou então a glicina (ácido amino acético) e nalgumas situações utiliza-se mais do que uma substância. As soluções de hidrogenocarbonato são corrosivas e, em consequência, estes processos incluem também inibidores de corrosão tal como o pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) na formulação da solução absorvente.

O processo Benfield™ original está licenciado pela empresa UOP mas modificações deste processo são comercializadas por diversas empresas. As diferentes soluções comercializadas diferem nas condições de operação, no desenho da instalação (sobretudo ao nível do empacotamento e operação das colunas de absorção e regeneração) e no tipo de substâncias usadas quer como ativadores quer como inibidores de corrosão.

O processo UNO MK 3 desenvolvido pela Universidade de Melbourne está ainda em fase de demonstração industrial (TRL 8) e, comparativamente aos restantes processos do Quadro 18 tem a particularidade de fazer precipitar, não apenas o CO<sub>2</sub> sob a forma de KHCO<sub>3</sub>, mas também os óxidos de enxofre SO<sub>x</sub> sob a forma de sulfato (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e os óxidos de azoto NO<sub>x</sub> sob a forma de nitrato (KNO<sub>3</sub>) que são subprodutos do processo de absorção e que têm valor comercial para a indústria de fertilizantes (Anderson et al. 2013).

---

Os processos de absorção com carbonatos requerem que a pressão parcial do CO<sub>2</sub> na mistura gasosa a separar seja elevada a moderada para que seja possível alcançar eficiências de absorção comparáveis às dos processo com aminas. No entanto, o processo UNO MK3 tem sido testado para a captação de CO<sub>2</sub> de gases de queima de centrais termoelétricas a carvão e a gás natural e demonstrado bom desempenho sendo, por isso, muito promissor para este tipo de aplicações, sobretudo se a integração energética do processo de captação estiver associada ao processo industrial (Lambert et al. 2013). A instalação e modo operacional do processo UNO MK3 é ligeiramente diferente dos processos congéneres dado que, por via da existência de uma fase sólida, a coluna de absorção está associada a um hidrociclone e é projetada para garantir que a área interfacial (onde ocorre a transferência de massa gás-líquido) seja suficientemente grande, que não ocorram acumulações de precipitado e que a perda de carga na coluna seja reduzida.

A empresa norueguesa Sargas AS associou o processo de separação Catacarb com um sistema de combustão de carvão ou de gás natural que funciona com caldeiras pressurizadas fazendo com que os gases de queima resultantes estejam, não à pressão atmosférica como é habitual, mas sob pressão. Este sistema está a ser implementado numa nova central termoelétrica a gás natural em ciclo combinado no Texas (Quadro 10).

#### **9.2.4. Outras soluções tecnológicas para captação de CO<sub>2</sub> por absorção**

##### **9.2.4.1. Sais de aminoácidos: Siemens PostCap**

Recorrendo a soluções aquosas de sais de aminoácidos, num processo comercialmente disponível e designado por Siemens PostCap™, a empresa Siemens AG tem vindo a desenvolver soluções direcionadas para a captação de CO<sub>2</sub> em centrais termoelétricas a carvão e a gás natural em ciclo combinado (IEAGHG e Parsons Brinckerhoff 2012). Os sais de aminoácidos são substâncias derivadas de aminas mas, ao contrário das aminas, têm volatilidade muito reduzida e são pouco sensíveis à presença de oxigénio o que se reflete no enorme benefício de redução de produtos de degradação e de emissões de substâncias daí resultantes (Schneider e Schramm 2011). O sistema PostCap™ é um método de captação de CO<sub>2</sub> por absorção com reação química que funciona segundo o esquema operativo representado na Figura 11. As colunas de absorção possuem enchimento e operam a cerca de 40°C a 45°C. Para além do CO<sub>2</sub>, também os óxidos de enxofre e de azoto são absorvidos permitindo a recuperação de subprodutos aplicáveis como fertilizantes (nitratos e sulfatos). A recuperação da solução absorvente de sais de aminoácidos é feita, também em colunas empacotadas, por regeneração térmica a temperaturas de 90°C a 105°C seguida da correção da solução de forma a manter a homogeneidade das suas características. O fabricante declara que este sistema tem taxas de absorção elevadas, obtendo-se um produto final com pureza superior a 99 % CO<sub>2</sub>, eficiência de captação superior a 90 % e que a energia associada à regeneração do absorvente é de cerca de 2,7kJ /kgCO<sub>2</sub>, ou seja cerca de 20 % menos do que com a solução de referência de MEA. Adicionalmente, devido à prolongada estabilidade térmica deste absorvente, testado em diversas centrais termoelétricas quer a carvão, quer a gás natural, não existem emissões gasosas nem de absorvente, nem de substâncias de degradação do mesmo.

#### 9.2.4.2 Aker Clean Carbon

Enquanto que muitas empresas dedicam os seus trabalhos de investigação ao desenvolvimento de novas formulações de absorventes para a captação de CO<sub>2</sub>, desde 2005, a empresa norueguesa Aker Clean Carbon tem vindo a estudar formas de melhorar os processos de absorção com reação química com enfoque na otimização dos equipamentos de absorção, concretamente no desenho das colunas de absorção para utilização com aminas incluindo o absorvente de referência - a solução de 30 % de MEA (Knudsen et al. 2013).

As melhorias alcançadas com o sistema da Aker Clean Carbon traduzem-se na diminuição de emissões gasosas de absorvente e na redução da degradação das aminas através da inclusão de sistemas de prevenção da formação de aerossóis e de correção do pH nas colunas de absorção.

Uma outra inovação da Aker Clean Carbon é a existência de uma unidade móvel (MTU) de testes à escala piloto com capacidade de captação de cerca de 0,2 ton CO<sub>2</sub> /hora e que tem sido experimentada em diversas situações industriais, nomeadamente para teste da captação de CO<sub>2</sub> de gases de queima em situação real de operação e de diferentes origens incluindo da indústria cimenteira (Global CCS Institute 2014a; Gorset e Andersson 2013). Esta tecnologia está em fase de pré-comercialização (TRL 7 /TRL 8).

#### 9.2.4.3. CESAR-1

O sistema CESAR-1 resulta dos trabalhos de investigação de um consórcio internacional (holandês, italiano e britânico) que utiliza um absorvente de aminas composto por 23 % (massa) de AMP ou 2-amino-2-metil-1-propanol (CCH<sub>2</sub>OHNH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), uma alcanolamina que é também uma amina estereoquimicamente bloqueada, conjugada com 12 % (massa) de PZ ou piperazina ((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(NH)<sub>2</sub>) uma diamina cíclica, que é utilizada como ativadora da capacidade de absorção de aminas como MEA, MDEA e AMP (Sanchez Fernandez et al. 2014).

Este sistema foi desenvolvido especificamente para aplicação em centrais termoelétricas a carvão e a gás natural sendo adequado para concentrações de  $\text{SO}_2 < 10$  ppmv no gás de queima. O objetivo principal é reduzir o consumo de energia associado à unidade de captação conjugando duas aminas cujas entalpias de regeneração são inferiores ao padrão de referência MEA, especificamente: 3,1 MJ/ kg  $\text{CO}_2$  para AMP e 2,6 MJ/ kg  $\text{CO}_2$  para a PZ. Globalmente, os testes efetuados com este sistema CESAR-1 demonstraram uma diminuição de consumo de energia de 25 % a 27 % comparativamente à utilização de MEA (Sanchez Fernandez et al. 2014).

Para além da formulação de um novo absorvente de aminas, o desenvolvimento do sistema CESAR-1, pretendeu estabelecer um método padronizado para permitir a comparação de sistemas de absorção de  $\text{CO}_2$  com reação química, e a sua integração em centrais termoelétricas, constituindo uma primeira tentativa de elaboração de uma norma europeia para este fim (Manzolini et al. 2015).

#### 9.2.4.4. Statoil 3C - Compact $\text{CO}_2$ Capture

Este sistema de captação resultou do trabalho de investigação da empresa petrolífera norueguesa Statoil que possui larga experiência em CCUS com as unidades de Sleipner e de Snøhvit (recorda-se o Quadro 4). Iniciado em 2007, este projeto de investigação foi cofinanciado pelo programa CLIMIT resultante da cooperação entre a empresa GASSNOVA e o Conselho de Investigação norueguês RCN (RCN – The Research Council of Norway [www.forskningsradet.no](http://www.forskningsradet.no)) e, no momento, encontra-se ainda em fase de testes à escala piloto correspondente ao nível de desenvolvimento tecnológico TRL5. O sistema 3C é um sistema de absorção com aminas que opera a baixa pressão (1,4 bar) e que pode ser aplicado à separação de  $\text{CO}_2$  de gases de queima de combustão convencional (centrais termoelétricas, cimenteiras, refinarias). A mistura gasosa a separar atravessa uma série de canais horizontais que são pulverizados com uma solução absorvente de amina que absorve o  $\text{CO}_2$ . O absorvente é regenerado termicamente, a 52°C, numa coluna de desabsorção. No sistema piloto a dimensão da

---

coluna de regeneração é de 6 m de altura por 2 m de diâmetro. O CO<sub>2</sub> evaporado é lavado e comprimido e o absorvente lavado e reencaminhado de novo para uso.

#### 9.2.4.5. Líquidos iónicos

Os líquidos iónicos são conhecidos desde o início do século XX e consistem em sais orgânicos cujo ponto de fusão é inferior a 100°C e, por isso, encontram-se naturalmente em estado líquido à temperatura ambiente não necessitando de um solvente (Wappel et al. 2010). Normalmente as moléculas dos líquidos iónicos têm dimensão considerável, sendo o catião de natureza orgânica e o anião, de menor dimensão, geralmente inorgânico e, muitas vezes, um halogéneo (frequentemente fluor) ou então um elemento não metálico como o fósforo ou o boro. A investigação na síntese destes compostos conduziu a inúmeras possibilidades de combinação de catiões e de aniões gerando uma enorme variedade de moléculas. Desta flexibilidade de síntese resulta a vantagem de poder configurar moléculas cujas propriedades físico-químicas podem ser ajustadas em termos da solubilidade seletiva de gases, nomeadamente para o CO<sub>2</sub>. Adicionalmente os líquidos iónicos têm pressões de vapor muito reduzidas e elevada resistência à degradação térmica (Chen et al. 2013b). Por estas razões, atualmente, os líquidos iónicos são encarados como sendo absorventes com um enorme potencial na captação de CO<sub>2</sub> na perspetiva CCUS (Pelissoli 2012).

Os trabalhos de investigação nos líquidos iónicos para a captação de CO<sub>2</sub> têm incidido principalmente nas aplicações “após-combustão”, ou seja, para a captação de CO<sub>2</sub> de misturas gasosas em que a pressão parcial e a concentração do CO<sub>2</sub> são reduzidas mas o volume de mistura gasosa a separar é muito elevado (Liu et al. 2013). Contudo, recentemente, a pesquisa em líquidos iónicos para absorção de CO<sub>2</sub> foi também alargada à procura de soluções que possam substituir os tradicionais processos de absorção com absorventes vulgarmente usados nos sistemas pré-combustão, como é o caso dos processos Rectisol® ou Selexol™ (Brennecke et al. 2012).

---

Em todo o caso, as tecnologias de absorção com líquidos iónicos estão ainda numa fase precoce de desenvolvimento, correspondente aos níveis TRL 3 / TRL 4, de teste laboratorial.

## 10. Separação de CO<sub>2</sub> por adsorção

Determinados sólidos, como o carvão ativado, são capazes de atrair moléculas de outras substâncias para se ligarem à superfície desses sólidos num processo que se designa por adsorção. A captação de CO<sub>2</sub> por adsorção é um método baseado na transferência de massa do tipo gás-sólido que possibilita a separação de CO<sub>2</sub> de uma mistura gasosa se o sólido adsorvente for seletivo apenas às moléculas do CO<sub>2</sub>. Um sólido adsorvente deverá ainda ter capacidade de adsorção adequada e compatível com as condições de temperatura e de pressão parcial do CO<sub>2</sub> na mistura gasosa. Por capacidade de adsorção entende-se a quantidade de substância que é possível adsorver por unidade de massa do material adsorvente (expressa em g CO<sub>2</sub> ou mol de CO<sub>2</sub> /g de material adsorvente). A capacidade de adsorção de um sólido depende da sua natureza química e da sua estrutura, normalmente bem organizada, muito porosa, com tamanhos de poros bem definidos de forma a aumentar a área de superfície disponível para a adsorção de uma substância específica.

A ligação entre as moléculas de CO<sub>2</sub> e a superfície de sólidos adsorventes pode ser ligeira ou fraca e dar-se por atrações eletrostáticas resultantes da polarização das substâncias ou, então, por forças intermoleculares do tipo de van der Waals (também designadas por forças dispersivas – repulsivas). No caso em que as ligações entre as moléculas de gás e o sólido adsorvente são fracas e facilmente reversíveis, trata-se de adsorção física. Se a ligação entre as moléculas de CO<sub>2</sub> e o sólido adsorvente se fizer por adsorção química, as forças de atração intermolecular são mais intensas, do tipo ligação covalente, envolvendo a transferência de eletrões (reação química) e a adesão ao sólido realiza-se em monocamada e em locais ativos específicos na superfície do sólido. A adsorção química é um processo muito mais lento do que o de adsorção física e manifesta-se por ter entalpias de adsorção mais elevadas do que as energias de adsorção típicas dos processos de adsorção física:  $\Delta H_{\text{adsorção física}} = -10$  a  $-15$  kcal /mol CO<sub>2</sub>adsorvido (Wilcox 2012). O calor de adsorção é uma medida direta da energia

---

envolvida, ou seja das forças de atração, entre as moléculas de CO<sub>2</sub> adsorvidas e a superfície do sólido adsorvente.

Nos processos de adsorção física a capacidade de adsorção pode ser potenciada pela polarização da superfície do sólido de modo a favorecer as atrações electroestáticas. Na adsorção química, maior capacidade de adsorção e maior seletividade ao CO<sub>2</sub> podem ser conseguidas com a manipulação da composição química do material adsorvente e da complexidade da sua estrutura porosa de forma a aumentar o número de sítios ativos para adsorção. Na presença de uma mistura gasosa de várias substâncias, a adsorção química é um processo muito competitivo dado que a adsorção ocorre em monocamada e assim, a adesão de moléculas de determinada substância em determinado sítio ativo do sólido inviabiliza a adsorção de outras moléculas (Rackley 2010).

Embora na adsorção física possa ocorrer polarização das moléculas não há transferência de eletrões entre adsorvente e adsorvido e o processo de adsorção é rápido, reversível e a adesão ocorre em camadas múltiplas. Um processo de adsorção física pode ser descrito pelo modelo de Langmuir. Contudo, dada a enorme diversidade de materiais adsorventes atualmente existentes, outros modelos poderão revelar-se mais adequados ao ajuste de dados de curvas isotérmicas de determinados adsorventes.

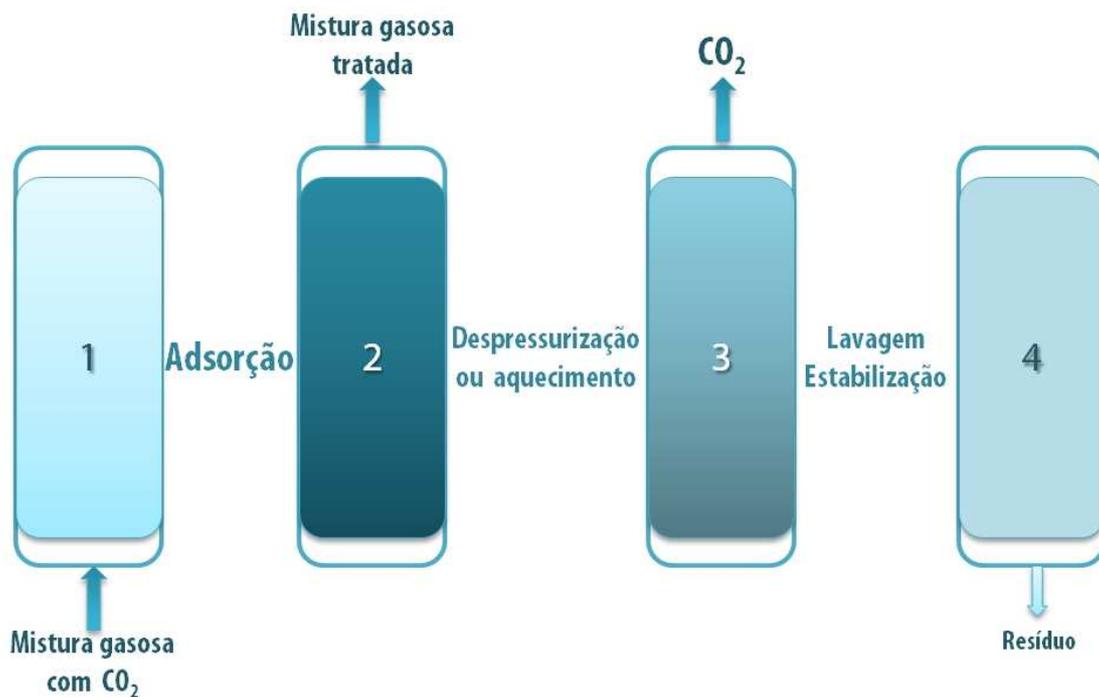
A adsorção é um processo amplamente utilizado na indústria para a separação de gases (principalmente hidrogénio e oxigénio), purificação de produtos petroquímicos, tratamento de água e de ar entre outras aplicações. Os banais filtros de carvão ativado usados para a purificação de água são um exemplo da aplicação da adsorção para retenção de impurezas da água, normalmente óxidos e compostos metálicos. Desde a década de 90 (séc. XX) que o teor de CO<sub>2</sub> no ar das naves espaciais é mantido nos níveis adequados, equivalentes ao da atmosfera terrestre, recorrendo a sistemas de adsorção (Rackley 2010).

Nos processos industriais, os sistemas de adsorção raramente são tão simples quanto os vulgares filtros de carvão ativado para a água nem tão complexos quanto os

sistemas de tratamento do ar das naves espaciais mas, no contexto da captação de CO<sub>2</sub> de origem industrial, o desafio tecnológico é considerável.

No contexto de captação industrial de CO<sub>2</sub> por adsorção, em princípio, não apenas a temperatura e o caudal da mistura gasosa de onde se pretende captar o CO<sub>2</sub> serão elevados, como, tipicamente, existirão outras substâncias que competem com o CO<sub>2</sub> na adsorção, nomeadamente teor considerável em vapor de água. Com o propósito de resolver estes problemas, novos materiais e novas associações de materiais e de estruturas para adsorção de CO<sub>2</sub> de fontes industriais estão permanentemente em estudo e em teste conforme comprova a extensa bibliografia disponível (Størset et al. 2013; Yu et al. 2012; Zhao et al. 2015) e o elevado número de patentes publicadas (Li et al. 2013a). Atualmente, soluções comerciais específicas para a captação de CO<sub>2</sub> de gases de queima por métodos de adsorção encontram-se ainda à escala de demonstração em ambiente real correspondente aos níveis de desenvolvimento tecnológico TRL 6 – TRL 7. As principais empresas que desenvolvem este tipo de tecnologias são Air Products, Linde e UOP, com experiência, já mencionada neste trabalho, noutros sistemas de captação de CO<sub>2</sub>, nomeadamente por absorção.

De forma comparável ao que sucede com os processos de absorção, nos sistemas de adsorção, os materiais adsorventes são empacotados em colunas ou torres de adsorção que operam como reatores de leito fixo. A mistura gasosa contendo o CO<sub>2</sub> a captar percorre o leito fixo e o CO<sub>2</sub> fica retido pelo sólido adsorvente. Industrialmente, os processos de adsorção funcionam em modo semicontínuo ou descontínuo, por partidas ou ciclos (*batch*), e em etapas sequenciais de adsorção e de regeneração do material adsorvente. Para que a captação de CO<sub>2</sub>, de uma dada corrente industrial, possa ser efetuada em contínuo, utilizando colunas de adsorção de leito fixo, operando em modo semicontínuo, é necessário ter um sistema de adsorção composto por várias colunas de adsorção, dispostas em paralelo, e em operação desfasada no tempo para as etapas de adsorção e de regeneração. Tipicamente, os sistemas de adsorção em colunas de leito fixo adotam uma disposição processual composta por um mínimo de 3 mas, frequentemente, entre 5 e 8 colunas de adsorção em paralelo. Um exemplo de disposição processual das colunas de adsorção de leito fixo está demonstrado na Figura 12.



**Figura 12.** – Esquema processual de um sistema de adsorção de CO<sub>2</sub> em leito fixo  
Processo com 4 estágios representados para o mesmo instante de tempo.

A Figura 12 esquematiza um sistema de adsorção com quatro colunas de adsorção de leito fixo em paralelo. Em cada instante de tempo, cada uma das colunas encontra-se numa etapa distinta de um ciclo de adsorção: na coluna 1 decorre a adsorção seletiva do CO<sub>2</sub> e nas restantes três colunas processa-se a regeneração do material adsorvente. Para o esquema representado, a alimentação da mistura gasosa a separar é feita à coluna 1 durante o intervalo de tempo que leva até que o material adsorvente fique saturado em CO<sub>2</sub>, ou seja, até que se esgote a capacidade de adsorção pela quantidade de material existente na coluna.

O tempo necessário para que se atinja a saturação em CO<sub>2</sub> na coluna é um parâmetro de projeto muito importante e função de variáveis do processo como a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> no material, o caudal de mistura gasosa a tratar e a concentração do CO<sub>2</sub> na mistura gasosa.

No momento em que se atinge a saturação em CO<sub>2</sub> do material na coluna 1, esta inicia a etapa de regeneração e a alimentação da mistura gasosa a tratar passa agora a fazer-se à coluna 4 que, entretanto, já terminou o processo de regeneração. Assim, embora

---

cada coluna funcione de modo descontínuo e em regime transiente, o desenho de um sistema com várias colunas de adsorção operando em simultâneo permite a captação de CO<sub>2</sub> de modo contínuo (Suárez et al. 2007).

Uma vez que a adsorção é um processo exotérmico, a regeneração do material adsorvente, com a correspondente libertação do CO<sub>2</sub> captado (correspondente à coluna 3 do esquema da Figura 12), requer fornecimento de energia ao sistema “sólido adsorvente - CO<sub>2</sub> adsorvido” para deslocar o equilíbrio de adsorção no sentido de favorecer a dessorção.

Por vezes, o modo de operação decorre em contínuo, utilizando colunas de adsorção de leito fluidizado móvel através das quais circulam, quer as correntes gasosas, quer a suspensão do material adsorvente. Nestes sistemas em contínuo, o esquema processual é muito semelhante ao representado na Figura 11 para representar os sistemas de absorção. No entanto, existe uma diferença fundamental: nas colunas de adsorção de leito fluidizado móvel o enchimento da coluna (que é o material adsorvente) também circula transferindo-se da coluna de adsorção para a coluna de regeneração enquanto que, nos sistemas de leito fixo, as etapas de adsorção e de regeneração decorrem em cada uma das colunas em momentos distintos. Neste modo de operação, os equipamentos têm maior dimensão e, por isso, não estão indicados para tratar grandes caudais de misturas gasosas. Atualmente, a operação em modo contínuo com base em colunas de leito fluidizado móvel apresentam ainda algumas dificuldades técnicas associadas à complexidade dos equipamentos, nomeadamente no que respeita ao atrito exercido pela movimentação do leito de partículas sólidas adsorventes.

A regeneração do material adsorvente pode fazer-se por oscilação da pressão ou da temperatura do sistema ou ainda pela variação conjugada destes dois parâmetros:

- **TSA (*Temperature Swing Adsorption*)** regeneração do sólido por elevação da temperatura na coluna de adsorção por condução ou convecção térmica (introdução de vapor de água ou de um gás inerte superaquecido na coluna). O aquecimento e o arrefecimento são processos lentos, que consomem muita energia. O tempo necessário para atingir determinada temperatura depende da capacidade térmica e da condutividade térmica, não apenas do material

adsorvente, mas também dos materiais de construção da coluna de adsorção. Usualmente são necessárias várias horas até se atingirem as temperaturas desejadas nos processos TSA devido à elevada inércia térmica dos materiais envolvidos.

- Se o material adsorvente, contendo o gás adsorvido, for aquecido diretamente por aplicação de uma diferença de potencial direcionada apenas ao material com a consequente condução de corrente elétrica no sólido adsorvente então, o processo toma a designação específica de **ESA (*Electric Swing Adsorption*)**. Este processo tira proveito do facto de muitos materiais adsorventes serem ótimos condutores elétricos e apresenta as vantagens de ser muito mais rápido e ainda de reduzir a quantidade de energia despendida uma vez que se aquece / arrefece apenas o material adsorvente e não toda a coluna de adsorção.
- **PSA (*Pressure Swing Adsorption*)** corresponde à dessorção do gás adsorvido por redução da pressão na coluna de adsorção. Quanto mais elevada for a pressão na coluna maior é a força motriz para que ocorra adsorção de determinado gás que adere com maior facilidade ao sólido mas, quando a pressão é substancialmente reduzida, então o gás tende a libertar-se do sólido adsorvente e é dessorvido. Os ciclos de adsorção /regeneração por variação de pressão são normalmente curtos, com a duração de alguns segundos a poucos minutos.
- **VSA (*Vacuum Swing Adsorption*)** é uma subcategoria da PSA distinguindo-se pelo facto de, num sistema VSA, a adsorção se realizar à pressão atmosférica e a regeneração funcionar por aplicação de vácuo à coluna de adsorção de modo a atingir pressões inferiores à atmosférica.
- **PTSA (*Pressure-Temperature Swing Adsorption*)** sistema que conjuga, em simultâneo, a redução da pressão e aumento da temperatura do sistema para conseguir a dessorção do gás adsorvido.

A opção por determinado sistema de adsorção depende da separação pretendida, nomeadamente das condições de pressão e de temperatura da mistura gasosa de onde se pretende captar o CO<sub>2</sub>, da sua concentração e, ainda do material usado como adsorvente. Os processos que envolvem adsorção química, usualmente, necessitam de

---

sistemas de regeneração por variação de temperatura como é o caso da maioria dos métodos que utilizam zeólitos ou estruturas impregnadas com aminas.

Os processos baseados na adsorção física, com menores calores de adsorção, são possíveis de regenerar por variação de pressão, como sucede com os materiais carbonosos, incluindo o carvão ativado e com a maioria dos adsorventes de MOF.

Para uma determinada separação pretendida, num sistema PSA a dimensão dos equipamentos poderá ser menor do que na operação por TSA porque como os ciclos PSA são substancialmente mais curtos é possível tratar maior quantidade de mistura gasosa no mesmo intervalo de tempo. Dada a dimensão dos caudais de gás de queima resultantes de uma central termoelétrica convencional a operação em ciclos TSA torna-se impraticável como possível opção para a regeneração do material adsorvente. Para a captação de CO<sub>2</sub> de gases de queima de combustão convencional (separação CO<sub>2</sub> - N<sub>2</sub> à pressão atmosférica e com concentração máxima de 20 % de CO<sub>2</sub>) têm sido efetuados testes com sistemas VSA à temperatura ambiente (30°C) ou a temperatura elevada (110°C) (Krishnan 2014; Wu 2015) e ainda com sistemas TSA à pressão ambiente (cerca de 1 bar). Por outro lado, em determinados processos industriais (produção de hidrogénio, amónia, metalurgias) em que a pressão parcial do CO<sub>2</sub> é elevada (30 - 40 % CO<sub>2</sub>) e nos quais a separação é do tipo CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>, tipicamente, os métodos de separação preferidos são os que envolvem a regeneração por ciclos PSA, seja à temperatura ambiente (30°C), ou a temperatura elevada (110°C) (Voss 2014). Atualmente os sistemas PSA, VSA ou TPSA são os que se encontram disponíveis comercialmente (Linde - [www.linde-engineering.com](http://www.linde-engineering.com), UOP Honeywell - [www.uop.com](http://www.uop.com), Air Products - [www.airproducts.com](http://www.airproducts.com)) para diversas aplicações industriais embora conforme já referido, ainda em fase de demonstração no que se refere à captação de CO<sub>2</sub>.

As características de alguns dos materiais de adsorção mais bem estudados e mais experimentados encontram-se no Quadro 19.

**Quadro 19. - Características dos materiais adsorventes mais utilizados**  
(Andersen et al. 2013; Mangano et al. 2013; Nugent et al. 2013; Spigarelli e Kawatra 2013; Veneman et al. 2013)

Material	Capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub>	Características e condições de operação	Limitações
<b>Carvão ativado</b>	3 – 154 (g CO <sub>2</sub> /kg material) $\Delta Q_{CO_2} = 50 – 70$ (g CO <sub>2</sub> /kg material)	Adsorção física Material não polar e hidrofóbico Elevada estabilidade térmica Calor de adsorção reduzido Pressão: 0,1 – 1 bar CO <sub>2</sub> Temperatura: 25°C - 75°C Regeneração por PSA	Estrutura porosa muito variável induz desempenho muito variável e com histerese nas isotérmicas de adsorção /dessorção Intolerante à H <sub>2</sub> O e aos SO <sub>x</sub> e NO <sub>x</sub> Maior capacidade de adsorção a pressões mais elevadas que a atmosférica Não indicado para captação após-combustão
<b>Zeólitos</b> (aluminossilicatos cristalinos de estrutura porosa altamente organizada)	4 - 216 (g CO <sub>2</sub> /kg material) $\Delta Q_{CO_2} = 60 – 160$ (g CO <sub>2</sub> /kg material)	Adsorção física e química Material hidrofílico Cinética de adsorção rápida Pressão: 0,1 – 1 bar CO <sub>2</sub> Temperatura: 0°C - 100°C	Capacidade de adsorção é muito dependente da temperatura Intolerante à H <sub>2</sub> O e aos SO <sub>x</sub> e NO <sub>x</sub> Regeneração por TSA (120°C - 350°C) ou por PSA para alguns casos
<b>SAS</b> Estruturas (micro e meso) porosas de <b>silica impregnada com aminas</b>	9 – 246 (g CO <sub>2</sub> /kg material) $\Delta Q_{CO_2} = 114 – 167$ (g CO <sub>2</sub> /kg material)	Adsorção química Presença de H <sub>2</sub> O favorece a adsorção Cinética de adsorção favorável Pressão parcial CO <sub>2</sub> pouco influente Temperatura: 50°C - 75°C	Intolerante aos SO <sub>x</sub> e NO <sub>x</sub> Degradação a temperaturas > 100°C Regeneração por TSA pois PSA não garante regeneração completa do adsorvente Perdas de material entre 4-9 % /ciclo operação
<b>MOF</b> Estruturas <b>organometálicas cristalinas</b> microporosas	66 - 206 (g CO <sub>2</sub> /kg material) $\Delta Q_{CO_2} = 40 – 140$ (g CO <sub>2</sub> /kg material)	Adsorção física Elevada estabilidade térmica Elevada porosidade Características ajustáveis Temperatura: 25°C Regeneração por VSA	Intolerante à H <sub>2</sub> O e aos SO <sub>x</sub> e NO <sub>x</sub> Baixa seletividade do CO <sub>2</sub> face ao N <sub>2</sub> Capacidade de adsorção elevada mas só a pressões elevadas > 35 bar CO <sub>2</sub> (Indicado para captação em pré-combustão) Temperatura regeneração: 40°C - 70°C

Os zeólitos são sólidos adsorventes utilizados na indústria já há várias décadas para várias aplicações industriais incluindo catálise, pois permitem grande versatilidade de condições de operação. A eficiência de adsorção nos zeólitos é extremamente afetada pela dimensão da estrutura porosa, pela intensidade de carga superficial e pela composição química dos catiões na sua estrutura porosa. Nos zeólitos, a estrutura altamente cristalina, a elevada área superficial e a rede porosa tridimensional podem ser ajustadas, para se adaptarem a determinado processo de separação, pela incorporação de catiões alcalinos e alcalino-terrosos e pela modificação da razão sílica / alumínio na sua composição.

Os MOF (*Metal Organic Framework*) são estruturas metálicas muito porosas em que os iões metálicos se encontram ligados por moléculas de natureza orgânica que também

---

contribuem para a rede porosa estabelecendo pontes entre si. Esta estrutura porosa funciona como um peneiro molecular. Os MOF podem ser desenhados para terem determinada estrutura e funcionalidade e podem ser sintetizados em grandes quantidades usando reagentes e matérias-primas pouco dispendiosas. Por estas razões são materiais nos quais se depositam grandes expectativas no que respeita à possibilidade de aplicação para captação de CO<sub>2</sub>.

As aminas e outras substâncias absorventes também podem ser usadas como adsorventes quando os grupos funcionais destas substâncias são incorporados nas estruturas mesoporosas ou microporosas de materiais baseados em sílica, alumina ou polímeros.

Quando comparados com os processos de captação por absorção, os processos de adsorção apresentam várias vantagens potenciais, considerando o mesmo nível e eficiência de separação (Spigarelli e Kawatra 2013; Suárez et al. 2007; Wilcox et al. 2012):

- Elevada seletividade e capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> com novos materiais que permitem o tratamento de maiores caudais de misturas gasosas. A dimensão dos equipamentos poderá ser menor ou, em alternativa para a mesma eficiência de captação, o tempo necessário para a separação poderá ser mais curto.
- A amplitude de temperaturas de operação nos processos de adsorção é bastante alargada e mais elevada, aproximando-se dos valores de temperatura a que são emitidos os gases de queima. Os processos de absorção realizam-se, a maioria das vezes, a temperaturas inferiores à ambiente ou mesmo abaixo de 0°C (no caso da absorção física).
- A energia necessária para a regeneração do material adsorvente foca-se nas condições de pressão ou de temperatura desse material enquanto que, nos processos de absorção é também necessário dispendir energia para aquecer / arrefecer água que é o solvente das soluções absorventes.
- O tratamento dos resíduos sólidos, resultantes dos materiais adsorventes já usados, não oferece dificuldades técnicas.

---

Pelas vantagens expostas, a captação de CO<sub>2</sub> por adsorção constitui um processo de separação bastante promissor para a separar misturas gasosas à pressão ambiente, a temperatura elevada e com concentração de CO<sub>2</sub> modesta como é o caso dos gases de queima das centrais termoelétricas. No entanto, a grande dimensão dos caudais de gás de queima que é necessário tratar em centrais termoelétricas constitui ainda uma dificuldade técnica de operação à escala industrial associada aos custos operacionais elevados.

Conforme exposto no Quadro 6 a empresa Air Products tem a sua tecnologia de adsorção a alta pressão com regeneração por VSA, aplicada à captação de CO<sub>2</sub> na refinaria de Port Arthur (E.U.A.) da empresa Valero Energy em operação desde 2013. Na fábrica de produção de olefinas em Shenua Ordos (China), a captação de CO<sub>2</sub> processa-se por adsorção TSA usando tecnologia da empresa Dow Chemicals (Quadro 6).

## 11. Separação de CO<sub>2</sub> por membranas

As membranas são utilizadas para realizar separações por transferência de massa do tipo gás-gás mas também do tipo gás-líquido quando se conjuga a existência de uma solução absorvente no interior da estrutura da membrana ou então na outra face do material da membrana onde está a solução permeada. Em ambos os casos a membrana atua como uma barreira de separação selecionando a passagem de moléculas de determinada espécie química (em detrimento das outras moléculas que compõem determinada mistura gasosa) através da sua estrutura: a matriz constituinte e /ou a estrutura porosa.

A separação com membranas por transferência de massa do tipo gás-líquido é um processo híbrido que conjuga em simultâneo:

- 1) a existência da membrana, que atua como um filtro seletivo permitindo a passagem preferencial de uma dada espécie molecular e,
- 2) a absorção (física ou química) de determinada substância na fase líquida que se encontra do outro lado da membrana.

Nestas circunstâncias, a membrana constitui barreira, por um lado, a uma fase gasosa, de onde é transferida determinada substância, e pelo outro lado, a uma fase líquida constituída por uma solução que absorve a substância transferida. Neste tipo de separação, a força motriz reside na diferença de concentrações através da membrana, fator que é dependente das solubilidades do gás, na mistura gasosa e na solução líquida. Adicionalmente, a força motriz é potenciada pela capacidade de absorção da substância na fase líquida. Por esta razão, estas membranas são muitas vezes designadas por membranas funcionais.

Este sistema híbrido de transferência de massa gás-líquido com membranas funcionais será abordado novamente no capítulo “14. Sistemas híbridos”. No contexto do capítulo atual, o enfoque é dado às membranas com transferência de massa gás-gás.

Nas transferências de massa do tipo gás-gás, a membrana separa duas misturas gasosas de composição distinta (em concentração e em espécie química) e a força motriz que impulsiona a transferência de massa através da membrana é o diferencial de pressão através da membrana que deverá ser suficientemente elevado para promover a transferência de massa, ou seja, a permeação (difusão e eventual solução) de um gás através da membrana (Figura 13).

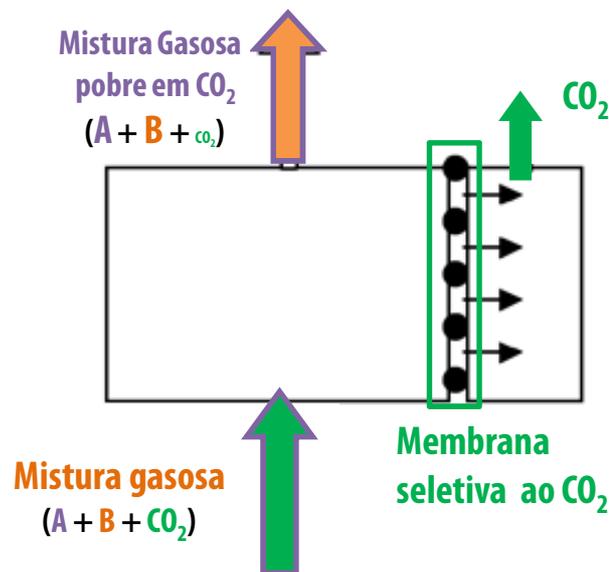


Figura 13. – Conceito de separação de CO<sub>2</sub> utilizando uma membrana seletiva ao CO<sub>2</sub>  
Diagrama adaptado de DNV - Det Norske Veritas (DNV - Det Norske Veritas 2010b).

Os processos de separação por membranas fazem uso das diferenças nas propriedades físico-químicas das espécies moleculares envolvidas num dado sistema e, assim, o projeto de um sistema de captação de CO<sub>2</sub> por membranas pode ser concebido com base na separação por diferenças de: 1) tamanho molecular, 2) solubilidade, 3) difusividade das substâncias presentes na mistura gasosa ou, ainda 4) por uma combinação de várias destas propriedades. É importante realçar que os sistemas de membranas são processos para separação de componentes e não tanto usados para a purificação sendo preferíveis, para este efeito, outros sistemas processuais que permitem obter correntes purificadas como é o caso dos sistemas de absorção.

As membranas para separação de gases podem ser fabricadas em diversos materiais inorgânicos e orgânicos (Cowan et al. 2011; Mannan et al. 2013; Pera-Titus 2014; Rackley 2010; Simons 2010; Spigarelli e Kawatra 2013; Yampolskii 2012):

- **Polímeros comuns:** destaca-se o acetato de celulose, um dos primeiros materiais usados como membrana para a separação de gás natural na década de 60 (do séc. XX), mas também as poliolefinas que têm a particularidade de serem materiais semicristalinos: polietilenos de alta e de baixa densidade, polipropileno, poliestireno, etc;
- **Polímeros orgânicos naturais** como a borracha ou então sintéticos tais como polímeros de siloxano, policarbonatos;
- **Polímeros orgânicos de base aromática** como as poliimidazóis ou as polissulfonas;
- **Polímeros vítreos** como os poliacrilonitrilos;
- **Materiais cerâmicos** de hidróxidos e de carbonatos ou de ambos;
- **Materiais metálicos** em forma de óxidos ou combinados com ligas de vários metais de paládio, de zircónio ou de titânio;
- **Zeólitos** (já referidos nos processos de captação por adsorção);
- **Materiais compósitos**, nanoaditivados com MOF, zeólitos e minerais, nanoestruturas e outras combinações mais ou menos complexas dos materiais anteriores que dão origem a membranas altamente elaboradas e especializadas;
- **Membranas funcionais** que se distinguem das membranas convencionais através referidas porque conjugam em simultâneo mais do que um processo de separação: absorção, adsorção, reação química, etc. Como exemplos destas membranas funcionais são de destacar:
  - As membranas de **transporte facilitado com transportador fixo FSC** (*Fixed Site Carrier*) ou de transporte iónico - membranas de permutação iónica PE (*Proton Exchange*),
  - Membranas de **matriz mista MMM** (*Mixed Matrix Membrane*),
  - Membranas constituídas por **peneiros moleculares de carvão ativado CMS** (*Carbon Molecular Sieves*),
  - Membranas **poliméricas de microporosidade intrínseca PIM** (*Polymers of Intrinsic Porosity*),

- Membranas **compósitas com líquidos iônicos**,
- Membranas de **pressão osmótica retardada PRO** (*Pressure Retarded Osmosis*), etc.

A seleção dos materiais que compõem uma membrana toma em consideração os componentes a separar e também as condições de operação da membrana. Em muitas situações as membranas são constituídas por associação de materiais para tirar partido das vantagens particulares de cada um.

Os materiais inorgânicos poderão ter maior resistência química e menor resistência à tração e impacto (no caso das cerâmicas) ou então, como no caso das ligas metálicas, poderão ter maior resistência mecânica e menor resistência química. De uma forma geral, os materiais inorgânicos são muito dispendiosos, por isso, na construção das membranas, são normalmente aplicados em conjugação com outros materiais, sobretudo polímeros.

Os materiais poliméricos são frequentemente utilizados para o fabrico de membranas para separações do tipo gás-gás pelas suas vantagens inerentes (Mannan et al. 2013):

- Razoável resistência mecânica,
- Custo de produção reduzido,
- Facilidade de produção em larga escala mantendo a reprodutibilidade de características que são típicas de cada material, e ainda
- Flexibilidade para adaptação a diferentes configurações modulares.

No entanto, os polímeros mais comuns são habitualmente pouco resistentes a temperaturas superiores a 150°C, enquanto que, os materiais cerâmicos apresentam grande resistência a temperaturas elevadas (300 – 400°C) e por isso, são preferencialmente escolhidos para a purificação do gás de síntese (H<sub>2</sub> /CO /CO<sub>2</sub>). Por outro lado, os materiais e ligas metálicas podem operar a temperaturas até 600°C mas apresentam outros inconvenientes relacionados com a resistência química, nomeadamente por problemas de corrosão.

As estruturas das membranas podem ser não-porosas ou então porosas encontrando-se disponíveis numa grande variedade de tamanhos de poros desde a escala macroporosa (>50 µm) até nanoporosa (< 1 nm). As estruturas porosas são mais

frequentes nas membranas construídas com materiais cerâmicos, metálicos e compósitos ao passo que as estruturas não-porosas são comuns nas membranas constituídas por materiais poliméricos (que têm, normalmente, espessuras menores) e também nas membranas compósitas. Tipicamente as membranas porosas apresentam uma estrutura mais rígida mas com um volume apreciável de espaços vazios (volume poroso) e a separação obtida com este tipo de membranas é conseguida com base na relação entre a distribuição de tamanhos de poro da membrana e o tamanho molecular das espécies gasosas a separar. Em consequência, tipicamente, os fluxos de transferência de massa através das membranas porosas são elevados embora a seletividade destas membranas seja bastante reduzida. As membranas não-porosas consistem em filmes densos (compósitos ou simples) e são muito mais seletivas embora não permitam fluxos de transferência de massa tão elevados como as membranas porosas (Mannan et al. 2013).

A separação dos componentes de uma mistura gasosa por membranas resulta da ação de diversos mecanismos de transferência de massa das moléculas de gás através da membrana e a prevalência de um mecanismo face a outro depende do tipo de material e de estrutura da membrana. Os principais mecanismos de transferência de massa presentes na separação por membranas convencionais (nas membranas funcionais os mecanismos de transporte são mais complexos e particulares) são os seguintes (Rackley 2010; Wilcox 2012):

- **Difusão** (de Knudsen): ocorre principalmente em membranas de estrutura mesoporosa (tamanho de poros  $\phi < 50$  nm (Rouquerol et al. 1994)), onde o transporte das moléculas resulta do seu movimento aleatório e das colisões com as paredes dos poros. A difusividade de Knudsen depende da geometria dos poros do material e a seletividade da membrana manifesta-se porque diferentes espécies componentes da mistura gasosa exibem diferentes cinéticas moleculares e, conseqüentemente, têm percursos e velocidades de difusão diferentes nos poros da membrana (Lee 2003; Pera-Titus 2014). Em termos práticos, a separação por difusão de Knudsen apenas tem eficácia quando a diferença entre o tamanho das moléculas a separar é bastante significativo, o

que dificilmente sucede no tipo de misturas gasosas das fontes emissoras estudadas no contexto da CCUS.

- **Peneiração por tamanho molecular:** as moléculas são separadas em função do seu diâmetro molecular cinético e do tamanho dos poros da membrana. As moléculas de dimensão superior à dimensão dos poros ficam excluídas. Este é o mecanismo prevalente nas membranas que são fabricadas em materiais de estrutura cristalina de que resultam poros de dimensão molecular, que formam uma rede porosa regular e organizada como é o caso de alguns tipos de zeólitos e de algumas formulações de MOF funcionalmente modificados. No entanto, na maioria das formulações de zeólitos e de MOF, o transporte das moléculas gasosas é extremamente influenciado por mecanismos de adsorção das moléculas gasosas à superfície de locais específicos na estrutura dos sólidos e que afetam a difusividade das moléculas (Pera-Titus 2014). O transporte por peneiração molecular ocorre também nas membranas em Teflon de estrutura amorfa.
- **“Dissolução – difusão”** das moléculas de gás no seio da matriz estrutural de membranas não porosas. Este é o mecanismo dominante nas membranas poliméricas comumente utilizadas para separações do tipo  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  (purificação de gás natural) ou então para separações do tipo  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (purificação do gás de síntese). Ocorre também nas membranas de matriz mista - MMM.

A prevalência dos mecanismos de transferência de massa através de uma membrana depende de diversos fatores: 1) estruturais – relativos ao material e configuração das membranas e, 2) operacionais - relativos à composição, pressão e temperatura da mistura gasosa. Concretamente, a ocorrência dos diferentes mecanismos de transferência de massa é influenciada por (Cowan et al. 2011; He e Hägg 2012; Yampolskii 2012):

- Tipo de material com que é fabricada a membrana e que condiciona, não apenas a composição estrutural da membrana, mas também a existência de forças de atração eletrostática na superfície da membrana (polaridade / hidrofobicidade do material). Estas características afetam a seletividade e a permeabilidade da membrana.

- Existência de uma estrutura porosa que permite a circulação de determinadas moléculas através dos poros. A dimensão, distribuição de tamanho de poros e a sua organização (aleatória ou bem estruturada) são fatores que condicionam a facilidade com que as moléculas de um gás fluem através da estrutura porosa de uma membrana.
- Composição da mistura gasosa a separar e características físico-químicas das espécies químicas, nomeadamente: dimensão das moléculas, a sua polaridade e a diferença de solubilidade e de difusividade, quer nas fases gasosas em que se encontram, quer na própria membrana.

A força motriz para a separação por membranas não-porosas reside no gradiente da concentração de CO<sub>2</sub> através da membrana que é diretamente proporcional ao gradiente de pressões do CO<sub>2</sub> através da membrana, ou, no caso de gases não-ideais, proporcional à variação da fugacidade do gás através da membrana, ou seja, entre os dois lados da membrana.

A passagem seletiva de determinada substância através da membrana em detrimento de outras é formalmente designada como **seletividade** de uma membrana a essa substância e é um dos fatores determinantes na eficácia da separação. Outro fator determinante neste tipo de separação é a **permeabilidade** de uma membrana a uma substância, parâmetro que reflete a facilidade com que determinada substância atravessa a membrana.

A permeabilidade é uma medida da facilidade de transporte de uma dada substância através de uma membrana de determinado material e, por isso, a permeabilidade refere-se sempre a um par gás – membrana. A permeabilidade pode exprimir-se em unidades de mol / (m×s×Pa) ou de Barrer (Wilcox 2012), uma unidade alternativa volumétrica e não mássica (assim designada em homenagem ao cientista Richard Barrer) e definida como sendo: 1 Barrer = 10<sup>-10</sup> (cm<sup>3</sup>(PTN) × cm) / (cm<sup>2</sup> × s × cm Hg).

Para uma determinada membrana e mantendo as condições operacionais, quanto maior for a permeabilidade dessa membrana a uma substância, mais fácil se torna a passagem da substância através da membrana e, conseqüentemente, maior é o fluxo dessa substância através da membrana.

Numa dada mistura gasosa de onde se pretenda captar o CO<sub>2</sub>, por exemplo uma mistura essencialmente composta por N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, que representa o caso da captação de CO<sub>2</sub> após-combustão em gases de queima, a escolha de uma membrana deverá basear-se na **permeabilidade seletiva** da membrana ao CO<sub>2</sub> face ao N<sub>2</sub>. A permeabilidade seletiva ou **fator de separação  $\alpha$**  de uma membrana para uma mistura de dois componentes é dada pela razão das permeabilidades da membrana a ambos os componentes (Equação 32).

$$\alpha = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{N}_2}} = \left( \frac{D_{\text{CO}_2}}{D_{\text{N}_2}} \right) \times \left( \frac{S_{\text{CO}_2}}{S_{\text{N}_2}} \right) \quad \text{Equação 32}$$

Sendo:

**D<sub>CO<sub>2</sub></sub>** Difusividade do CO<sub>2</sub> através da membrana exprime-se em unidades de m<sup>2</sup>/s. Quanto maior for a difusividade de um gás através de uma membrana, maior é a quantidade de gás que atravessa a área da membrana por unidade de tempo.

**P<sub>CO<sub>2</sub></sub>** Pressão parcial do CO<sub>2</sub> em unidades Pa.

**S<sub>CO<sub>2</sub></sub>** Solubilidade do CO<sub>2</sub> na membrana. Tem unidades mol/(m<sup>3</sup>×Pa).

A capacidade de uma dada membrana para separar os componentes de uma mistura depende das propriedades físico-químicas da membrana, natureza do gás permeante e da interação resultante entre a membrana e o gás permeante. Nas membranas convencionais, a qualidade da captação do CO<sub>2</sub> é determinada pela permeabilidade seletiva da membrana para o CO<sub>2</sub> e também por dois parâmetros processuais:

- 1) Razão entre o caudal de alimentação (mistura gasosa) e o caudal de permeado (caudal de gás que atravessa a membrana) e,
- 2) Razão entre a pressão da alimentação e a pressão do permeado.

A maior seletividade de uma membrana para um dado componente pode ser conseguida pelo incremento, quer da solubilidade, quer da difusividade desse componente na membrana. Estas variações são normalmente conseguidas com a associação de diferentes materiais e de modificações estruturais.

A instalação de processos de separação por membranas num determinado processo industrial, já existente ou novo, faz-se em sistemas modulares. Os materiais para a construção de membranas são normalmente fabricados em filmes ou películas planas (placas) ou em formato de tubo, com dimensões e espessuras muito variáveis conforme o material de construção e a aplicação final a que se destinam. Estes dois formatos de material (placa ou tubo) são depois montados em módulos com diferentes configurações podendo ser do tipo:

- Placas paralelas com caixilho,
- Placas enroladas em espiral,
- Sistemas tubulares monolíticos, ou ainda
- Fibras ocas alinhadas e encastradas em tubo.

Diferentes configurações correspondem a razões distintas entre a área de contacto com a membrana e o volume do módulo. Tipicamente, a configuração em placas paralelas corresponde a uma razão área /volume de  $200 \text{ m}^2/\text{m}^3$  enquanto que, num sistema de fibras ocas, a razão poderá atingir  $10000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  (Rackley 2010), o que torna este sistema particularmente adequado para a separação de misturas gasosas com caudais elevados como é o caso do tratamento de gás natural.

A possibilidade de utilização das membranas neste tipo de estrutura compacta e modular é de grande conveniência dada a facilidade de integração em sistemas de fabrico já existentes, permitindo ainda adaptação à escala de operação e seu aumento gradual pela sucessiva instalação de mais sistemas modulares.

A separação de  $\text{CO}_2$  do gás natural é um processo corrente na indústria petrolífera dado que existem especificações técnicas que limitam ao máximo de 2 % (molar) o teor do  $\text{CO}_2$  no gás natural para transporte em gasoduto ou para comercialização, valor que é ainda menor do caso de se proceder à liquefação do gás natural. Na maioria das aplicações industriais para separação de gases empregam-se membranas poliméricas predominantemente fabricadas de acetato de celulose, polissulfona e poliimidas, pois estas apresentam boa seletividade (Yang et al. 2008).

As membranas poliméricas são muitas vezes aplicadas na origem da captação do gás, ou seja, em muitas situações encontram-se em funcionamento nas plataformas *offshore* de gás natural. Numa plataforma *offshore*, o tamanho compacto dos módulos

de membranas, assim como a necessidade, apenas relativa, de manutenção, características das membranas são vantagens a considerar devido às limitações de espaço, tornando as membranas num dos sistemas de separação mais apelativos para a purificação de gás natural. Por outro lado, a utilização de membranas apenas é adequada quando a pressão da mistura gasosa e a pressão parcial do CO<sub>2</sub> são elevadas, como é também o caso do gás natural à saída do reservatório.

A separação por membranas têm vindo a ganhar projeção em número e em diversidade de aplicações e, por isso, têm sido largamente utilizadas para realizar:

- Separações CO<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub> em diferentes contextos
  - Processamento de gás natural na origem das explorações com a remoção de gases ácidos CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>O
  - Purificação de gás natural incluindo separação de CO<sub>2</sub> utilizado na recuperação avançada de petróleo e gás (EOR e EGR)
  - Recuperação de CH<sub>4</sub> de biogás
- Regeneração de absorventes químicos, usados em sistemas de absorção, com remoção de H<sub>2</sub>S e de CO<sub>2</sub>
- Separações H<sub>2</sub> /CO de processos de gasificação para utilização de energia e para as indústrias de metanol e de amoníaco;
- Separações H<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub> (e outros hidrocarbonetos) para purificação de misturas gasosas contendo hidrogénio oriundas de refinarias e da gasificação de combustíveis.

Para além dos setores industriais já referidos, os sistemas de membranas para separações gás-gás têm sido utilizados noutras áreas:

- Alimentar: purificação (química e microbiológica) de CO<sub>2</sub> em indústrias cervejeiras e de refrigerantes;
- Aplicações biomédicas: tratamento e desinfeção do ar de salas limpas;
- Farmacêutica: preparação e esterilização de misturas gasosas medicinais e anestésicas
- Separação de componentes do ar atmosférico

No Quadro 20 listam-se as principais empresas que desenvolvem soluções para processos de separação gás – gás por membranas. As membranas poliméricas dominam as aplicações comerciais existentes por terem seletividades muito apelativas, serem as mais baratas de fabricar e as mais flexíveis na utilização.

**Quadro 20. - Sistemas de membranas atualmente comercialmente disponíveis e em fase de desenvolvimento tecnológico**  
 Considerando TRL >6 (Cowan et al. 2011; Eltron Research & Development 2011; LePree 2012; Merkel et al. 2010; Pera-Titus 2014; Rackley 2010)

Empresa	Sistema de membranas	Aplicações
<b>Air Products</b> airproducts.com/membranes	<b>PRISM®</b> Membranas poliméricas em fibras ocas para separação de H <sub>2</sub> na produção de amoníaco <b>ITM Syngas</b> <b>ITM Oxygen</b> Membranas cerâmicas para transporte iónico (ITM) em sistemas de placas paralelas com moldura	<b>Separações H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub></b> <b>Separações CH<sub>4</sub> / H<sub>2</sub></b> <b>Separações H<sub>2</sub> / CO</b> <b>Separações N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub></b>
<b>MTR Membrane Technology &amp; Research</b> www.mtrinc.com	<b>VaporSep®</b> Membranas poliméricas de borracha em fibras ocas <b>Polaris™</b> Membrana compósita de filmes finos de Pebax® e copolímeros de poliéter-poliamida. Configuração em placa plana enrolada em espiral	<b>Separações de hidrocarbonetos</b>  <b>Separações N<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub></b>
<b>Air Liquide</b> www.medal.airliquide.com	<b>Medal™</b> Membranas de diversos materiais poliméricos (poliimida, poliaramida, etc) instaladas em módulos de fibras ocas para diversas separações gás-gás	<b>Separações N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub></b> Até 15 bar e 60°C <b>Separações CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O / CH<sub>4</sub> 60 bar</b> <b>Separações H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> 50 bar</b> <b>Separações H<sub>2</sub> / NH<sub>3</sub> &gt;100 bar</b> <b>Separações H<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> &gt;120 bar</b>
<b>UOP LLC (Honeywell)</b> www.uop.com	<b>Separex™</b> <b>Separex Select</b> <b>Separex Flux+</b> Polímeros vítreos baseados em acetato de celulose Configuração em fibras ocas e em bobines enroladas <b>Polysep™</b> Membranas compósitas Configuração em fibras ocas	<b>Separações CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub></b> Alimentação: 3 % < CO <sub>2</sub> < 90 % (molar) Caudais até 20 × 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> gás natural/dia Pressão alimentação: entre 2,8 e 11 MPa  <b>Separações H<sub>2</sub> / CO</b>
<b>Cameron</b> www.c-a-m.com	<b>CYNARA®CLASSIC™</b> <b>CYNARA®SEMPL™</b> Polímeros vítreos baseados em acetato de celulose Configuração em fibras ocas	<b>Separações CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub></b> Alimentação: 5 % < CO <sub>2</sub> < 85 % (molar) Temperatura operação: 4,5°C – 37,8°C Caudais até 34 × 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> gás natural/dia Pressão alimentação: < 7,6 MPa
<b>Pall Corp</b> www.pall.com	<b>AccuSep®</b> Membranas compósitas impregnadas com zeólitos, polímeros ou carbono, de base inorgânica fabricada em ligas de paládio sinterizadas Membrana compósita de filme de polibenzimidazole	<b>Separações H<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub></b> <b>Separações CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub></b>  <b>Separações H<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub></b>

	(PBI) suportado numa estrutura porosa de aço	Suporta temperaturas de operação até 400°C
<b>Praxair</b> www.praxair.com	Membranas de transporte iónico de base inorgânica fabricada em cerâmicas e revestidas com filmes metálicos de paládio e de ligas de paládio	<b>Separações H<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub></b> <b>Separações N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub></b>
<b>Eltron Research &amp; Development Inc</b> www.eltronresearch.com	Membranas de transporte iónico fabricadas em cerâmica	<b>Separações N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub></b>
	Membranas de transporte iónico fabricadas em óxidos de materiais cerâmicos que inclui uma estrutura de cristais do mineral perovskite em configuração tubular	<b>Separações N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub></b> Temperatura operação: 850°C – 1000°C Pressão alimentação: 1,7 MPa
	Membranas de transporte iónico fabricadas em ligas metálicas densas	<b>Separações H<sub>2</sub> / CO, CO<sub>2</sub></b> Desenhadas para alta temperatura e para pressões elevadas
<b>ProSep</b> prosep.com	Configuração em placa enrolada em espiral	<b>Separações CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub></b> Alimentação: 3 % < CO <sub>2</sub> < 88 % (molar) Caudais até 6 × 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> gás natural/dia
<b>Newpoint Gas, LP</b> www.newpointgas.com	Polímeros vítreos baseados em acetato de celulose Configuração em placa enrolada em espiral	<b>Separações CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub></b> <b>Separações H<sub>2</sub>O / CH<sub>4</sub></b> Pressão alimentação: > 3,1 MPa

O desenvolvimento de materiais e de soluções tecnológicas envolvendo membranas tem experimentado grandes evoluções na última década sobretudo ao nível das membranas altamente especializadas, designadas por membranas funcionais. A empresa UOP tem investido em novos materiais e combinações de materiais para fabrico de membranas híbridas e de matriz mista (MMM). As empresas Air Products, e Praxair (em associação com o Instituto politécnico de Worcester) investigam membranas de base cerâmica para transporte iónico (ITM): 1) membranas OTM para o O<sub>2</sub>, quer para a produção de oxigénio, quer para a integração direta das membranas nos reatores de oxidcombustão, e também 2) membranas HTM para o H<sub>2</sub>, neste caso para inclusão nos sistemas de gasificação. Por seu lado, a empresa Eltron Research & Development Inc, em parceria com o Departamento Americano de Energia (DOE) desenvolveu membranas metálicas densas vocacionadas para a captação de CO<sub>2</sub> resultante da gasificação de carvão (Eltron Research & Development 2011). Este organismo estatal americano em associação com a empresa Membrane Technology and Research Inc. (MTR) desenvolveu o sistema de membranas Polaris™ projetado especialmente para separações CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, ou seja, para a captação de CO<sub>2</sub> de gases de queima de termoelétricas a carvão em combustão convencional.

As membranas são adequadas para separações quando não é vital que a corrente de CO<sub>2</sub> captado seja muito concentrada (>95 %) e quando a pressão da corrente de alimentação é moderada (3 a 10 MPa), uma vez que o diferencial de pressão através da membrana é a força motriz para a separação. Se a pressão parcial do CO<sub>2</sub> na corrente gasosa não for suficientemente elevada, a separação do CO<sub>2</sub> não é eficaz apenas com a utilização de um único estágio de separação. Por esta razão, a utilização das membranas poliméricas simples para a separação do CO<sub>2</sub> dos gases de queima e do gás de síntese (separação do hidrogénio) não tem demonstrado resultados práticos satisfatórios contudo, entretanto, têm surgido outras soluções com combinações de materiais distintos e com diferentes configurações estruturais que se revelam muito promissoras mas que se encontram ainda em fase de teste.

Atualmente, a utilização de membranas para a captação de CO<sub>2</sub> após-combustão representa, ainda, um desafio enorme porque, numa corrente de gás de queima não se verificam as condições ideais para a separação num único estágio:

- A concentração de CO<sub>2</sub> rondará um máximo de 12 %;
- A pressão da corrente é a atmosférica;
- O volume de mistura gasosa a separar é muito elevado: uma central termoelétrica a carvão com capacidade de 600 MW, em média, debita um caudal de gases de queima de cerca de  $1,8 \times 10^6$  m<sup>3</sup>/hora, correspondente a cerca de  $11 \times 10^3$  ton CO<sub>2</sub>/dia (Merkel et al. 2010);
- A presença de outras substâncias resultantes da combustão, nomeadamente óxidos de enxofre e de azoto contribui para a deterioração do material das membranas.

Contornar estas dificuldades tem exigido inúmeros trabalhos de investigação quer na procura de membranas seletivas ao azoto (em vez de CO<sub>2</sub>), de materiais quimicamente mais resistentes e, simultaneamente, com maior permeabilidade, de forma a processar caudais mais elevados. No estado atual de desenvolvimento tecnológico as maiores dificuldades residem ainda na energia necessária para comprimir a corrente de alimentação de modo a criar o diferencial de pressão adequado e, também, em fabricar materiais altamente especializados, de forma padronizada e a custo competitivo.

---

Para que uma membrana seja considerada com potencial para a captação de CO<sub>2</sub> em sistemas após-combustão, deve corresponder a vários requisitos:

- Ser muito permeável ao CO<sub>2</sub>;
- Ter seletividade ao CO<sub>2</sub> elevada comparativamente ao azoto;
- Apresentar considerável resistência térmica e química a temperaturas de pelo menos 80°C;
- Ser resistente ao processo de endurecimento (plasticização) e outros fenómenos de envelhecimento de materiais que diminuem a permeabilidade da membrana e afetam a resistência mecânica da membrana comprometendo a sua durabilidade;
- Ser possível de fabricar, à escala industrial e em série, quer o material de construção, quer a montagem dos módulos com qualidade padrão reprodutível;
- Apresentar custos de investimento e de operação razoáveis.

Uma das desvantagens da utilização das membranas para a captação de CO<sub>2</sub> após-combustão é a dificuldade em obter correntes de CO<sub>2</sub> com concentração muito elevada (pelo menos 95 %) como é requisito considerado adequado para a sequestração geológica. Neste caso, com as tecnologias de membranas comercialmente disponíveis, a separação por membranas num único estágio não é suficiente para promover uma captação eficaz do CO<sub>2</sub> e tem que ser complementada por processos de absorção ou de adsorção (Zakkour e Cook 2010). Esta dificuldade motivou o desenvolvimento das membranas funcionais e dos sistemas de separação híbridos

Os processos de separação por membranas apresentam diversas vantagens comparativamente a outros processos de captação já tratados neste trabalho (Wilcox 2011):

- Nos processos de separação gás-gás não existem absorventes líquidos nem soluções aquosas auxiliares envolvidas no processo, o que se traduz numa enorme redução de energia, uma vez que deixa de ser necessário o aquecimento para libertação de CO<sub>2</sub> e para a regeneração do absorvente ou do adsorvente.

- 
- O facto de não haver necessidade de soluções aquosas ou absorventes é também uma vantagem ao nível do impacto ambiental do processo de separação uma vez que o volume de resíduos é diminuído pela ausência de efluentes líquidos.
  - A não existência de equipamentos auxiliares, como por exemplo, colunas de regeneração de absorventes, torna as instalações de separação por membranas mais ligeiras em dimensão e em peso.
  - A dimensão mais reduzida, da unidade de captação de CO<sub>2</sub> por membranas, face a outras tecnologias deve-se também à facilidade de compactação dos sistemas modulares de membranas.
  - A instalação em sistemas modulares de membranas permitem maior flexibilidade de adaptação à sua colocação no terreno (*layout*) e também maior facilidade de variar a capacidade de tratamento com a adição de maior ou menor número de módulos de membranas em função dos caudais de mistura gasosa a tratar.
  - A estrutura ligeira, a facilidade de operação (que poderá até ser controlada de forma remota por computador) e a necessidade reduzida de manutenção dos equipamentos de membranas oferecem a possibilidade de colocação em zonas pouco acessíveis ou de condições climáticas severas como deserto, selva ou territórios gelados.
  - Nos sistemas convencionais de separação por membranas, em que não ocorre transporte facilitado, o CO<sub>2</sub> não muda de fase nem intervém em reações químicas o que também contribui para menor consumo de energia global no processo de separação.

## 12. Separação criogénica

A captação criogénica de CO<sub>2</sub> consiste em arrefecer os gases de exaustão da combustão, ou de outra mistura gasosa com CO<sub>2</sub>, até ao ponto em que este se condensa na fase líquida. A separação criogénica opera a pressões moderadamente elevadas e a temperaturas muito reduzidas. Aplicada à captação de CO<sub>2</sub> de gases de queima, depois de submetida aos tratamentos comuns dos gases de exaustão - desnitrificação, despoeiramento e dessulfuração, a humidade existente na mistura é removida e a mistura comprimida até pressões superiores à do ponto triplo do CO<sub>2</sub> (5,13 atm e -56,6°C). Posteriormente, a mistura comprimida é arrefecida em permutadores de calor em estágios sucessivos, ou seja, por ciclos de arrefecimento até condensar o CO<sub>2</sub> a temperaturas inferiores a -80°C (Sreenivasulu et al. 2015). O processo de captação por separação criogénica baseia-se no princípio de que todos os componentes dos gases de exaustão são previamente removidos à exceção do azoto e do dióxido de carbono.

A opção por métodos criogénicos exige que o teor em água na mistura a separar seja reduzido ou, em alternativa, que a humidade existente na mistura seja previamente removida para evitar a congelação de água ou formação de hidratos que provocam obstrução nas tubagens, nas colunas e nos permutadores. O principal custo de operação num sistema de separação criogénica é a quantidade de energia necessária para atingir as temperaturas reduzidas de refrigeração e de congelação que é muito significativa.

O arrefecimento de um grande volume de mistura gasosa até ao ponto de condensação do CO<sub>2</sub> exige uma quantidade apreciável de energia para a refrigeração e apenas terá justificação económica quando a concentração de CO<sub>2</sub> na mistura for elevada (superior a 50 % em massa). A literatura indica (Berstad et al. 2013) que é necessário que a concentração de CO<sub>2</sub> na mistura gasosa seja pelo menos de 40 % (molar) para que se alcancem correntes de CO<sub>2</sub> com purezas superiores a 95 % (molar)

---

e eficiências de separação entre 70 % e 90 %. Em consequência, a separação criogénica de CO<sub>2</sub> é normalmente encarada como uma opção apenas para a etapa final de purificação de correntes de CO<sub>2</sub> já concentradas e resultantes de outros métodos de separação, uma vez que, pela separação criogénica é possível obter correntes de CO<sub>2</sub> de elevada pureza (99,95 %). A obtenção de dióxido de carbono liquefeito resultante do processo de separação criogénica pode ser uma vantagem adicional no caso do meio de transporte ser por camião-cisterna, comboio-cisterna ou navio.

A separação criogénica oferece ainda outras vantagens: não envolve os custos energéticos associados à recuperação dos absorventes, nem apresenta problemas de corrosão de materiais, comuns nos métodos de absorção. A separação criogénica é um processo tecnológico com reduzido impacto ambiental e sem emissão de substâncias tóxicas e, por essa razão, foi desenvolvido para diversas aplicações tecnológicas, nomeadamente, a separação de componentes do ar atmosférico, sobretudo oxigénio e árgon.

A captação de oxigénio ou de árgon do ar por separação criogénica, ou seja, que decorre a temperaturas inferiores a -153°C, é um processo bastante usado na indústria de gases industriais e aplicável aos sistemas de oxicombustão, gasificação e de combustão por *chemical looping*. Funciona por destilação fracionada dos constituintes do ar: oxigénio (-183°C), árgon (-189°C) e azoto (-190°C). O arrefecimento progressivo do ar, numa coluna de destilação semelhante às colunas de absorção descritas em “9. Separação de CO<sub>2</sub> por absorção”, e em condições controladas de pressão, promove a mudança de fase do estado gasoso para o estado líquido, sucessivamente e por ordem, desde o componente com ponto de condensação mais elevado e maior volatilidade.

No caso da destilação criogénica do ar já referida em “8.3. Oxicombustão”, o oxigénio liquefaz em primeiro lugar e separa-se pela base da coluna de destilação enquanto o azoto, que ainda se encontra no estado gasoso, se acumula no topo da coluna. Evidentemente que a destilação criogénica de uma mistura gasosa se processa não apenas a uma única temperatura mas antes numa gama de temperaturas sucessivamente porque, à medida que um componente se vai transferindo do estado gasoso para a fase líquida, a sua pressão de vapor diminui e, conseqüentemente,

---

também a sua temperatura de condensação (Wilcox 2012). É extremamente importante controlar a pressão na coluna de destilação para evitar as condições de ponto triplo de qualquer um dos gases da mistura gasosa e prevenir a sua solidificação em vez da desejada condensação. Para o CO<sub>2</sub>, a pressão correspondente ao ponto triplo é aproximadamente 5,2 bar (Berstad et al. 2013).

Song e colaboradores (Song et al. 2013) desenvolveram um sistema de separação criogénica em que o produto final é CO<sub>2</sub> na forma sólida mas este processo encontra-se em fase de investigação inicial correspondente à modelação TRL 3.

Para purificar o metano do gás natural por métodos criogénicos é necessário atingir temperaturas tão baixas que o CO<sub>2</sub> presente, mesmo em concentrações reduzidas, congela (Michael E. Parker et al. 2011). A empresa ExxonMobil é detentora do processo Controlled Freeze Zone™ (CFZ) que foi desenvolvido para a remoção em simultâneo e numa única etapa de H<sub>2</sub>S e de CO<sub>2</sub> de gás natural com teores elevados destes gases (Northrop e Valencia 2009). Este processo CFZ baseia-se também na separação criogénica com condições que favorecem a congelação do CO<sub>2</sub> numa zona restrita de uma coluna de destilação que foi adaptada para esse efeito. O CO<sub>2</sub> obtido por este processo de congelação tem elevada pureza (>95 %) e é posteriormente liquefeito num tabuleiro aquecido existente na zona inferior da coluna de destilação criogénica. Pela base da coluna é obtida uma corrente de CO<sub>2</sub> no estado líquido e a pressão elevada que pode ser diretamente enviada para transporte (Kelley et al. 2011).

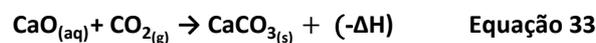
### 13. Ciclo de carbonatação - calcinação

O processo de carbonatação-calcinação é um sistema de reação e de regeneração química, que data já do séc. XIX, e que funciona em ciclos segundo o princípio explicado no subcapítulo “8.4. Combustão e Gasificação em ciclos de reação – regeneração química (*Chemical Looping*)”.

Num ciclo de carbonatação-calcinação (*calcium looping* ou *carbonate looping*), a mistura gasosa da qual se pretende captar o CO<sub>2</sub> é posta em contacto com uma suspensão de cal (CaO) num **reator de carbonatação de leito fluidizado com recirculação**. Os reatores de leito fluidizado circulante constituem a melhor forma de colocar em contacto grandes volumes de gás com um leito de partículas de forma a maximizar o contacto e, conseqüentemente, a eficiência da captação de CO<sub>2</sub>. Note-se que o volume de gases de exaustão resultante de uma central termoelétrica é muito grande, tipicamente cerca de 300 m<sup>3</sup>/s por cada gigawatt de potência.

A suspensão de óxido de cálcio do leito fluidizado reage com o CO<sub>2</sub> gasoso, à pressão atmosférica, produzindo carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) numa reação exotérmica traduzida pela Equação 33.

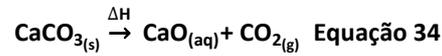
Reação de carbonatação



Neste processo, a separação do CO<sub>2</sub> ocorre por transferência de massa com reação química do CO<sub>2</sub> do meio gasoso para o meio sólido a temperatura elevada, tipicamente 600°C (Abanades 2002) mas podendo variar entre 500°C e 950°C (Abanades 2002; Abunowara e Elgarni 2013; Bosoaga et al. 2009). A mistura gasosa da qual o CO<sub>2</sub> foi captado é libertada pelo topo do reator de carbonatação e pode ser enviada para a atmosfera.

Num segundo reator, o **forno de calcinação**, o processo é revertido, regenerando o carbonato de cálcio novamente em CO<sub>2</sub> e óxido de cálcio (Equação 34) a temperatura superior a 950°C (Alonso et al. 2009).

Reação de calcinação



A suspensão de óxido de cálcio regenerado na etapa de calcinação é reciclada para o reator de carbonatação, fechando o ciclo reativo (*looping*) tal como se exemplifica na Figura 14.

Em alternativa à calcite (CaCO<sub>3</sub>) podem ser também usadas outras substâncias transportadoras de CO<sub>2</sub> como por exemplo dolomite (MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ou silicatos de lítio (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) (Abunowara e Elgarni 2013; Valverde et al. 2015).

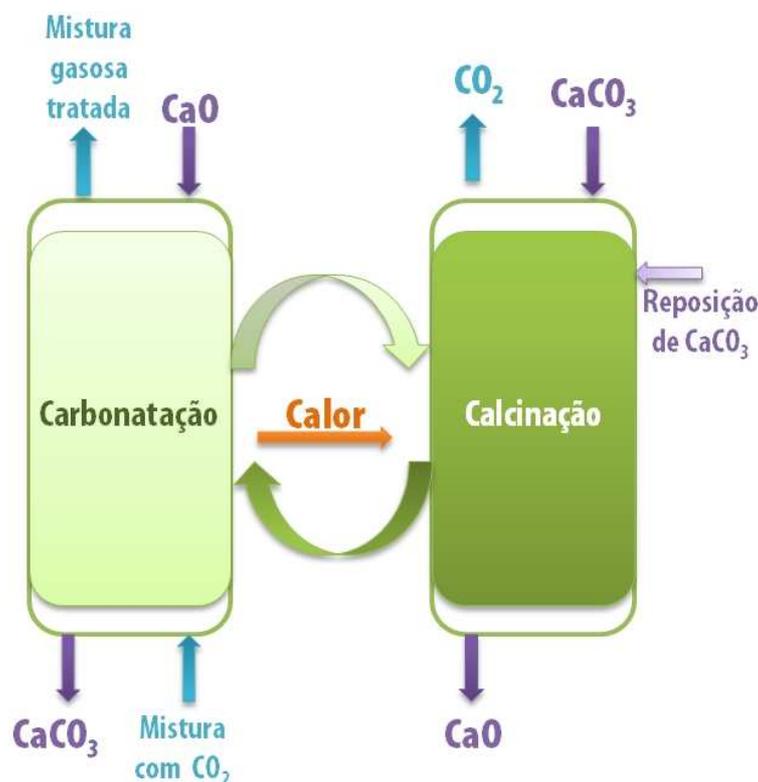


Figura 14. - Esquema processual do processo de carbonatação-calcinação para captação de CO<sub>2</sub>.

O forno de calcinação consome uma fração importante – 35 % a 50 % - da energia necessária ao processo de separação, para aquecer o forno à temperatura de pelo menos 950°C e para dispor de energia para a reação de regeneração do óxido de cálcio

(Alonso et al. 2009). Por esta razão, associado ao forno de calcinação está incluído um sistema de oxidcombustão, habitualmente com o mesmo combustível que é usado no processo produtivo e que depende de uma unidade ASU para separação de oxigénio do ar. A temperatura do forno de calcinação tem que ser pelo menos cerca de 50°C superior à temperatura no reator de carbonatação (Bosoaga et al. 2009).

A calcite é um mineral muito abundante, pouco dispendioso e de utilização comum. Problemas eventuais que resultem da elevada alcalinidade do calcário podem ser facilmente controlados por neutralização química. Este método de separação de CO<sub>2</sub> tem sido estudado por vários autores para aplicação aos gases de combustão de centrais termoelétricas a gás natural (Berstad et al. 2014; Cormos 2015), a carvão (Dieter et al. 2013) e ainda, cimenteiras (Balfe et al. 2014; Bosoaga et al. 2009; Chang et al. 2014).

A tecnologia de captação de CO<sub>2</sub> por ciclos de carbonatação-calcinação encontra-se demonstrada à escala industrial TRL 6 por diversos projetos internacionais de dimensão considerável:

- Pelo instituto ITRI (*Industrial Technology Research Institute*) em Taiwan (Chang et al. 2014; Chang et al. 2013) atingindo eficiências de captação superiores a 85 %;
- Na Alemanha, pelo instituto EST-TUD (*Institute of Energy Systems and Technology - Technische Universität Darmstadt*) que relata eficiências de captação superiores a 90 % (Kremer et al. 2013; Reitz et al. 2014; Ströhle et al. 2014), e
- Pelo projeto do consórcio ReCaL (<http://recal-project.eu/>) situado em Espanha, aplicado à central termoelétrica a carvão de La Pereda (Mieres, Astúrias) e que inclui no desenho processual uma unidade adicional de carbonatação (Diego et al. 2014; Sánchez-Biezma et al. 2013).

e ainda por outros projetos de demonstração de escala menor na Alemanha, no Canadá e no Reino Unido.

Esta tecnologia constitui uma das formas mais promissoras de captar CO<sub>2</sub> de gases de combustão de centrais termoelétricas e de cimenteiras, sem incorrer em penalizações energéticas elevadas. Se for conseguida a integração energética do sistema produtivo com o processo de carbonatação-calcinação, permitindo recuperar uma grande parte da energia da corrente gasosa e de sólidos que deixam o forno de calcinação, é

---

possível limitar a redução da eficiência energética a cerca de 5-6 % (Lara et al. 2014; Romano et al. 2013). O processo de integração energética é específico para cada unidade industrial e pressupõe uma cuidada análise de *pinch* de todos os equipamentos de permuta de calor.

A empresa Alstom patenteou o processo de carbonatação-calцинаção na tecnologia *Alstom's Regenerative Calcium Cycle* (RCC) que foi desenhada para captar CO<sub>2</sub> de gases de combustão, ou seja, para operar a temperaturas de cerca de 900°C e à pressão atmosférica (ou até 4 bar) usando calcário como substância transportadora. Este sistema encontra-se em fase de testes à escala piloto na empresa norueguesa produtora de cimentos Norcem (Balfe et al. 2014).

Uma das principais limitações deste processo é a capacidade de regeneração do CaO e de reutilização, que vai diminuindo com o número de ciclos carbonatação – calcinação, e que é resultante da reação com SO<sub>x</sub> presente na corrente gasosa para formar CaSO<sub>4</sub> (Bosoaga et al. 2009). A contaminação do CaO exige a adição de reagente novo em cada ciclo reacional e a purga do CaSO<sub>4</sub>, que poderá, eventualmente ser incorporado no processo de fabrico de clínquer.

## 14. Sistemas híbridos

Os sistemas híbridos são associações de tecnologias, normalmente já comprovadas, mas que ainda necessitam de integração, quer processual, quer energética, do sistema no seu conjunto. Poderão converter-se em sistemas tecnológicos promissores no entanto, de momento, ainda se encontram em fase precoce de demonstração da tecnologia.

### 14.1. Contactores de membranas

Esta é uma abordagem tecnológica híbrida em que se recorre simultaneamente à separação por absorção e à utilização de membranas com características especiais fabricadas em materiais compósitos ou poliméricos e hidrofóbicos (Li et al. 2013b; Nguyen et al. 2011). Trata-se de um processo de transferência de massa gás-líquido através de uma membrana com reação química na fase líquida. Neste tipo de configuração, as colunas empacotadas de absorção e de dessorção são substituídas por sistemas de membranas em contínuo tal como o esquematizado na Figura 15. Uma membrana de estrutura composta e microporosa, não necessariamente seletiva ao  $\text{CO}_2$ , separa de um lado, a mistura gasosa contendo o  $\text{CO}_2$  e, do outro lado, a solução absorvente, por exemplo, uma solução aquosa 30 % (em massa) de MEA (Albarracin Zaidiza et al. 2014; Rongwong et al. 2013). A força motriz para a separação do  $\text{CO}_2$  dos restantes gases de mistura é a reação química com a solução absorvente mas, neste tipo de sistema a área de contacto entre a fase gasosa e a fase líquida é aumentada por ação da membrana o que permite operar em equipamentos de dimensão muito mais reduzida do que é habitual quando se utilizam as colunas de absorção e, em consequência, permitir a diminuição dos custos energéticos de operação (Chabanon et al. 2015).

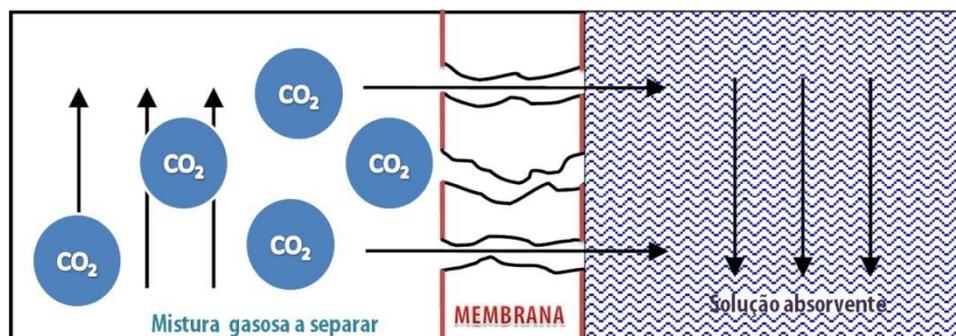


Figura 15. – Esquema de funcionamento de um contactor de membranas  
Imagem adaptada do trabalho de Hallvard F. Svendsen (Svendsen 2014).

Alguns sistemas deste tipo funcionam em configurações de membranas de fibras ocas alinhadas no interior de um tubo (Rongwong et al. 2013). No interior dos segmentos de membranas circula a solução absorvente e, pelo exterior das fibras, a mistura gasosa. Outra vantagem deste tipo de sistema híbrido é que pode ser aplicado a misturas gasosas nas quais a pressão parcial do  $\text{CO}_2$  a separar é reduzida, tal como acontece nos gases de queima da combustão convencional em ar. Apesar de, recentemente, se registarem vários trabalhos de investigação neste campo, sobretudo em França (no CNRS - *Centre National de la Recherche Scientifique*), esta tecnologia ainda está em fase de desenvolvimento piloto TRL 5 / TRL 6 sendo a empresa americana Porogen ([www.porogen.com](http://www.porogen.com)) uma das envolvidas no desenvolvimento deste sistema tecnológico em parceria com a organização GTI (GTI - *Gas Technology Institute* [www.gastechnology.org](http://www.gastechnology.org)) (Li et al. 2015).

## 14.2. Utilização de membranas para a captação de oxigénio para a oxicombustão

A utilização de membranas para a separação do oxigénio do ar em associação com a oxicombustão é uma alternativa ao processo de destilação criogénico comercialmente disponível. Este tipo de separação pode ser conseguido usando membranas poliméricas à temperatura ambiente ou então membranas cerâmicas que são resistentes a temperaturas mais elevadas (Chen et al. 2015b). As membranas poliméricas são bastante acessíveis, fáceis de se adaptar a configurações operacionais

---

e com este tipo de materiais, obtêm-se misturas gasosas ricas em oxigénio, uma vez que, normalmente, os polímeros usados nas membranas tem limitações de seletividade na separação  $O_2 / N_2$ . Em contraste, as membranas cerâmicas permitem obter oxigénio puro dado que só esta molécula é capaz de atravessar a estrutura cerâmica da membrana.

## 14.2. Separação criogénica com membranas

Este sistema associa uma etapa inicial de separação de  $CO_2$  usando membranas com uma etapa posterior de separação criogénica para conseguir uma concentração adicional de  $CO_2$  na mistura resultante da separação com membranas (Zhang et al. 2014). A mistura rica em  $CO_2$  que resulta da unidade de separação com membranas é comprimida, pré-arrefecida e alimentada ao sistema criogénico. De forma a se conseguir a concentração final de 95 % de  $CO_2$ , a mistura rica em  $CO_2$  é submetida a etapas sucessivas de arrefecimento e de descompressão fazendo uso do efeito de expansão adiabática de Joule-Thompson.

## 14.3. Outras tecnologias emergentes

Conforme referido anteriormente neste trabalho, o ritmo de investigação e de desenvolvimento de soluções para a captação de  $CO_2$ , no contexto da CCUS, tem sido extraordinariamente pródigo em melhorias de sistemas já comercializados e em novos processos, sobretudo, em sistemas de tecnologias híbridas. De toda esta evolução tecnológica dá conta o enorme volume de publicações científicas, atualmente a um ritmo superior a 2000 títulos por ano apenas no assunto “captação de  $CO_2$ ”, e também o elevado número de patentes registadas neste domínio. Dada a diversidade de novas alternativas - estima-se que existirão atualmente mais 100 possibilidades tecnológicas

---

para a captação de CO<sub>2</sub> (embora, evidentemente, em estados de desenvolvimento tecnológico TRL bem diferenciados), é tarefa desproporcionada, no contexto deste trabalho, mencioná-las exaustivamente, uma vez que muitas destas soluções emergentes só eventualmente tomarão forma comercial e, a confirmar-se essa eventualidade, levará uma década a atingir esse estágio, enquanto que outras tecnologias, possivelmente, não chegarão sequer a seguir essa evolução.

Sobre o estado da arte das tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> emergentes sugere-se a consulta de dois importantes relatórios publicados pelo consórcio americano *Energy & Environmental Research Center* - EERC (Cowan et al. 2011) e pela empresa norueguesa Sintef (Størset et al. 2013).



**POTENCIAL DE APLICAÇÃO DAS TECNOLOGIAS DE  
CAPTAÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM PORTUGAL**



De acordo com o exposto anteriormente em “4. Estratégia geral de combate às alterações globais: soluções para a redução das emissões de GEE”, a política climática nacional, no horizonte 2030, que se encontra definida pelas três componentes fundamentais já mencionadas - **QEPiC**, **ENAA 2020** e **PNAC 2020/2030** – e reforçada pelo **Compromisso para o Crescimento Verde** (Ministério do Ambiente Ordenamento do Território e Energia 2015), prevê um nível de redução global de emissões de GEE entre 30 % e 40 % para 2030, comparativamente às emissões do ano de 2005. Este nível de reduções corresponde a emissões globais nacionais anuais de cerca de  $53 \times 10^6$  ton CO<sub>2eq</sub> (Ministério do Ambiente Ordenamento do Território e Energia 2015). Deste valor global, prevê-se que cerca de 65 % de redução das emissões provenha dos setores de atividade CELE enquanto que cerca de 31 % das reduções tenha origem nos setores de atividade que não estão incluídos no sistema CELE, concretamente: 69 % de redução no setor dos serviços, -15 % no uso residencial, -11 % na agricultura, -26 % nos transportes e igual nível de redução no tratamento de resíduos.

Até final de 2012, todas as instalações nacionais registadas na APA (Agência Portuguesa do Ambiente) e com licenciamento ambiental adequado à sua atividade industrial, nomeadamente detentoras de um Título de Emissão de Gases com Efeito de Estufa (TEGEE), possuíam licenças de emissão de GEE gratuitas, senão na totalidade, pelo menos na maior parte (>90 %) das emissões libertadas anualmente para a atmosfera. No entanto, com a entrada em vigor do mercado CELE – Comércio Europeu de Licenças de Emissão estabelecido pela Diretiva CELE 2009/29/CE (Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia 2009a), o número de licenças gratuitas para a indústria tornou-se restrito e abrange apenas alguns setores de atividade, nos quais as questões de mercado e, sobretudo de competitividade, são importantes. Este não é o caso do setor da produção de energia elétrica e calor em Portugal, onde, de 2013 em diante, deixaram de ser concedidas licenças de emissão de GEE gratuitas (Agência Portuguesa para o Ambiente (APA) 2012).

O mercado CELE abrange todos os países da União Europeia e ainda aqueles que, apesar de não serem membros da UE, queiram integrar-se no regime CELE. Assim, a distribuição das licenças de emissão de GEE gratuitas é contabilizada globalmente, ao nível de todos os países da União Europeia e, apenas são contemplados com licenças

---

de emissão de GEE gratuitas as instalações industriais que correspondam aos padrões de referência energética mais eficientes, com menos emissões de GEE e que correspondem à aplicação das “Melhores Técnicas Disponíveis - MTD”. Estes padrões de referência foram definidos ao nível da UE e segundo o princípio “um produto = um padrão de referência”, o que significa que esta metodologia não diferencia pela tecnologia adotada, pelo tipo de combustível usado, pela dimensão da instalação industrial nem sequer pela localização geográfica da instalação. O princípio baseia-se unicamente na procura da economia de “baixo-carbono”. A listagem dos documentos relativos às Melhores Técnicas Disponíveis para diversos setores de atividade industrial encontra-se disponível no sítio de internet do Departamento Europeu para a Prevenção e Controlo Integrados da Poluição (EIPPCB - *European IPPC Bureau* <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/>).

O critério adotado para a atribuição de licenças de emissão de GEE gratuitas aplica uma estratégia de *benchmarking* dentro de cada setor industrial, penalizando as unidades industriais mais poluentes e energeticamente menos eficientes, relativamente a um padrão de referência tecnológico que, a par das boas práticas industriais, se baseia nos processos que resultam em menor quantidade de emissões de GEE e de poluentes. Esta visão integrada e abrangente das emissões industriais poluentes e de GEE foi também o fio condutor da reformulação, efetuada em 2010, à “Diretiva da Prevenção e do Controlo Integrado da Poluição - PCIP”, atualmente designada como Diretiva de Emissões Industriais (Diretiva DEI) n.º 2010/75/UE que está transposta pelo Decreto-Lei n.º 127/2013 (Ministério da Agricultura do Mar do Ambiente e do Ordenamento do Território 2013a). De acordo com o previsto na Diretiva DEI, nomeadamente no Art. 36.º relativo ao “Armazenamento Geológico de Dióxido de Carbono”, é necessário prever meios técnicos de captação e transporte de CO<sub>2</sub> e, ainda, locais adequados para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> para todas as instalações de combustão com potência elétrica nominal igual ou superior a 300 MW e cujo licenciamento seja posterior à entrada em vigor da Diretiva 2009/31/CE (Diretiva CCS). As novas instalações devem ainda planear o espaço e o *layout* necessários para a instalação dos equipamentos de captação, compressão e acondicionamento do CO<sub>2</sub> produzido nessas instalações.

No Anexo III da Diretiva DEI (n.º 2010/75/UE) encontram-se listados os “Critérios para a determinação das melhores técnicas disponíveis” usados para a definição dos critérios de *benchmarking* aplicados à distribuição das licenças de emissão gratuitas.

No regime CELE atualmente em vigor, iniciado em 2013 e definido pela referida Diretiva CELE transposta para a legislação nacional pelo Decreto-Lei n.º 30/2010 (Ministério da Agricultura do Mar do Ambiente e do Ordenamento do Território 2013c), estão abrangidas 206 unidades industriais nacionais.

Em todos os setores de atividade discriminados nesse diploma, com exceção do setor da energia – produção de eletricidade e calor -, foram atribuídas licenças de emissão de GEE gratuitas a todas as instalações que preenchem as condições para integrarem o sistema CELE, sendo que a quantidade gratuita atribuída diminui progressivamente no período de 2013 a 2020 (Agência Portuguesa do Ambiente 2013). A listagem final da “Tabela de Alocação Nacional (NAT) para o período 2013-2020” pode ser consultada na página de internet da APA relativa a “Instrumentos: Comércio Europeu de Licenças de Emissão (CELE)”, na sua versão mais recente, com data de 19 de novembro de 2013, e que se encontra disponível no endereço: <http://www.apambiente.pt/zdata/DPAAC/CELE/NAT%20PT-final.pdf>. O mercado CELE funciona exclusivamente em regime de leilão ao nível da União Europeia e outros países interessados.

No contexto atual, o leque de opções para as empresas com instalações industriais que, ou deixaram de ter licenças de emissão de GEE gratuitas, ou cujo volume de licenças gratuitas não satisfaz os níveis de emissões de CO<sub>2</sub> correspondente às horas de laboração regular, é o seguinte:

- Aquisição, no mercado CELE, da quantidade de licenças de emissões de GEE necessária para a laboração da unidade industrial e incorporação dos custos associados a esta aquisição no produto final, funcionando como custo de produção adicional. Atualmente esta é a situação das empresas do setor da produção de energia elétrica e calor, uma vez que o custo correspondente à aquisição das licenças no mercado CELE é imputado ao consumidor final da energia elétrica /calor.

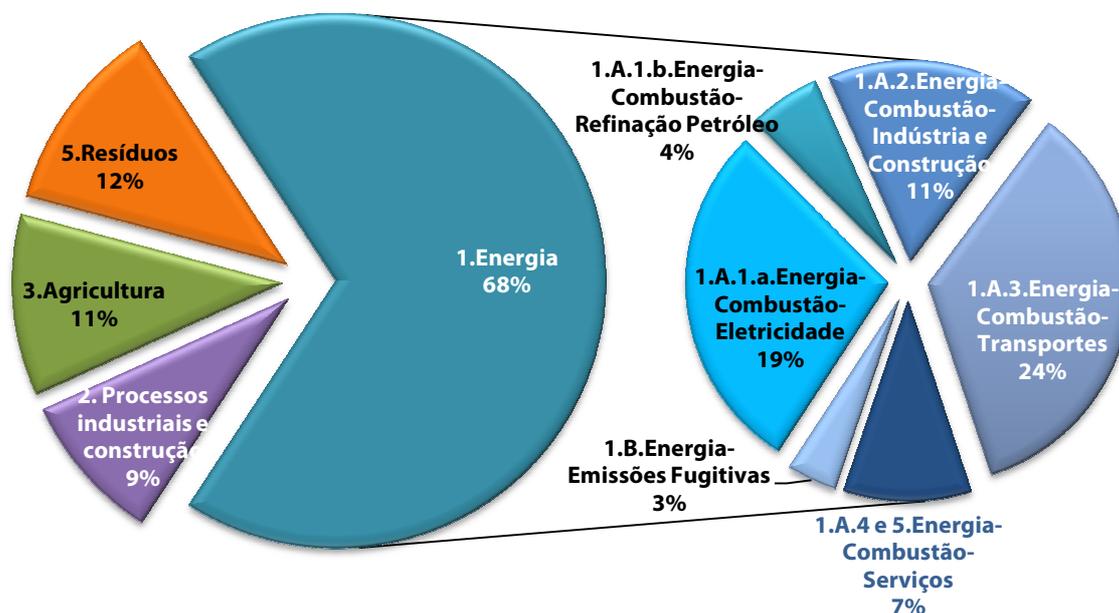
- 
- Redução das emissões de GEE por modificação do processo produtivo, adaptando-se às MTD em vigor, de forma a diminuir as emissões de GEE para os níveis equivalentes aos dos produtos produzidos através das tecnologias do padrão de referência. Contudo, uma vez que a negociação das licenças de emissão gratuitas é feita ao nível global da UE não existem garantias de que esta modificação do processo produtivo resulte na atribuição de licenças gratuitas. Há ainda que tomar em consideração que a tendência global do mercado CELE se manifesta na redução progressiva das licenças de emissão atribuídas a título gratuito.
  - Redução das emissões de GEE por aplicação de tecnologias de captação de CO<sub>2</sub>, que constitui o objeto de estudo do presente trabalho.

## 15. Caracterização das fontes emissoras de GEE dos setores industriais nacionais identificados com potencial de captação de CO<sub>2</sub>

A avaliação do potencial para a adoção das tecnologias CCUS em Portugal inicia-se pela identificação das fontes emissoras e quantificação do volume anual de emissões dessas fontes.

Atualmente, segundo a metodologia definida pelo Painel Intergovernamental para as Alterações Climáticas (IPCC), a contabilização das emissões de CO<sub>2</sub> (e outros GEE) por fontes e remoções por sumidouros é feita segundo os setores de atividade humana (industrial e económica) com base na quantidade e no tipo de combustível utilizado, por meio de balanços de massa e de energia (Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC e National Greenhouse Gas Inventories Programme 1997; Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC et al. 2011). Em território nacional, a APA – Agência Portuguesa do Ambiente é a entidade responsável pela compilação, contabilização e verificação dos dados de emissões de GEE e também pela comunicação da informação à União Europeia e ao IPCC no âmbito dos compromissos internacionais acordados, concretamente, através da elaboração dos relatórios dos inventários nacionais das emissões de GEE, relatórios NIR – *National Inventory Report*. O mais recente (com data de 2015) relatório NIR de inventários nacionais enviado por Portugal às Nações Unidas engloba as emissões e remoções verificadas em território nacional desde 1990 até 2013. Segundo dados do relatório NIR de 2015, em 2013, as emissões de GEE oriundas da combustão de fósseis totalizaram mais de  $44 \times 10^6$  ton de CO<sub>2eq</sub> e representaram cerca de 68 % das emissões totais verificadas em Portugal que ascenderam a  $65,1 \times 10^6$  ton de CO<sub>2eq</sub> (Pereira et al. 2015a). O dióxido de carbono é o GEE predominante, contabilizando cerca de 73 % das emissões totais de GEE.

Na Figura 16 apresentam-se os setores de atividade com maior importância na emissão de GEE em Portugal, segundo as categorias definidas pelo IPCC e conforme dados da APA, constante no relatório NIR de 2015.



**Figura 16. - Origem das emissões de GEE produzidas em Portugal em 2013**  
 Categorias de setor de atividade definidas pelo IPCC. Dados obtidos do Relatório de Anual do Inventário Nacional de GEE submetido pela Agência Portuguesa do Ambiente às Nações Unidas em 2015 (Pereira et al. 2015a).

Em 2013, conforme se observa na Figura 16, as atividades do setor energético (correspondente à categoria do IPCC “1. Energia”), ou mais concretamente, a combustão de substâncias fósseis e as emissões fugitivas, foram responsáveis por mais de 68 % das emissões globais de GEE em Portugal que, globalmente, totalizaram 65,1 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente (este valor não inclui as alterações pelo uso do solo LULUCF). As diversas atividades específicas englobadas na categoria “1.Energia” encontram-se discriminadas no círculo menor do gráfico da Figura 16 (lado direito da figura).

Dos dados disponíveis no relatório NIR de 2015 destacam-se as seguintes conclusões:

- O setor dos transportes é o setor de atividade económica com maior responsabilidade nas emissões de GEE totalizando quase 24 % das emissões totais nacionais. Em particular, o transporte rodoviário representa mais de 96 % das emissões de GEE do setor dos transportes, correspondendo a cerca de 14,7 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente na sua maioria (77 %) com origem na frota movida a gasóleo.

- A produção de eletricidade e de energia térmica (categoria 1.A.1.a.) representou cerca de 19 % das emissões totais de GEE no país. Analisando a origem das emissões conforme o combustível utilizado verifica-se que:
  - Quase 10 milhões (71 %) de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente provieram de combustíveis sólidos (principalmente carvão);
  - 1,5 Milhões (11 %) de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente originaram de combustíveis gasosos (gás natural);
  - Cerca de 0,8 milhões (6 %) de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente de combustíveis líquidos (sobretudo gasóleo) e,
  - 1,3 Milhões (9 %) de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente tiveram origem na combustão de biomassa.

Neste setor eletroprodutor, o consumo de biomassa demonstra uma clara tendência de crescimento, resultante do número crescente de centrais de cogeração a funcionar com alimentação variada de combustíveis, tipicamente a associação da biomassa e do gás natural.

- Os processos de combustão na indústria transformadora e de construção (sob a designação 1.A.2.Energia-Combustão Indústria e Construção) resultam do funcionamento de caldeiras, fornos, motores e outros equipamentos de combustão auxiliares para os processos de fabrico, e emitem maior quantidade de GEE - 11 % das emissões - do que os processos de fabrico propriamente ditos (correspondem à designação 2.Processos industriais e construção), que representam apenas cerca de 9 % das emissões totais de GEE. No conjunto, as atividades industriais são responsáveis por cerca de 20 % das emissões globais de GEE.

Em Portugal, embora o setor dos transportes seja responsável pelo maior volume de emissões de GEE, as fontes emissoras (veículos) são móveis, em número muito elevado e, individualmente, emitem quantidades que não são suscetíveis de captação porque, de momento, as tecnologias de captação existentes seriam impraticáveis à escala do tubo de escape de um automóvel. Por outro lado, no setor da transformação de energia, cada central termoelétrica é uma fonte emissora estacionária que, individualmente, concentra emissões de grandes quantidades de GEE e, por esta razão,

são vistas como sendo o setor de atividade que tem maior potencial de rentabilização de eventuais investimentos tecnológicos com o objetivo da captação do CO<sub>2</sub>. Os equipamentos de combustão e outros presentes nas unidades industriais representam também fontes estacionárias emissoras de CO<sub>2</sub> que são suscetíveis de utilizarem as tecnologias de captação.

Atualmente, as tecnologias comercialmente existentes para a captação do CO<sub>2</sub> resultante da combustão são ainda bastante dispendiosas, quer no investimento inicial em equipamento especializado, quer nos custos de operação (sobretudo no que respeita à energia necessária para efetuar o processo de separação do CO<sub>2</sub> dos restantes gases e para a sua compressão) e, por conseguinte, é impraticável projetar unidades para instalações de pequena dimensão. Segundo critério estipulado pelo IPCC, em 2005, consideram-se como grandes fontes estacionárias, as unidades industriais com emissões anuais superiores a 100 000 ton CO<sub>2</sub> /ano (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2005). Este valor mínimo de emissão anual de cem mil toneladas é também o adotado no registo europeu E-PRTR (*European Pollutant Release and Transfer Register*) onde se encontram referenciadas todas as instalações industriais europeias com licenças ambientais (<http://prtr.ec.europa.eu>).

À escala mundial, no contexto dos países da OCDE e até da UE, Portugal pode ser considerado um país de dimensão geográfica e nível populacional reduzidos e o tecido industrial do país reflete também essa dimensão reduzida. No entanto, importa realçar que o limite mínimo de emissão de  $1 \times 10^5$  ton CO<sub>2</sub> /ano do IPCC, para considerar uma fonte emissora como “grande fonte emissora estacionária”, é considerado dimensão de escala piloto em países grandes (em termos geográficos e industriais) como é o caso dos E.U.A., da China, da Austrália ou do Canadá, onde o nível de emissões de CO<sub>2</sub> por unidade industrial pode corresponder a cerca de 50 % das emissões anuais industriais totais em Portugal. Nestes países e, tal como se pode observar pelos exemplos listados nos Quadros 4 a 6, a escala de demonstração corresponde a quantidades de cerca de 400 mil toneladas de CO<sub>2</sub> por ano. Neste trabalho, adotou-se como critério mínimo para considerar a aplicação das tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> numa instalação industrial, o valor de 100 mil ton CO<sub>2</sub>/ano estipulado pelo IPCC e que é também adotado pela Agência Europeia do Ambiente (EEA – *European Environment Agency*) no sistema de registo de poluentes E-PRTR já mencionado.

Tomando em consideração este critério e as tecnologias de captação atualmente disponíveis, alguns setores de atividade industrial apresentam características mais promissoras para a aplicação das tecnologias de captação, face a outros setores, quer pela elevada quantidade de CO<sub>2</sub> emitida, quer pela concentração de CO<sub>2</sub> no efluente gasoso a captar. Como exemplos de grandes fontes estacionárias, contam-se, entre outros, os seguintes setores de atividade e equipamentos emissores de CO<sub>2</sub>:

- Equipamentos de combustão de substâncias fósseis e de biomassa (e que, ocasionalmente envolvem a valorização energética de resíduos) utilizados no setor eletroprodutor e em diversos setores industriais para provisão de energia elétrica, de energia térmica (calor) e para diversos processos de fabrico: caldeiras de combustão, caldeiras de recuperação, fornos, turbinas e motores;
- Unidades de produção de cimento e de cal: principalmente fornos de *clínquer*, fornos de cal, caldeiras;
- Refinarias de petróleo: reatores, caldeiras, colunas de destilação, colunas de absorção, diversos equipamentos específicos;
- Siderurgias: altos-fornos, fornos de fundição, aquecedores de ar, etc.;
- Produção de pasta de papel e de papel: digestores de celulose, tanques de branqueamento, fornos de cal, caldeiras de biomassa, caldeiras de recuperação de licores negros, evaporadores, etc.;
- Fábricas de produtos químicos de síntese: neste caso os equipamentos emissores de CO<sub>2</sub> são muito variáveis porque são dependentes do processo produtivo. Os produtos mais relevantes fabricados em Portugal são: etileno, e outros polímeros, ácido nítrico e/ou nitrato de amónio, carbonato de sódio e formaldeído.

Neste trabalho, para a análise do potencial de captação de CO<sub>2</sub> das fontes emissoras industriais, considerou-se apenas o território de Portugal continental: os arquipélagos dos Açores e da Madeira são excluídos por razões de natureza geográfica – insularidade; logística – volume de emissões de GEE reduzido e geológica – sismicidade e tipo de formações geológicas não adequado à sequestração. Em concreto:

- O arquipélago dos Açores é constituído por ilhas de origem vulcânica, onde a atividade sísmica é muito frequente, o que torna a região altamente improvável para a sequestração geológica;
- Consideraram-se apenas fontes estacionárias emissoras de CO<sub>2</sub> com um volume médio anual superior a 100000 toneladas de CO<sub>2</sub>. Nas ilhas, a atividade industrial é pouco significativa, a dimensão das unidades industriais é reduzida assim como as respetivas emissões de GEE;
- Em ambos os arquipélagos as fontes estacionárias com maior volume de emissões são as centrais termoelétricas;
- Colocando como hipótese a captação de CO<sub>2</sub> destas unidades eletroprodutoras, o destino final a dar ao CO<sub>2</sub> captado, pela falta de locais geologicamente adequados para a sua sequestração geológica, teria obrigatoriamente que ser a utilização industrial, contudo, as possibilidades de utilização do CO<sub>2</sub> captado são bastante limitadas pelo número reduzido de processos industriais existentes em ambos os arquipélagos. A conceção e projeto de unidades CCUS é demasiado dispendiosa em recursos humanos, técnicos e financeiros para ser aplicada a escalas de dimensão tão reduzida como teria um eventual projeto de Captação e Utilização de CO<sub>2</sub> nos arquipélagos da Madeira ou dos Açores;
- Os recursos naturais dos arquipélagos da Madeira e dos Açores são abundantes o que permite, desde que haja a vontade política para o fazer, a implantação profícua dos processos de transformação de energia a partir das fontes renováveis, não apenas as que são atualmente mais expressivas em território continental (eólica, hídrica e solar) mas principalmente a energia geotérmica e também a energia das ondas e das marés. Assim, é convicção da autora que, mesmo apesar das limitações geográficas inerentes a territórios insulares, recursos tão generosos em fontes de energia renovável permitirão que as ilhas sejam cada vez mais sustentadas nas fontes de energia renovável sobretudo para a produção elétrica e de calor que é o setor industrial com maior volume de emissões, para além dos transportes, conforme referido anteriormente.

De acordo com a classificação definida pelo IPCC (anteriormente referida), contabilizam-se no sistema CELE (Agência Portuguesa do Ambiente 2013), diversas

unidades industriais, pertencentes a diferentes setores de atividade, e que se encontram agrupadas no Quadro 21.

**Quadro 21. - Emissões agregadas de CO<sub>2</sub> das unidades industriais, no ano de 2013**  
Unidades pertencentes ao atual sistema CELE (Agência Portuguesa do Ambiente 2013) agrupadas por setor de atividade de acordo com os critérios de classificação do IPCC. Valor percentual calculado relativamente ao valor total de emissões nacionais de GEE correspondentes a 65071457 ton CO<sub>2</sub>equivalente declarado no último relatório NIR.

Sector de atividade (de acordo com a classificação IPCC)	Número de unidades industriais no regime CELE	Emissões de CO <sub>2</sub> em 2013 (ton CO <sub>2</sub> )	Importância do setor de atividade nas emissões (%)
<b>Produção de eletricidade e calor</b>	<b>28</b>	<b>13 872 475</b>	<b>21 %</b>
Refinação de petróleo	2	3 696 377	6 %
Ferro e Aço (Siderurgia)	2	143 302	0 %
Química	16	1 039 914	2 %
<b>Pasta de papel (e papel)</b>	<b>7</b>	<b>5 587 324</b>	<b>9 %</b>
Alimentar e tabaco	21	873 658	1 %
<b>Cimento</b>	<b>6</b>	<b>4 433 273</b>	<b>7 %</b>
Cerâmica	73	266 469	0 %
Vidro	8	156 790	0 %
Têxtil	6	690 736	1 %

Os setores de atividade listados no Quadro 21 incluem o fabrico dos seguintes produtos:

**Cerâmica** - louças, tijolos, telhas, azulejos e outros materiais cerâmicos de construção, decorativos e de revestimento.

**Vidro** – todo o tipo de vidro para uso doméstico, comercial, construção civil e industrial: vasilhame, louça, decorações, painéis para janelas, etc.

**Energia** – eletricidade e calor, quer para a distribuição em rede nacional quer para utilização industrial direta.

**Pasta de papel e papel** – processamento de madeira, fabrico de pasta de celulose, de papel e de cartão.

**Alimentar, bebidas e tabaco** – farinhas, óleos, bebidas, laticínios, conservas e tabaco;

**Indústria Química** em geral – inclui síntese de produtos químicos: polímeros, resinas, biodiesel, fabrico de componentes mecânicos e elétricos e montagem automóvel.

**Cimento e cal** – inclui a produção de *clínquer*, de cimento e de cal.

---

**Têxtil** – inclui fiação, tinturaria e acabamentos de fios, de fibras e de tecidos têxteis.

Do quadro anterior destacam-se a negrito, pela quantidade total de CO<sub>2</sub> emitida em 2013, três setores de atividade: produção de eletricidade e calor, pasta de papel e ainda cimento. No conjunto as três atividades são responsáveis pela emissão de 23 893 072 ton de CO<sub>2</sub> que correspondem a cerca de 37 % das emissões totais de GEE no ano de 2013. Neste trabalho, a viabilidade de aplicação das tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> incidirá nestes setores de atividade que incluem as maiores instalações industriais do país.

Uma característica comum aos três setores de atividade identificados no Quadro 21 como prioritários na avaliação do potencial para aplicação de tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> é o facto do GEE principalmente emitido por essas fontes ser o CO<sub>2</sub>. O investimento em tecnologias de captação tem sido direcionado para o CO<sub>2</sub> em detrimento dos restantes GEE e, por conseguinte, atualmente não existem muitas opções para as emissões de metano que são um dos GEE importantes nas emissões das refinarias, por exemplo.

Quer nas refinarias, quer no setor de indústria química, o potencial de captação de CO<sub>2</sub> não é desprezável, contudo, no contexto deste trabalho que é genérico e tem como objetivo a avaliação inicial do potencial de aplicação das tecnologias de captação de CO<sub>2</sub>, não existe lugar para a análise detalhada de processos de fabrico muito distintos que caracterizam as refinarias e também as unidades químicas do país. Uma vez que a estratégia e a opção de tecnologias de captação depende, não só da composição do efluente gasoso de onde se pretende captar o CO<sub>2</sub> mas, também, do processo de fabrico que dá origem a esse efluente, impõe-se uma análise do processo produtivo. As refinarias de petróleo caracterizam-se por terem um grande número de processos reacionais e de separação que originam uma grande complexidade de correntes líquidas e gasosas e, conseqüentemente, uma elevada diversidade de composição de misturas gasosas. Embora no país existam apenas duas refinarias, como os objetivos de produção são distintos entre ambas, também os seus processos são diferentes. Em Sines é processado a maior parte do petróleo bruto e, em Matosinhos transformam-se

produtos intermédios oriundos de Sines mas existe também uma fábrica de hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno) (Pereira et al. 2015a).

É de salientar que na refinaria de Matosinhos, de menor dimensão que a de Sines, existem cinco unidades produtivas distintas: quatro fábricas - de lubrificantes, de aromáticos, de óleos base e de combustíveis -, e também uma central termoelétrica e de cogeração para assegurar as necessidades energéticas da refinaria (Galp Energia SGPS S.A. 2013).

Em situação análoga à das refinarias encontram-se outras indústrias químicas, nomeadamente de síntese química (polímeros, adubos, revestimentos, etc.) cujos processos de fabrico apresentam enorme variabilidade. Existem duas siderurgias em Portugal, mas ambas são recuperadoras de sucata: a da Maia com atividade muito reduzida e a do Seixal, a única que atualmente fabrica aço.

No quadro seguinte apresentam dados relativos ao consumo de energia e às emissões específicas por setor de atividade identificado como importante no contexto nacional e no enquadramento deste trabalho: eletroprodutor, pasta de papel e cimento. Os valores percentuais indicados no Quadro 22 são calculados relativamente ao valor total de emissões de CO<sub>2</sub> no ano de 2013 que totalizou 47,408×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>.

**Quadro 22. – Dados específicos do consumo de energia e de emissões de CO<sub>2</sub> verificados em grandes fontes emissoras nacionais**  
**Dados de 2013 agrupados por setor de atividade com base nos relatórios nacionais de inventários de emissões NIR de 2015 (Pereira et al. 2015a; Pereira et al. 2015b)**

Sector de atividade	Consumo específico energia GJ/ton produto	Emissões de CO <sub>2</sub> específicas	Potencial de captação em Portugal (emissões 2013)
Eletricidade e calor – <b>carvão</b> (2 centrais termoelétricas)	25,7 GJ energia /ton carvão 10,2 MJ/kWh (eficiência ~45 %)	92 - 95 Kg CO <sub>2</sub> /GJ energia final	<b>9 997 337 ton</b> (21 %)
Eletricidade e calor – <b>gás natural</b> (9 centrais termoelétricas)	38,3 GJ energia /m <sup>3</sup> gás natural 6,3 MJ/kWh (eficiência ~57 %)	56 - 57 Kg CO <sub>2</sub> /GJ energia final	<b>2 306 798 ton</b> (5 %)
<b>Cimento</b> (6 instalações de produção)	2,9 – 3,7 GJ /ton clínquer (processo de via seca) 110 kWh / ton cimento	530 kg CO <sub>2</sub> /ton clínquer 830 kg CO <sub>2</sub> /ton cimento	<b>4 443 273 ton</b> (9 %)
<b>Pasta de papel</b> e papel (7 instalações de produção)	13,5 – 24 GJ /ton pasta papel (processo Kraft)	375 kg CO <sub>2</sub> /ton pasta	<b>5 587 324 ton</b> (12 %)

Para análise do processo produtivo das atividades produtivas selecionadas neste trabalho tomaram-se como referência as Melhores Técnicas Disponíveis (MTD ou BREF – *Best Reference Document*) que se encontram atualmente publicadas como “Decisões de Execução da Comissão Europeia”:

- “Produção de cimento, cal e dióxido de magnésio” - (European Commission 2013a). Atividade “Cimento, cal e óxido de magnésio” - Categoria 3.1. do Anexo I da Diretiva DEI 2010/75/UE.
- “Fabrico em instalações industriais de pasta de papel a partir de madeira ou de outras substâncias fibrosas” - (European Commission 2014a). Atividade “Pasta de papel, papel e cartão” - Categorias 6.1.a) e 6.1b) do Anexo I da Diretiva DEI 2010/75/UE.
- “1.1. Queima de combustíveis em instalações com uma potência térmica nominal total igual ou superior a 50 MW” - (European Commission 2006). Atividade “Grandes Instalações de Combustão - Categoria 1.1. do Anexo I da Diretiva DEI 2010/75/UE.

Salienta-se que o documento de referência (BREF – *Best Reference Document*) das MTD para a indústria de produção de eletricidade e de calor - Grandes Instalações de Combustão – encontra-se em revisão desde 2013 (Joint Research Centre et al. 2013) no sentido de incorporar as alterações previstas na Diretiva DEI mas não foi ainda aprovado. O atual rascunho para revisão disponível deste documento já inclui as melhores opções tecnológicas para a captação de CO<sub>2</sub> dos gases de exaustão das centrais termoelétricas.

No Quadro 23 listaram-se as grandes fontes emissoras estacionárias, distribuídas por região de Portugal Continental (norte, centro e sul), identificadas segundo o critério de um limite mínimo de emissão de 100 mil toneladas de CO<sub>2</sub> por ano, e correspondentes aos três setores de atividade industrial mais significativos do Quadro 21: energia – eletricidade e calor; produção de cimento e cal; e produção de pasta e de papel.

As zonas geográficas de Portugal continental referidas no Quadro 23, correspondem a:

- Norte: região a norte do rio Douro.

- 
- Centro: zona compreendida entre Aveiro e a região a norte do rio Tejo.
  - Sul: território delimitado a sul do rio Tejo.

Do que foi atrás exposto, conforme se observa no Quadro 23, em Portugal, o nível de emissões por unidade industrial nacional enquadra-se na dimensão global de “escala de demonstração”.

**Quadro 23. - Identificação das fontes antropogénicas emissoras de CO<sub>2</sub> com volume anual de emissões diretas superior a 1×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>, existentes em território continental**

Dados obtidos dos relatórios de 2015 de “Declaração Ambiental” das diversas empresas (CIMPOR - Indústria de Cimentos S. A. 2015a; b; c; EDP - Gestão da Produção de Energia S.A. 2015a; b; SECIL - Companhia Geral de Cal e Cimento S. A. 2014a; b; c). Informação obtida também por consulta da base de dados do sistema E-PRTR Europeu de Registo de Emissões e de Transferências de Poluentes - European Pollutant Release and Transfer Register (European Environment Agency’s (EEA) 2015b)

Sector atividade	Unidade industrial	Localização geográfica	Emissões em 2013 (ton CO <sub>2</sub> )	Tecnologia produção (capacidade produção, combustíveis, processo produtivo, sistemas de tratamento de efluentes)
<b>Região Norte</b>				
1.A.1. a) Instalações de combustão Central termoeleétrica para produção de eletricidade – <b>Gás Natural</b>	Central Ciclo Combinado <b>Tapada do Outeiro</b> , Portgen	Medas, Gondomar - Porto	<b>250 417</b>	1815 MWt, potência efetiva: 990 MWe Ciclo combinado NG (+GO+LPG auxiliares); DLE
1.A.1. a) Instalações de combustão 6.1. a) <b>Pasta de papel</b> 6.1. b) Papel 5.4 Aterro de resíduos não perigosos	Europa&c Kraft Viana, S.A. Europa&c Energia Viana, S.A.	Viana do Castelo	<b>676 718</b>	Produção integrada de Pasta de papel branqueada BEKP pelo processo Kraft – ECF (sulfato) e de 350 kton/ano Papel Central de cogeração de energia térmica 324 MWt e elétrica 87 MWe Combustíveis: NG + WW + Licor negro e GO+FO (auxiliares) Aterro de 223380 ton de resíduos com aproveitamento do biogás
<b>Região Centro</b>				
1.A.1. a) Instalações de combustão Central termoeleétrica para produção de eletricidade - <b>Carvão</b>	Central termoeleétrica do <b>Pêgo, Tejo Energia</b> , Produção e Distribuição de Energia Elétrica S.A.	Abrantes	<b>2 793 224</b>	628 Mwe Caldeira de turbina de vapor HC (FO+GO+LPG auxiliares), ESP+LNOX+WFGD+SCR
1.A.1. a) Instalações de combustão Central de cogeração de energia térmica e elétrica – <b>Gás Natural</b>	Central Ciclo Combinado <b>ElecGás - Pêgo</b>	Abrantes	<b>596 000</b>	837 Mwe; Ciclo combinado NG (+ GO auxiliar); DLE
1.A.1. a) Instalações de combustão Central de cogeração de energia térmica e elétrica – <b>Gás Natural</b>	Central Ciclo Combinado <b>TER Ribatejo</b>	Carregado, Alenquer	<b>242 661</b>	1176 MWe; Ciclo combinado NG (+ GO auxiliar); Eficiência energética 57 %; DLE
1.A.1. a) Instalações de combustão Central termoeleétrica para produção de	Central Ciclo Combinado <b>EDP Lares</b>	Figueira da Foz	<b>234 180</b>	862 MWe; Ciclo combinado NG (+ GO auxiliar); Eficiência energética 58 %; DLE

eletricidade – <b>Gás Natural</b>				
3.1. <b>Cimento</b> e cal 5.4 <b>Coincinação de resíduos não perigosos</b>	Fábrica <b>Maceira-Liz</b> ; Cimentos Maceira e Pataias, S.A. (Semapa SECIL S.A.)	Leiria	<b>385 117</b>	Capacidade produção 1,35×10 <sup>6</sup> ton cimento/ano Clínquer, processo de via seca, cimento Portland cinzento, fornos rotativos. Combustíveis: carvão, coque de petróleo, (NG + FO auxiliares), alternativos: pneus usados
3.1. <b>Cimento</b> e cal	Fábrica <b>Cibra-Pataias</b> ; Cimentos Maceira e Pataias, S.A. (Semapa SECIL S.A.)	Alcobaça	<b>251 533</b>	Capacidade produção 4,5×10 <sup>6</sup> ton cimento/ano Clínquer, processo de via seca, cimento Portland cinzento e cimento branco, fornos rotativos Combustíveis: carvão, coque de petróleo, (NG + FO auxiliares)
3.1. <b>Cimento</b> e cal 5.4 <b>Coincinação de resíduos perigosos</b>	<b>CIMPOR Souselas</b>	Coimbra	<b>950 587</b>	Capacidade produção 2,9×10 <sup>6</sup> ton cimento/ano; Clínquer, processo de via seca, cimento Portland. Redução NO <sub>x</sub> por SNCR
3.1. <b>Cimento</b> e cal 5.4 <b>Coincinação de resíduos não perigosos</b>	<b>CIMPOR Alhandra</b>	Vila Franca de Xira	<b>1 527 581</b>	Capacidade produção 2,8×10 <sup>6</sup> ton cimento/ano; Clínquer, processo de via seca, cimentos Portland e Pozolânico. Redução NO <sub>x</sub> por SNCR Gás Natural, coque de petróleo; alternativos: carcaças animais
1.A.1. a) Instalações de combustão Central de cogeração de energia térmica e elétrica – <b>Gás Natural</b>	Central de cogeração <b>ENERGIN</b>	Alhandra	<b>198 592</b>	Central de cogeração de ciclo combinado NG:43,7 MWe
1.A.1. a) Instalações de combustão Central de cogeração de energia térmica e elétrica – <b>Gás Natural</b>	<b>Carriço</b> , Sociedade de Geração de Eletricidade e Calor, S.A. (EDP + Galp Power SPGS)	Pombal	<b>136 602</b>	Central de Cogeração de NG (+ GO auxiliar), 482 MWt + 30MWe; turbina a gás ; 92 % eficiência
1.A.1. a) Instalações de combustão 6.1. a) <b>Pasta de papel</b> 5.4 <b>Aterro de resíduos não perigosos</b>	<b>CELCACIA</b> – Celulose de Cacia, S.A.; PORTUCEL Semapa: Portucel - Soporcel	Cacia, Aveiro	<b>837 773</b>	3,20×10 <sup>5</sup> ton/ano de pasta de eucalipto branqueada BEKP; processo Kraft (sulfato) ECF Caldeira de recuperação do licor negro: 50 MWt ; Central de cogeração de biomassa de Cacia WW: 99 MW (35 MWe + 55 MWt) (+ NG + GO auxiliares) caldeira e turbina a vapor
1.A.1. a) Instalações de combustão Central de cogeração de energia térmica e elétrica 6.1. a) <b>Pasta de papel</b> 6.1. b) Papel 5.4 <b>Aterro de resíduos não perigosos</b>	<b>Complexo industrial SOPORCEL</b> - Sociedade Portuguesa de Papel, S.A. Central de cogeração <b>SOPORGEN</b> Semapa: Portucel - Soporcel	Lavos, Figueira da Foz	<b>887 294</b> + <b>269 765</b>	Produção integrada de 5,7×10 <sup>5</sup> ton/ano de pasta de eucalipto branqueada BEKP; processo Kraft (sulfato) ECF e de 8,0×10 <sup>5</sup> ton/ano de papel Central de cogeração de ciclo combinado NG:178 MW (67 MWe + 95 MWt); turbina a gás (67 % eficiência), vapor sobreaquecido, DLE
1.A.1. a) Instalações de combustão	<b>Caima</b> Indústria de Celulose,	Constância	<b>228 303</b>	1,25×10 <sup>5</sup> ton/ano de pasta de eucalipto branqueada (TCF); processo sulfito - magnésio

Central de cogeração de energia térmica e elétrica 6.1. a) <b>Pasta de papel</b>	S.A.; Altri Central de biomassa de <b>Constância</b> ; EDP – Produção Bioelétrica			39,2 MWt; WW (+ NG auxiliar) caldeira de recuperação de resíduos de biomassa de alta pressão de leito fluidizado e turbina de condensação de vapor; 90 % eficiência Digestor de lamas da ETAR com aproveitamento do biogás para queima na caldeira de biomassa
6.1. a) <b>Pasta de papel</b> 5.4 Aterro de resíduos não perigosos	<b>CELBI</b> Celulose Beira Industrial (Celbi), S.A.; Altri	Leirosa, Figueira da Foz	<b>1 071 342</b>	7,0×10 <sup>5</sup> ton/ano de pasta de eucalipto branqueada (BEKP); processo Kraft (sulfato) ECF,
1.A.1. a) Instalações de combustão Central de cogeração de energia térmica e elétrica	Central de biomassa da <b>Figueira da Foz</b> ; EDP – Produção Bioelétrica	CELBI Leirosa, Figueira da Foz	<b>290 328</b>	71 MWe + 30 MWt; WW 90 % (+ NG auxiliar) caldeira de recuperação de resíduos de biomassa de alta pressão de leito fluidizado e turbina de condensação de vapor ESP+DLE
6.1. a) <b>Pasta de papel</b> 5.4 Aterro de resíduos não perigosos	<b>CELTEJO</b> - Empresa de Celulose do Tejo, S. A.; Altri	Vila Velha do Rodão	<b>480 896</b>	1,9×10 <sup>5</sup> ton/ano de pasta de eucalipto branqueada (BEKP); processo Kraft (sulfato) ECF
1.A.1. a) Instalações de combustão Central de cogeração de energia térmica e elétrica	Central de biomassa de <b>Ródão</b> ; EDP – Produção Bioelétrica	CELTEJO, Vila Velha de Ródão	<b>290 000</b>	39,1 MWt; WW 90 % (+ NG auxiliar) caldeira de recuperação de resíduos de biomassa de alta pressão de leito fluidizado e turbina de condensação de vapor
<b>Região Sul</b>				
1.A.1. a) Instalações de combustão 6.1. a) <b>Pasta de papel</b> 6.1. b) Papel 5.4 Aterro de resíduos não perigosos	<b>Complexo industrial Portucel</b> – Setúbal Semapa: Portucel - Soporcel	Setúbal	<b>1 404 998</b>	Produção integrada de 5,5×10 <sup>5</sup> ton/ano de pasta de eucalipto branqueada BEKP; processo Kraft (sulfato) ECF e de 7,75×10 <sup>5</sup> ton/ano de papel em duas fábricas de papel: Portucel e “About the Future” Central de cogeração de ciclo combinado: 134 MW ; NG (+GO auxiliar) ;DLE Caldeira de recuperação de resíduos de biomassa WW: 49,75 MWt
3.1. <b>Cimento e cal</b> 5.4 Coincinação de resíduos perigosos	<b>SECIL Outão</b> Semapa: SECIL S.A.	Setúbal	<b>955 443</b>	Capacidade produção 1,574×10 <sup>6</sup> ton cimento/ano Clínquer, processo de via seca, cimentos Portland e Pozolânico, fornos rotativos Combustíveis: carvão, coque de petróleo, (NG + FO auxiliares),
3.1. <b>Cimento e cal</b> 5.4 Coincinação de resíduos não perigosos	<b>CIMPOR Loulé</b>	Loulé	<b>363 012</b>	Capacidade produção 7,5×10 <sup>6</sup> ton cimento/ano Clínquer, processo de via seca, cimento Portland cinzento, fornos rotativos. Redução NO <sub>x</sub> por SNCR Combustíveis: carvão, coque de petróleo, (NG + FO auxiliares), alternativos: pneus usados
1.A.1. a) Instalações de combustão Central termoelétrica para produção de eletricidade – <b>Carvão</b> 5.4 Aterro de resíduos não perigosos	Central termoelétrica <b>EDP Sines</b>	São Torpes, Sines	<b>7 184 113</b>	1256 MWe (4×314 MW); Caldeira de turbina de vapor HC (+ FO auxiliar) ; Eficiência 45 % ESP (99 %) + WFGD (95 %) calcário /gesso + SCR (80 %) LNO <sub>x</sub> Deposição de resíduos no aterro de Cinzas e Escórias de Carvão: 1,2×10 <sup>6</sup> ton

1.A.1. a) Instalações de combustão Central de cogeração de energia térmica e elétrica – <b>Gás Natural</b>	<b>FISIGEN</b> Fisigen – Empresa de Cogeração, S.A. (EDP)	Lavradio, Barreiro	<b>126 940</b>	121 MWt; NG (84 % eficiência), turbina a gás
1.A.1. a) Instalações de combustão Central de cogeração de energia térmica e elétrica – <b>Gás Natural</b>	<b>REPSOL ACE</b> REPSOL - Produção de eletricidade e calor	Sines	<b>168 794</b>	387 MW

**Notas:** Utilizou-se a nomenclatura de abreviaturas em inglês por facilidade.

a) Combustíveis: **NG** – Gás Natural; **HC** – Carvão de pedra; **GO** – gasóleo; **FO** – fuelóleo; **WW** – resíduos de biomassa florestal.

b) Tratamento de efluentes gasosos: **ESP** – Precipitadores eletroestáticos para despoeiramento; **LNO<sub>x</sub>** – queimadores com emissão reduzida de NO<sub>x</sub>; **DLE** – Dry Low Emission queimadores de baixa emissão de NO<sub>x</sub>; **SCR** – desnitrificação pelo processo de Redução Catalítica Seletiva de NO<sub>x</sub> com NH<sub>3</sub>; **SNCR** – redução das emissões de NO<sub>x</sub> por injeção de solução de NH<sub>3</sub> (24-25 %) nos gases de saída do forno (*Selective Non-Catalytic Reduction*) considerado MTD; **WFGD** – dessulfuração pelo processo calcário /gesso em via húmida.

c) Processos de produção de pasta de papel: **BEKP** – pasta de celulose de folhosas produzida pelo processo Kraft (sulfato) e branqueada (*Bleached Eucalyptus Kraft Pulp*) ; **TCF** – pasta de celulose produzida pelo processo de sulfito e isenta de cloro (*Total Chlorine Free*) ; **ECF** - pasta de celulose isenta de cloro elementar (*Elemental Chlorine Free*).

As emissões de GEE das unidades industriais representadas no Quadro 23 encontram-se incluídas no regime CELE (Comércio Europeu de Licenças de Emissão) e estão legalmente enquadradas pelas diretivas CELE - Diretiva 2003/87/CE e Diretiva nº 2009/29/EC, o Regulamento Europeu nº 601/2012 relativo à monitorização das emissões, a Diretiva 2010/75/CE sobre as emissões industriais (PCIPC Prevenção e Controlo Integrados da Poluição), documentos já referidos neste trabalho.

No que respeita à quantidade de emissões de CO<sub>2</sub> por unidade industrial, não é surpresa que as instalações com maior emissão correspondam às duas centrais termoelétricas a carvão e às cimenteiras.

Apesar da importância cada vez mais crescente da produção de eletricidade por fontes renováveis, o setor termoelétrico não será extinto a breve trecho, uma vez que dele depende a segurança do abastecimento da rede elétrica nacional nos momentos em que a produção renovável não corresponde à solicitação de carga da rede. No período CELE 2013-2020 nenhuma instalação termoelétrica nacional beneficiou da atribuição de licenças de emissão de CO<sub>2</sub> gratuitas, pelo que se torna importante estudar a viabilidade da captação das emissões de CO<sub>2</sub> neste setor.

Por outro lado, foram concedidas licenças de emissão gratuitas, senão na totalidade da quantidade emitida, pelo menos num volume bem representativo das necessidades de emissão a todas as unidades de produção nacionais do setor cimenteiro e do setor da pasta de papel. A atribuição de licenças gratuitas na quase totalidade das emissões destes setores industriais decorreu sob o pretexto do “risco da fuga de carbono”, designação utilizada para indicar perda de competitividade da produção destes setores na região geográfica da União Europeia, face à produção dos mesmos produtos (cimento e papel) noutras regiões do globo, concretamente, norte de África e Ásia. Este argumento serviu aliás, de mote à revisão da anterior Diretiva CELE 2003/87/CE (Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia 2003) por uma versão mais recente e atualmente em vigor: Diretiva 2009/29/CE (Parlamento Europeu e Conselho Europeu 2009).

Em território nacional, segundo dados de 2013 correspondentes ao último relatório NIR, existem ao todo seis unidades industriais de produção de cimento (pertencentes a

---

duas empresas CIMPOR e SECIL) e todas são consideradas grandes fontes estacionárias.

A produção de cimento é uma atividade com grande intensidade energética e, adicionalmente, o processo de fabrico envolve a calcinação de minerais de calcário e de dolomias com libertação de CO<sub>2</sub>. O setor do cimento é unanimemente considerado como sendo prioritário na adoção das tecnologias CCUS e, no caso português, o único setor industrial em que se reconhece, oficialmente essa necessidade (Agência Portuguesa para o Ambiente (APA) e Comité Executivo da Comissão para as Alterações Climáticas 2012).

Outro dos setores industriais com impacto no volume total das emissões de CO<sub>2</sub> em Portugal é o setor de produção de pasta de celulose e de papel: atualmente apenas as sete unidades fabris que constam no Quadro 23 podem ser consideradas grandes fontes estacionárias uma vez que as emissões destas instalações são superiores a 100000 ton CO<sub>2</sub> /ano. Contudo, o somatório das emissões de CO<sub>2</sub> destas sete instalações corresponde a 12 % das emissões nacionais de CO<sub>2</sub> declaradas no relatório NIR relativo ao ano de 2013.

No setor de produção de pasta e de papel a adoção das tecnologias CCUS não tem sido encarada como uma opção sob o pretexto de se tratar uma indústria “bio-“, mas na verdade esta designação é, de facto, uma estratégia de *marketing* que é resultante do facto de se fazer o aproveitamento de resíduos de biomassa florestal como combustível auxiliar. Todavia, os dados estatísticos existentes publicados no relatório NIR de 2015 (Pereira et al. 2015a) indicam que os resíduos de biomassa florestal (que, curiosamente, também incluem metanol e biogás) representam apenas cerca de 11 % do consumo global de energia no setor (dados relativos ao ano de 2013).

Conforme se observa na Figura 17, verifica-se que a maioria das grandes fontes estacionárias se localizam na faixa litoral ocidental do território com maior concentração de indústrias na zona centro, a norte de Lisboa, e a sul, na zona de Setúbal – Sines.



Figura 17. – Localização das principais grandes fontes estacionárias emissores de CO<sub>2</sub> em Portugal. Figura reproduzida do relatório do projeto CCS-PT (Seixas et al. 2015).

Na qualidade de grande fonte estacionária, dos setores em análise neste trabalho, na região norte foram identificadas apenas duas unidades industriais:

- Central termoeletrica a gás natural de ciclo combinado da Tapada do Outeiro
- Unidade de produção de pasta e de papel de Viana do Castelo

As quantidades individuais de emissões de GEE destas unidades são pouco representativas face às instalações industriais de outras regiões e estas duas grandes fontes emissores totalizaram  $9,27 \times 10^5$  ton CO<sub>2</sub> no ano de 2013. No norte do país o tecido empresarial caracteriza-se por empresas de menor dimensão e, por vezes, com maior especialização tecnológica.

A central termoelétrica a gás natural de ciclo combinado da Tapada do Outeiro está contratada para fornecimento para a rede elétrica nacional até 2024. Apesar disso, a sua laboração é cada vez menos requisitada encontrando-se a funcionar apenas para suprir a procura de eletricidade que não é produzida em quantidade suficiente pelas fontes de energia renovável que, na região norte do país, são dominadas pela produção hidroelétrica e eólica (Rede Energética Nacional - REN 2015).

Na região sul, situam-se a maior central termoelétrica do país – EDP Sines - e também a maior cimenteira – SECIL Outão. Na zona de Setúbal - Sines concentram-se sete importantes fontes estacionárias que, no conjunto, totalizaram  $10,1 \times 10^6$  ton CO<sub>2</sub> emitidas em 2013. Por esta razão, esta é uma região prioritária para análise da possibilidade de aplicação das tecnologias CCUS.

A sul de Sines, com exceção da cimenteira de Loulé, as restantes fontes emissoras estacionárias têm pequena dimensão e origem variada não se enquadrando nos setores de atividade identificados como nucleares neste trabalho.

Na região do Algarve as possibilidades de realizar um projeto de CCUS são limitadas por duas razões fundamentais:

- As fontes emissoras são difusas, de pequena dimensão e de origem variada;
- Ainda que se viabilizasse economicamente a captação das fontes emissoras identificadas com potencial de captação, o volume de emissões de CO<sub>2</sub> captadas resultante teria dimensão reduzida o que afetaria os custos de investimento nas infraestruturas e instalações de sequestração geológica, tornando a captação muito dispendiosa.

Assim, apesar de pertencer a um setor de atividade identificado como prioritário para a captação de CO<sub>2</sub>, devido à dimensão do nível de emissões e ao seu isolamento geográfico, a cimenteira de Loulé ficará, de momento, excluída da análise.

É na zona centro-litoral do país que se encontra o maior número de fontes estacionárias somando, também nesta região, a maior quantidade de emissões de CO<sub>2</sub> que totalizaram  $11,5 \times 10^6$  ton CO<sub>2</sub> no ano de 2013. Nesta região contabilizam-se 17 grandes instalações entre as quais quatro unidades cimenteiras e cinco fábricas de pasta de papel. Sob o ponto de vista da compatibilização de fontes emissoras com

---

potenciais locais de armazenamento geológico, de modo a reduzir as distâncias de transporte, é nesta região que se concentra o maior interesse em encontrar reservatórios geológicos adequados ao armazenamento de CO<sub>2</sub>.

## 16. Estratégia para adoção das tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> em grandes fontes antropogénicas estacionárias em Portugal

Identificadas as grandes fontes estacionárias de emissões antropogénicas, interessa agora, sob o contexto deste roteiro tecnológico, apontar estratégias de orientação para seleção das tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> mais adequadas a cada um dos três setores de atividade industrial identificados no capítulo anterior.

Este roteiro não tem a pretensão de definir soluções tecnológicas específicas para cada instalação industrial uma vez que o problema da captação de CO<sub>2</sub> é altamente complexo, envolve diversas variáveis de projeto e, como consequência, as soluções possíveis são também diversas e, para além disso, poderão ser determinadas por fatores que não sejam tecnológicos. Conforme referido anteriormente, é enorme o desenvolvimento tecnológico e de investigação verificado nos processos de separação de misturas gasosas. Contudo, com base na avaliação do estado da arte apresentada neste trabalho e na identificação das maiores vantagens e desvantagens analisadas em cada um dos processos de captação revistos, entendeu-se ser vantajoso sistematizar as características que definem o tipo de mistura gasosa de onde se pretende captar o CO<sub>2</sub> e que mais influenciam, sob o ponto de vista tecnológico, a seleção de um método para a captação de CO<sub>2</sub>.

Na Figura 18 encontram-se resumidas as características que auxiliam a classificação do tipo de mistura gasosa e que têm como objetivo restringir o universo de possibilidades técnicas para a captação de CO<sub>2</sub> dessa mistura a um número bastante mais reduzido com base nessas características. Os critérios de classificação usados distinguem:

- A origem da mistura gasosa
- Os principais componentes presentes na mistura
- As condições termodinâmicas da mistura

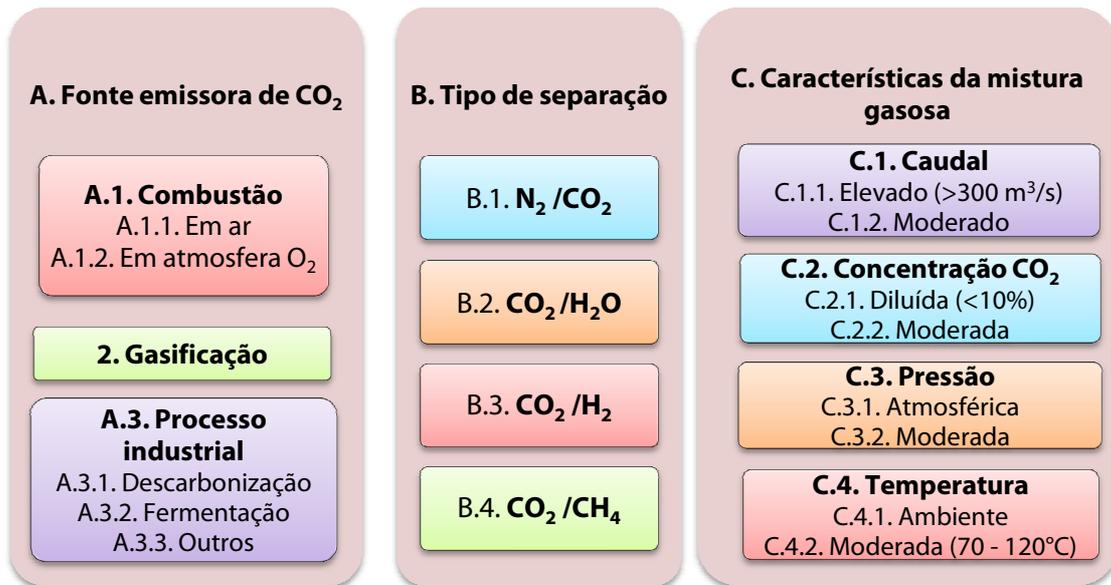


Figura 18. – Classificação das fontes emissoras de CO<sub>2</sub> segundo as características mais relevantes para a tomada de decisão sobre as tecnologias de captação potencialmente mais adequadas.

A decisão sobre a escolha de um processo de separação de CO<sub>2</sub> baseia-se numa análise de otimização de custos de investimento e também operacionais baseados quer na avaliação consumo da energia necessária para a captação quer no impacto que a inserção deste processo exerce sobre o processo industrial já existente. De acordo com o exposto no diagrama da Figura 18, os fatores principais que determinam as condições do processo de captação são a concentração de CO<sub>2</sub>, a pressão, temperatura, composição química, o tipo de mistura gasosa e de fonte emissora. Para além das condições de separação poderão existir outras condicionantes do processo tal como a taxa de captação de CO<sub>2</sub>, a pureza do CO<sub>2</sub> captado e o tipo de substâncias contaminantes toleráveis (teor em água, oxigénio, enxofre, etc.), a pressão da corrente purificada e o tipo de acondicionamento ou de transporte da corrente.

De acordo com a grelha de critérios da Figura 18, todos os casos de estudo deste trabalho enquadram-se na estratégia de captação após-combustão, tema tratado em 8.1. Captação do CO<sub>2</sub> “após combustão” uma vez que se trata de unidades industriais já em laboração.

Nos três setores de atividade identificados: cimento, pasta de papel e termoelétricas, todas as fontes emissoras de CO<sub>2</sub> resultam de processos de combustão convencional em ar que é comum às três atividades (fonte emissora do tipo combustão: A.1.1. do

esquema da Figura 18) e ainda de processos de calcinação que ocorrem na indústria cimenteira e na de pasta de papel (fonte emissora industrial do tipo descarbonização: A.3.1. do esquema da Figura 18). Por esta razão, todas as correntes de onde pode captar CO<sub>2</sub> se enquadram na categoria de separação de misturas gasosa do tipo CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, (correspondente ao tipo de separação B.1. da mesma Figura 18). No entanto as misturas gasosas resultantes destas fontes caracterizam-se por terem concentração em CO<sub>2</sub> distintas:

- Cerca de 4 % em CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão das centrais termoelétricas a gás natural que representam a maioria das centrais nacionais (situação C.2.1 do esquema da Figura 18);
- Cerca de 14 % em CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão nas duas únicas centrais a carvão existentes no país, (correspondente à situação C.1.1. e C.2.2. do esquema da Figura 18)
- Variando entre 22 % e 30 % em CO<sub>2</sub> nos efluentes dos fornos de calcinação da indústria de cimento e de pasta de papel (correspondente à situação C.1.2. e C.2.2. do esquema da Figura 18);
- Variando de 18 % a 20 % nos gases de queima das caldeiras de recuperação do licor negro na produção de pasta de papel (correspondente à situação C.1.2. e C.2.2. do esquema da Figura 18).

Para todas as correntes gasosas identificadas a pressão é próxima da atmosférica (situação C.3.1.).

Tomou-se uma abordagem preferencialmente conservativa dos processos industriais já existentes, ou seja, de integração da captação de CO<sub>2</sub> sem reconversão do processo já existente para adaptação (*retrofit*) à captação. Embora a opção por esta estratégia restrinja as possibilidades de escolha dos métodos de separação de CO<sub>2</sub> existentes, resulta numa interferência menor no processo produtivo instalado.

A análise das opções para a captação das emissões de CO<sub>2</sub> oriundas das três atividades industriais identificadas como contribuintes significativos para as emissões nacionais de CO<sub>2</sub> são analisadas individualmente a seguir.

## 16.1. Centrais Termoelétricas

A captação de CO<sub>2</sub> de gases de queima representa um desafio técnico devido à pressão parcial ser reduzida e ainda pela presença de quantidades significativas de vapor de água. O processo de combustão convencional em ar foi já descrito no capítulo “8.1. Captação do CO<sub>2</sub> “após combustão”.

Na 3ª fase do CELE, período 2013-2020, não houve atribuição de licenças de emissão gratuitas para as centrais termoelétricas nacionais que, para manterem a sua atividade, têm que adquirir as licenças necessárias em leilão, ou obter créditos de emissão equivalentes.

Nos anos recentes, o setor eletroprodutor em Portugal tem estado em constante mudança, em virtude da perda de competitividade do preço do gás natural face ao preço do carvão e também como resultado da quebra de consumo de energia elétrica (Rede Energética Nacional - REN 2015). Em consequência, as centrais termoelétricas a carvão tornaram-se no núcleo de produção regular de eletricidade para a rede nacional, em detrimento da produção oriunda das centrais de ciclo combinado a gás natural que funcionam agora quase sempre em regime excepcional. A produção para a rede elétrica nacional é dominada pela eletricidade de fontes renováveis, sobretudo hídrica e eólica mas com contribuições cada vez mais significativas de energia solar e da cogeração de biomassa, centros produtores que têm acesso prioritário à rede de distribuição. Adicionalmente, a energia sobejante das centrais de cogeração associadas a diversas unidades industriais, multiplicadas por todo o território para suporte de atividade dessas indústrias, têm também prioridade face à eletricidade produzida pela centrais termoelétricas. Atualmente existem no país algumas centrais termoelétricas a gás natural de ciclo combinado que funcionam em cargas muito reduzidas, chegando a cerca de apenas 4 % da sua capacidade instalada, como é o caso da central de Lares (EDP). O caso mais flagrante é o da termoelétrica da Figueira da Foz (Endesa) que nunca chegou a laborar.

---

Testemunho da mudança contínua no setor electroprodutor é também o facto de, atualmente, em Portugal existirem instalações termoelétricas antigas em processo de desativação: Central de Setúbal (1979 - fuelóleo) e Central de Tunes em Silves (1973 - gasóleo). O processo de desativação inclui o descomissionamento, desmantelamento, demolição, e também a requalificação ambiental da zona da instalação.

Assim, apesar da menor eficiência das centrais a carvão (cerca de 40 a 45 %) face à das centrais de ciclo combinado a gás natural (cerca de 55 a 60 %) e também maior nível de emissões específicas de CO<sub>2</sub> por energia produzida – 92 a 95 kg CO<sub>2</sub>/GJ para o carvão e 56 a 57 kg CO<sub>2</sub>/GJ para o gás natural – as termoelétricas a carvão têm-se mantido em funcionamento regular (regime de produção ordinário para a rede elétrica) porque apresentam maiores dificuldades técnicas e custos de funcionamento em operação intermitente do que as centrais a gás natural (EASAC - European Academies Science Advisory Council 2013a; The Advisory Council of the European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants 2013).

Um dos fatores fundamentais a tomar em consideração, na estratégia de aplicação da captação de CO<sub>2</sub>, é a flutuação de carga de operação das centrais e até, intermitência de funcionamento, com a correspondente variação dos caudais dos gases de exaustão, da composição dos gases de queima e, claro da quantidade de CO<sub>2</sub> emitida. Os dados de monitorização de diversas centrais demonstram que o funcionamento intermitente, com a inevitável associação de um maior número de ciclos de arranque – operação – interrupção, contribui para o aumento das emissões específicas de GEE, comparativamente ao funcionamento em carga constante, em virtude da utilização de combustíveis auxiliares mais poluentes (habitualmente gasóleo ou fuelóleo), de geradores e de outros equipamentos auxiliares de arranque. Neste contexto de funcionamento é expectável que o nível de emissões de CO<sub>2</sub> provenientes das centrais termoelétricas, sobretudo as de ciclo combinado a gás natural seja flutuante, quer em quantidade quer em composição, consoante a solicitação de funcionamento da central.

Nas circunstâncias apontadas e recordando que as emissões de CO<sub>2</sub> oriundas das centrais termoelétricas a gás natural representam menos do que 5 % das emissões totais de CO<sub>2</sub> (Quadro 22) não se recomenda a captação de CO<sub>2</sub> destas fontes

---

emissoras uma vez que a incerteza é muito grande no que respeita à previsão do seu funcionamento e em consequência das emissões de CO<sub>2</sub>, o que não permite esboçar um anteprojecto para a captação dessas emissões.

Os planos estratégicos nacionais PNAEE e PNAER com data de 2012 previam a desclassificação das atuais centrais termoelétricas a carvão de Sines em 2017 e a do Pêgo em 2021 e a substituição da central de Sines por duas novas centrais: uma a gás natural de ciclo combinado e uma central de demonstração a carvão com captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> com potência instalada de 800 MW e que entraria em funcionamento em 2020 (Rede Energética Nacional - REN 2008). No entanto, o atual Plano de Desenvolvimento e Investimento da Rede de Transporte de Eletricidade para o período 2016-2025 (PDIRT-E 2015) prevê a manutenção das atuais centrais termoelétricas a carvão, em Sines e no Pêgo, e da central termoelétrica de ciclo combinado da Tapada do Outeiro (Rede Energética Nacional - REN 2015).

Não obstante a forte aposta na eletroprodução de origem renovável, há também interesse em explorar o potencial de captação de CO<sub>2</sub> dos gases de queima das centrais termoelétricas nacionais. Os estudos efetuados têm incidido sobre o potencial de captação das termoelétricas a carvão de Sines (da empresa EDP) e do Pêgo (da empresa TejoEnergia) por terem um impacto significativo nas emissões nacionais. Os gases de exaustão das centrais a carvão, para além de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, contêm SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, HF, partículas, mercúrio, outros metais e ainda outros contaminantes orgânicos e inorgânicos o que torna mais difícil e dispendiosa em termos energéticos a captação do CO<sub>2</sub>.

A adaptação por reconversão (*retrofitting*) de uma central termoelétrica a carvão já existente pela estratégia de pré-combustão não tem sentido uma vez que essa opção implicaria, na realidade, a construção de uma nova central termoelétrica e a inutilização de todo o equipamento existente. Assim, no caso das centrais a carvão as opções estratégicas baseiam-se em tecnologias de captação em sistemas após-combustão ou de oxicombustão.

Contudo, em centrais a gás natural de ciclo combinado, mesmo em circunstâncias de *retrofitting*, é admissível, mas não provável, a captação de CO<sub>2</sub> em sistema de pré-

combustão. Embora a transição de tecnologias seja exequível, os custos associados são tão elevados que tornam a adaptação para o sistema de pré-combustão muito improvável.

Sob o ponto de vista do projeto de captação de CO<sub>2</sub>, para este tipo de centrais, são recomendáveis sistemas que sejam flexíveis e adaptáveis ao nível de funcionamento da unidade termoelétrica. De acordo com as tecnologias atualmente disponíveis, este tipo de versatilidade para o caudal de gases de queima a separar, só é encontrado nos sistemas de separação por membranas porque estes são modulares, permitindo a adição de módulos para satisfazer o aumento de caudal e apresentam um consumo energético meramente residual quando os módulos não se encontram em operação.

Os sistemas de captação por absorção química referidos em “9.2. Absorção química”, considerados como sendo atualmente as MTD para a captação de misturas N<sub>2</sub> /CO<sub>2</sub> diluídas (separação B.1 da grelha da Figura 18) constituem um investimento demasiado significativo para serem aconselhados, de forma sensata, como adequados para a captação de CO<sub>2</sub> de centrais termoelétricas em funcionamento em carga mínima e /ou por solicitação da rede. Contudo, é de realçar que, no caso das centrais termoelétricas a carvão, os sistemas de dessulfuração atualmente existentes são processos de separação por absorção química extremamente semelhantes aos métodos de captação de CO<sub>2</sub> por MEA ou outro sistema de aminas.

A possibilidade de captação de CO<sub>2</sub> dos gases de queima da central de Sines foi inicialmente avaliada por Alves (Alves 2008) que concluiu que a inclusão de uma etapa de captação teria como consequência a redução da eficiência global da central para cerca de 26 %, o que tornaria inviável economicamente o funcionamento da unidade. Contudo, não é conhecida a opção tecnológica para a captação tomada em consideração para estimar este valor. Segundo o mesmo autor, apenas será possível a inclusão da captação de CO<sub>2</sub> em Sines, ou com uma profunda reconversão dos atuais sistemas de queima, ou com a construção de uma nova unidade, que seria concebida de raiz prevendo captação de CO<sub>2</sub>, uma vez que a atual eficiência energética da central de Sines constitui a principal barreira à sua reconversão para a captação de CO<sub>2</sub>.

Com a participação em diversos projetos internacionais, a EDP (Mano 2010) estudou outras possibilidades de captação de CO<sub>2</sub> utilizando: membranas pelo projeto

---

NanoGLOWA ([www.nanoglowa.com](http://www.nanoglowa.com)), oxícombustão em leito fluidizado no projeto de demonstração FLEXI BURN CBF ([www.ciuden.es](http://www.ciuden.es)) e de gasificação de carvão com o projeto DECARBit ([www.decarbit.com](http://www.decarbit.com))

Os sistemas de captação de CO<sub>2</sub> por membranas tem particular interesse pela sua facilidade de adaptação a unidades industriais já existentes e que exijam versatilidade de operação em termos dos caudais de mistura gasosa a processar. Estas condições são partilhadas pelas centrais termoelétricas portuguesas que, como é sabido, operam com grande volatilidade de carga pelo privilégio que é dado à integração na rede de distribuição da energia elétrica oriunda de fontes renováveis. Os sistemas por membranas são de todos os sistemas de captação de CO<sub>2</sub> aqueles que mais se adequam à versatilidade do caudal gasoso a tratar e inclusive da intermitência de operação, devido à simplicidade de ligar /desligar o sistema de captação por membranas ao restante processo produtivo.

Neste contexto da captação após-combustão e no âmbito do projeto europeu NanoGlowa ([www.nanoglowa.com](http://www.nanoglowa.com)) financiado pelo 7º Programa Quadro foram desenvolvidas diversas configurações de sistemas de separação de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por membranas que incluíram também diferentes combinações de materiais constituintes das membranas (Hägg 2011; Huibers et al. 2011; Sikkema et al. 2011), entre os quais as membranas de transporte facilitado com transportador fixo FSC (*Fixed Site Carrier*) (He e Hägg 2012). O material da membrana é constituído por uma estrutura porosa de suporte em PSf (PoliSulfona) (Deng et al. 2009). A estrutura de suporte é recoberta com uma camada de microespessura constituída por uma mistura de polímeros de polivinilamina (PVAm) e de álcool polivinílico (PVA) onde são incluídos grupos funcionais amina responsáveis pelo transporte facilitado do CO<sub>2</sub>. Os grupos amina da camada externa contribuem para o transporte seletivo facilitado e para o transporte difusional do CO<sub>2</sub>, sob a forma de ião HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, através da estrutura aquosa da membrana, mantendo o N<sub>2</sub> retido do lado exterior (Hägg 2011; Sandru et al. 2013).

Os resultados dos testes de simulação laboratoriais aplicados à captação de CO<sub>2</sub> de gases de queima com estes tipos de membranas foram tão bons (Hussain e Hägg 2010) que, no âmbito deste projeto NanoGlowa as membranas FSC foram testadas em

situação real em seis centrais termoelétricas (Huibers et al. 2011). Uma das centrais usadas para teste foi a central termoelétrica de Sines onde, em 2011, se efetuaram testes à escala piloto. Nos testes realizados na central de Sines, o sistema de membranas utilizado consistiu em módulos planos de membranas de materiais nanocompósitos e de transporte facilitado do tipo FSC (*Fixed-Site Carrier*) com a estrutura atrás referida. Os resultados comprovaram os níveis de desempenho já obtidos nas etapas de teste anteriores: 90 % de eficiência na captação do CO<sub>2</sub> de uma corrente de gás de queima nas condições de teste referidas no Quadro 24. Nestas condições, com a utilização de dois estágios de separação foi possível a captação de CO<sub>2</sub> com uma pureza de 95 % (He et al. 2015). As condições de operação da central, da corrente testada e os resultados obtidos durante o teste piloto encontram-se resumidos no quadro seguinte.

**Quadro 24. - Condições de teste do sistema de membranas NanoGLOWA**  
**Aplicado na central a carvão de Sines (Hägg 2011; Huibers et al. 2011; Sandru et al. 2013).**

Parâmetro / Característica	Operação regular da central de Sines	Condições de realização do teste piloto (2011)	Resultados obtidos
Caudal de gases de exaustão	1125×10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> (N) /h	6 – 24 m <sup>3</sup> /h Médio: 20 m <sup>3</sup> /h	Recuperação: 75 % do CO <sub>2</sub> Caudal de permeado: 525 L/dia Penalização energética: 7,5 % Operação em 2 estágios:
Composição do gás de exaustão	70 %N <sub>2</sub> 12 %H <sub>2</sub> O 11 % CO <sub>2</sub> 5 % O <sub>2</sub>	40 % - 70 %N <sub>2</sub> 13 % - 40 % H <sub>2</sub> O 5 - 12 % CO <sub>2</sub> 6 % - 18 %O <sub>2</sub>	
Pressão e temperatura da corrente	P = 1 – 2,5 atm T = 52 - 54 °C	P = 0,1 – 0,2 bar (permeado) T = 35 - 50 °C	recuperação de 40 % - 60 % de CO <sub>2</sub> a 1 atm no 1º estágio e de 95 % do CO <sub>2</sub> a 0,2 bar no 2º estágio
Presença de contaminantes	NO <sub>x</sub> < 200 mg/m <sup>3</sup> SO <sub>x</sub> < 200 mg/m <sup>3</sup> Partículas < 20 mg/m <sup>3</sup>	NO <sub>x</sub> = 200 mg/m <sup>3</sup> SO <sub>x</sub> = 200 mg/m <sup>3</sup> Partículas < 20 mg/m <sup>3</sup>	
Dimensão do sistema de ensaio piloto		Área total do módulo usado: 1,5 m <sup>2</sup>	
		Seletividade CO <sub>2</sub> : N <sub>2</sub>	Entre 80 e 300; em média: 135
		Permeabilidade ao CO <sub>2</sub>	2 m <sup>3</sup> (STP) / (m <sup>2</sup> ×h×bar)
		Caudal de permeado (CO <sub>2</sub> ):	0,2 – 0,6 m <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> ×bar×h)

Com este ensaio piloto, a razão de seletividade CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> deste sistema de membranas indicia resultados promissores que corroboram os resultados laboratoriais. No entanto, existem ainda alguns constrangimentos operacionais que se relacionam com o *scale-up* do sistema para o caudal máximo de operação em modo regular e que

poderá obrigar a vários módulos de membrana até totalizar a área necessária para a separação desse caudal máximo e que pode variar entre 70000 m<sup>2</sup> e 281000 m<sup>2</sup>.

Estas membranas foram concebidas para operar em ambientes saturados em vapor de água o que constitui uma enorme vantagem face a outros sistemas que requerem a desidratação prévia da corrente de gás de queima antes de proceder à captação do CO<sub>2</sub>. Posteriormente, este tipo de sistemas de membranas foi também já testado na Noruega na fábrica de cimentos Norcem (Brevik) onde a concentração de CO<sub>2</sub> na alimentação foi de 17-20 % (molar) (He e Hägg 2014).

Os sistemas de membranas apresentam diversas vantagens já exploradas em “11. Separação de CO<sub>2</sub> por membranas”: simplicidade de operação, consumo de energia reduzido face a outros processos, ausência de substâncias e resíduos químicos, flexibilidade e adaptabilidade a caudais variáveis devido ao sistema de funcionamento em módulos. Para ser possível estimar os custos associados à separação com este tipo de sistema é necessário manter uma instalação de demonstração, a uma escala de maior dimensão do que a testada no ensaio piloto, durante pelo menos um ano para avaliar características importantes do sistema de membranas: durabilidade e desempenho sob a forma da seletividade e da produtividade (caudal de separação).

A viabilidade de captação do CO<sub>2</sub> emitido na outra central termoelétrica a carvão nacional foi analisada através do projeto KTejo ([www.pegop.com/index.asp?art=112](http://www.pegop.com/index.asp?art=112)) e incidiu na Central Termoelétrica do Pêgo (Gaspar 2014; Sardinha 2010).

A análise das possibilidades de captação de CO<sub>2</sub> da termelétrica do Pêgo permitiu concluir que a opção técnica com menor impacto na operação da central, que exige menores modificações do processo produtivo e paragens, garantindo simultaneamente boas eficiências de separação será a inclusão de um sistema de absorção química com amoníaco (Sardinha 2010). Esta decisão foi tomada após ponderação e comparação das vantagens e inconvenientes dos sistemas de oxcombustão e captação por absorção química. No trabalho presente os processos atualmente disponíveis para a captação de CO<sub>2</sub> por absorção química com aminas foram tratados em “9.2.2. Amoníaco”.

De facto, para a captação de CO<sub>2</sub> das correntes de exaustão de centrais termoelétricas, como a pressão parcial do CO<sub>2</sub> é tão reduzida, apenas os processos por absorção química ou por adsorção garantem eficiências elevadas de separação num único estágio. No entanto, os processos de absorção química consomem muita energia reduzindo ainda mais a eficiência de uma central termoelétrica que não é, à partida, impressionante.

A possibilidade de aplicação da absorção química de CO<sub>2</sub> por aminas aos gases de exaustão da Central Termoelétrica do Ribatejo, que funciona a gás natural em ciclo combinado, foi abordada utilizando o programa informático de simulação HYSYS da Aspen (Marques 2012). Neste estudo preliminar os testes de simulação em coluna de absorção de cerca de 75 pratos, previram um consumo energético de pelo menos 18 MJ/kg CO<sub>2</sub> removido o que representa uma penalização energética significativa na central com o consumo de mais de 50 % do vapor gerado no processo produtivo.

Para além dos custos de operação significativos pelo consumo energético a utilização de absorventes com aminas ou amoníaco não é tranquilizante sob o ponto de vista ambiental. Assim, admitindo a inevitabilidade de, perante o atual estado da arte, ser forçoso aconselhar os processos de captação por absorção química para a captação de CO<sub>2</sub> de gases de exaustão, principalmente no caso das centrais a gás natural, em virtude de serem aqueles que dão garantias de eficiência de captação a partir de misturas gasosas diluídas, sem perturbarem o processo produtivo já existente, a opção da autora deste trabalho recai sobre os processos que utilizam carbonatos de sódio ou de potássio como absorventes por se tratarem de substâncias não tóxicas (recorda-se o item “9.2.3. Carbonato de potássio ou de sódio”). De entre os sistemas de absorção com carbonatos comercializados e que se encontram resumidos no Quadro 18, o processo UNO MK3 foi especificamente desenhado para ser aplicado à captação de CO<sub>2</sub> de gases de queima e tem a vantagem adicional de remover também SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> da corrente de exaustão. Adicionalmente o processo de captação de CO<sub>2</sub> que utiliza sais de aminoácidos (“9.2.4.1. Sais de aminoácidos: Siemens PostCap”) representa também uma solução com melhor desempenho energético e ambiental do que a separação com aminas.

Para se poder avaliar o desempenho de qualquer sistema de captação e estimar os custos associados é absolutamente fundamental proceder a ensaios de demonstração em condições reais a uma escala que seja representativa da realidade e que permita antecipar dificuldades que possam surgir com o *scale-up* do sistema. A duração de um teste de demonstração deverá também ser suficientemente longo, durante cerca de pelo menos 6 meses, de forma a permitir prever o comportamento da tecnologia em situações irregulares.

Várias empresas que desenvolvem soluções tecnológicas para a captação de CO<sub>2</sub> na perspectiva CCUS têm participado em testes de demonstração da captação de CO<sub>2</sub> unidades industriais uma vez que esse tipo de teste representa também um meio de validação, de aperfeiçoamento e de promoção de determinada tecnologia e tem por isso uma importância vital nas tecnologias emergentes, ainda não consolidadas pela implantação comercial plena.

## 16.2. Produção de Clínquer e de Cimento

O cimento é uma substância ligante de outros materiais e que endurece solidificando em estruturas sólidas como o betão. O betão é o material mais utilizado no mundo e estima-se que a produção média seja cerca de três toneladas anuais por pessoa (European Commission et al. 2014). A produção de cimento é uma atividade que consome muita energia que representa cerca de 40 % do custo de produção do mesmo. A energia consumida na produção de cimento utiliza-se na forma de energia térmica (80 %) e para a obtenção de energia elétrica (20 %).

A maioria (62 %) das emissões de CO<sub>2</sub> numa unidade cimenteira provém dos processos de calcinação e da combustão de substâncias fósseis para produção de clínquer que é o constituinte principal do cimento (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB) et al. 2013). O clínquer é um produto intermédio, com características ligantes e endurecedoras, que é obtido pela calcinação de minerais carbonatados de cálcio e /ou magnésio, nomeadamente calcite, dolomite (que inclui carbonato de magnésio para além do carbonato de cálcio), minerais que se obtêm de rochas como o calcário ou as margas. A calcinação dos minerais decorre num forno de calcinação e clínquer obtido, posteriormente, é misturado com outros minerais sulfatados, tais como o gesso e a anidrite, e moído em conjunto para produzir cimento. Dependendo do tipo de cimento em produção, ele poderá também incluir compósitos e outras substâncias agregantes.

Existem quatro vias processuais para a produção de clínquer: seca, semi-seca, semi-húmida e húmida. A principal diferença entre os diferentes processos produtivos reside no teor de humidade existente nas matérias-primas. O processo de via húmida é o que consome mais energia pois é necessário evaporar água existente nas matérias-primas até que o teor de humidade não seja superior a 30 %, antes de proceder à etapa de aquecimento prévia à da calcinação (Bosoaga et al. 2009). Mais de 90 % das

---

unidades industriais da UE utilizam o processo produtivo por via seca (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB) et al. 2013) e, em Portugal, das seis unidades industriais produtoras de clínquer, cinco utilizam exclusivamente o processo por via seca enquanto a restante utiliza dois processos: o seco e o semi-húmido (Pereira et al. 2015a).

A maior parte das fábricas nacionais produz cimentos do tipo Portland cujo processo produtivo se caracteriza por ser de alto consumo energético, em média cerca de 3,7 GJ /ton de clínquer produzido (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB) et al. 2013).

O cimento Portland é uma mistura de substâncias minerais, maioritariamente (entre 40 % a 80 % dependendo do tipo de cimento Portland e dos aditivos que lhe são adicionados) silicato de tricálcio ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) e silicato de bicálcio ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), em proporção de cerca de 10 % a 50 % mas também inclui outros compostos incluindo aluminatos de cálcio, óxidos de ferro e sulfatos de sódio e magnésio, em contrações totais agregadas inferiores a 35 % (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB) et al. 2013).

O balanço de massa para produzir um quilograma de cimento Portland encontra-se no esquema da Figura 19.

Mass balance for 1kg cement

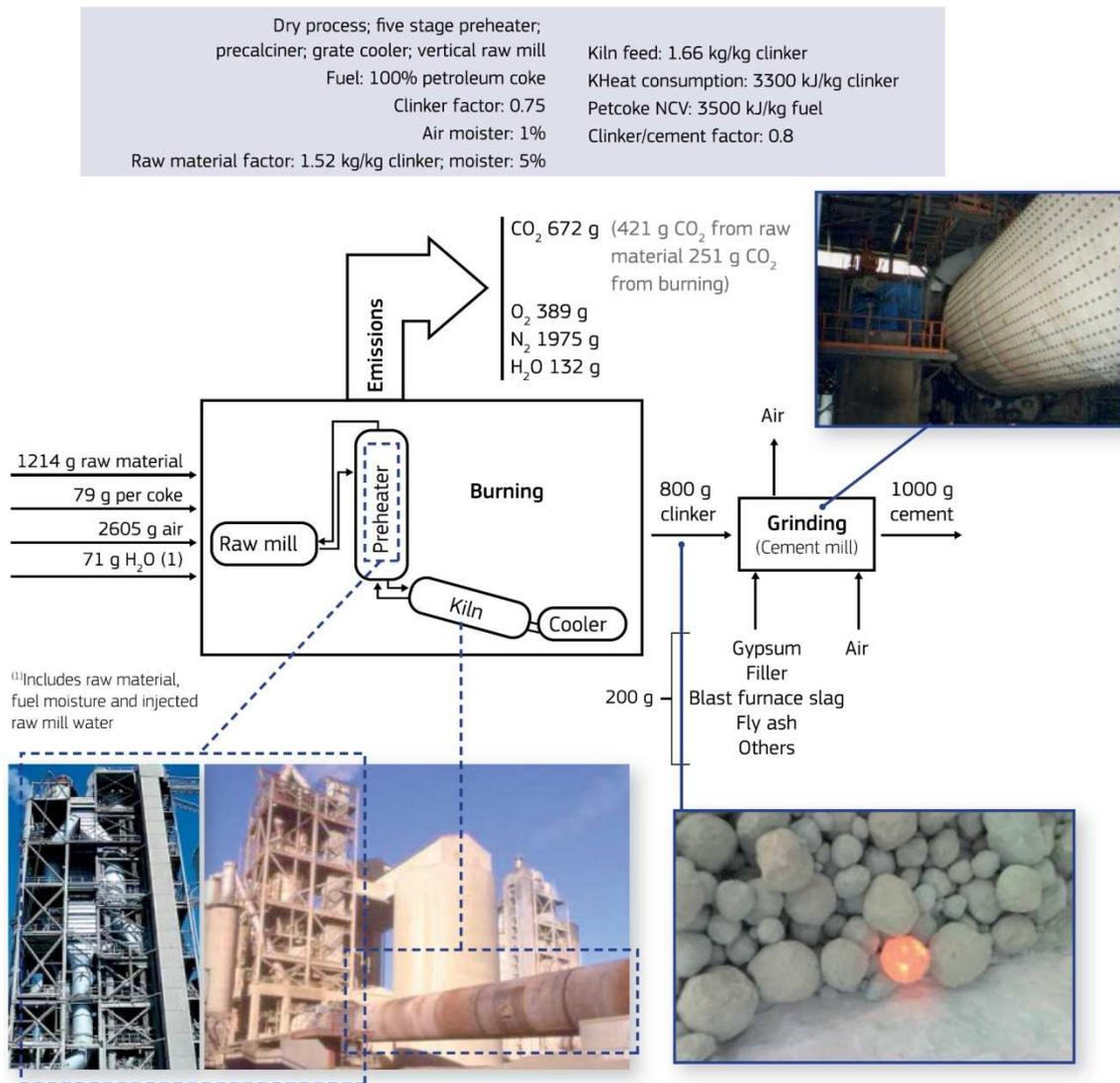


Figura 19 – Balanço de massa relativo à produção de 1kg de cimento pelo processo de via seca  
 Imagem reproduzida de (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB) et al. 2013) ilustrando o processo produtivo segundo as melhores técnicas disponíveis

A principal reação é a de calcinação do carbonato de cálcio (ou calcário). Recorda-se a reação de calcinação do calcário para obtenção de cal da Equação 34 exposta no tema “13. Ciclo de carbonatação - calcinação”):



A calcinação do carbonato de cálcio, dando origem ao óxido de cálcio e ao dióxido de carbono, é uma reação fortemente endotérmica exigindo entre 3,5 a 6,0 GJ por

---

tonelada de clínquer produzido, por isso, o processo de calcinação decorre a temperaturas compreendidas entre 900°C - 1200°C. Para além da calcite (calcário) podem também usar-se outros minerais como a dolomite (que inclui carbonato de magnésio para além do carbonato de cálcio), aragonite, gesso e outros materiais como mármore ou mesmo conchas.

O óxido de cálcio obtido da calcinação é enviado para um forno rotativo – forno de clínquer – que se encontra a temperaturas elevadas de cerca de 1450°C onde, após mistura com argila, é sinteterizado em condições oxidantes, ou seja, com excesso de ar para produzir o clínquer.

O forno de clínquer é a etapa central da produção de cimento, com elevado consumo de energia, com emissões gasosas significativas e com concentrações de CO<sub>2</sub> apreciáveis. As condições de operação do forno de clínquer são extremamente importantes para a definição das características e da qualidade do cimento produzido. Tipicamente, a energia consumida nos fornos de clínquer resulta da combustão direta de carvão pulverizado para garantir um controlo adequado da temperatura da chama que deverá ser da ordem de 2000°C. Nas últimas décadas o gás natural foi tomando o lugar do carvão como combustível, para além da incorporação de resíduos urbanos, de matadouros entre outros.

Os gases de exaustão resultantes de um forno de clínquer operando pela via seca encontram-se a temperatura muito elevada, cerca de 1450°C, e são arrefecidos para recuperação parcial da sua energia térmica. Este efluente gasoso é também carregado de poeiras que são recolhidas em precipitadores eletrostáticos e /ou filtros de tela. O efluente gasoso de um forno de clínquer pode atingir concentrações de CO<sub>2</sub> de cerca de 33 %. Outras fontes fixas de emissão de CO<sub>2</sub> são os moinhos de cimento e de carvão.

Do processo de fabrico de cimento resultam emissões de CO<sub>2</sub> quer da combustão (cerca de 1/3 das emissões) que ocorre no forno de pré-calcinação e no forno rotativo de clínquer, quer das reações de calcinação (com o restante 2/3 das emissões) o que contribui para que a concentração de CO<sub>2</sub> nos efluentes gasosos seja moderadamente concentrada, entre 14 % - 33 %, em massa. Por esta razão a estratégia de captação do

CO<sub>2</sub> em unidades produtoras de cimento por sistemas pré-combustão não significaria grande diferença na redução das emissões de CO<sub>2</sub> (Mathisen et al. 2014).

No Quadro 25 apresenta-se a composição média do efluente gasoso de uma fábrica de produção de clínquer:

**Quadro 25. – Composição média do efluente gasoso resultante da produção de cimento (Bosoaga et al. 2009)**

Componente	Concentração no efluente
N <sub>2</sub>	43 – 83 % (v/v)
CO <sub>2</sub>	14 – 33 % (w/w)
O <sub>2</sub>	8 – 14 % (v/v)
NO <sub>x</sub>	< 3 g/ m <sup>3</sup> (N)
SO <sub>x</sub>	< 3,5 g/ m <sup>3</sup> (N)

As estratégias de captação do CO<sub>2</sub> após-combustão ou por oxidação são que apresentam melhor adaptabilidade às fábricas de cimento (Barker 2010; Barker et al. 2009; Bosoaga et al. 2009).

A estratégia após-combustão é a mais fácil de incluir numa unidade de produção de cimento já existente uma vez que se trata de captar o CO<sub>2</sub> dos efluentes gasosos e não implica alterações ao processo produtivo. Na adoção deste tipo de estratégia, os processos de separação mais adequados recaem na absorção com reação química, nomeadamente pelos métodos que utilizam carbonatos de sódio ou de potássio listados no Quadro 18 (“9.2.3. Carbonato de potássio ou de sódio”) ou pelo processo patenteado pela Siemens que utiliza sais de aminoácidos (“9.2.4.1. Sais de aminoácidos: Siemens PostCap”). Embora os processos de absorção com aminas estejam desde há muito comercialmente disponíveis a sua aplicação aos efluentes de cimenteiras ainda sofre de problemas associados aos teores elevados em NO<sub>x</sub> e em SO<sub>x</sub> nesses efluentes gasosos pois as aminas reagem com estes compostos formando sais termicamente estáveis contribuindo significativamente para a degradação do absorvente e para a diminuição da eficiência do processo de captação por aminas.

Por outro lado, os processos de absorção química com aminas consomem energia térmica significativa para a regeneração do absorvente que, sendo volátil, levanta questões ambientais que não devem ser ignoradas conforme anteriormente referido

---

em “9.2.1. Aminas”. A disponibilidade de vapor numa unidade cimenteira é bastante reduzida face a outras indústrias como a eletroprodução ou a pasta de papel e, por isso, a inclusão de uma unidade de captação de CO<sub>2</sub> com aminas exige um sistema de geração de vapor.

Estudos preliminares realizados com membranas demonstraram também potencial para a captação de CO<sub>2</sub> (Lindqvist et al. 2014; Scholes et al. 2014) com o potencial de redução de custos de captação entre 35 % e 55 % comparativamente ao processo de absorção química por MEA (Kundu et al. 2014; Lindqvist et al. 2014).

Recentemente, o consórcio estabelecido entre duas grandes empresas cimenteiras europeias (Norcem AS e HeideilbergCement Group) e a Academia Europeia de Investigação para o Cimento - ECRA (*European Cement Research Academy*) estabeleceu um programa de testes de tecnologias de captação após-combustão à escala piloto em ambiente real (Bjerge e Brevik 2014).

O efluente gasoso testado neste projeto tem concentração em CO<sub>2</sub> entre 17 % e 20 %, teor elevado em água 11 – 18 %, teores consideráveis em SO<sub>x</sub> (450 mg/m<sup>3</sup>) e em NO<sub>x</sub> (180 a 250 mg/m<sup>3</sup>) e ainda partículas em suspensão em cerca de 5 a 7 mg/m<sup>3</sup> (mistura gasosa em condições PTN). A temperatura da corrente de gases a tratar varia de 85°C a 105°C ou então de 150°C a 180°C, conforme o tipo de clínquer que é produzido. Nestes ensaios a corrente gasosa é arrefecida e tratada para desnitrificação, despoeiramento e dessulfuração antes de ser, parcialmente enviada para as unidades de teste.

De entre as tecnologias após-combustão atualmente disponíveis, o consórcio decidiu testar e comparar o desempenho dos quatro processos que constam do quadro seguinte (Bjerge e Brevik 2014).

**Quadro 26. – Tecnologias testadas em unidades cimenteiras no âmbito do projeto conjunto entre o consórcio empresarial Norcem AS e HeideilbergCement Group e a ECRA**

<b>Tecnologia de captação</b>	<b>Empresa</b>
Absorção química com aminas ("9.2.4.2 Aker Clean Carbon")	Aker Clean Solutions (Knudsen et al. 2014)
Adsorção em reator de leito fluidizado móvel com regeneração por TSA ( <i>Temperature Swing Adsorption</i> ) ("10. Separação de CO <sub>2</sub> por adsorção")	RTI – Research Institute Triangle (Nelson et al. 2014)
Membranas funcionais de transporte facilitado com transportador fixo ( <i>Fixed Site Carrier</i> ) ("11. Separação de CO <sub>2</sub> por membranas")	DNV GL, NTNU, Yodfat Engineers (o mesmo consórcio do projeto NanoGLOWA) (He e Hägg 2014)
Ciclo de calcinação / carbonatação com CaCO <sub>3</sub> <i>Alstom's Regenerative Calcium Cycle RCC</i> ("13. Ciclo de carbonatação - calcinação")	Alstom Power (Balfe et al. 2014)

A captação de CO<sub>2</sub> por ciclos de carbonatação-calcinação poderá demonstrar vantagens na aplicação aos efluentes dos fornos de calcinação, sobretudo se for conseguida a integração energética do processo produtivo com o sistema de captação de CO<sub>2</sub>. O calcário usado no sistema de carbonatação-calcinação é uma matéria-prima barata e já utilizada nas unidades cimenteiras o que facilita a sua disponibilidade e manuseamento. Uma das limitações deste processo é a capacidade limitada de regeneração do CaO e da sua reutilização em ciclos reacionais sucessivos, como resultado da reação com SO<sub>x</sub> para formar CaSO<sub>4</sub>, através das mesmas reações químicas que ocorrem num sistema de tratamento para dessulfuração por gesso. Estas reações paralelas obrigam à reposição contínua de uma parcela de reagente CaO e geram resíduos de CaSO<sub>4</sub> que poderão, eventualmente ser incorporados no fabrico de clínquer.

A aplicação de um sistema de carbonatação – calcinação para a captação de CO<sub>2</sub> do efluente obriga a modificações estruturais significativas no processo de produção de clínquer, nomeadamente pela necessidade de usar a oxicombustão no forno de calcinação e, conseqüentemente, obriga também à inclusão de uma ASU (Unidade de Separação de Ar atmosférico) para fornecimento de uma corrente suficientemente "pura" de O<sub>2</sub>, com pleno menos 97 % para alimentar o forno de calcinação (Naranjo et al. 2011).

O projeto de novas unidades de produção de cimento deverá considerar como alternativas a oxicombustão ("8.3. Oxicombustão") e a combustão por ciclos de reação

---

– regeneração química (tema tratado na seção 8.4) porque estas estratégias associadas à captação de CO<sub>2</sub> demonstraram, em estudos preliminares (Meunier et al. 2014) maior potencial de redução das emissões de CO<sub>2</sub> e também menores penalizações energéticas (Barker 2010; Bosoaga et al. 2009) do que os sistemas de captação após-combustão. A oxicomustão no forno de calcinação consome apenas cerca de 1/3 do oxigênio que seria necessário para efetuar a oxicomustão com carvão para produção elétrica.

### 16.3. Produção de Pasta e de Papel

A produção de pasta e de papel tem a particularidade de ser um setor de atividade industrial com utilização intensiva de energia que representa entre 16 % e 30 % dos custos de produção mas onde um dos combustíveis principais é a biomassa florestal, principalmente de eucalipto mas também de outras espécies como o pinheiro (resinosas). Cerca de 54 % da energia primária usada nas fábricas de pasta e de papel europeias é biomassa e resíduos florestais (SETIS - Strategic Energy Technologies Information System 2011). O setor de produção de pasta de papel usufrui da vantagem de poder fazer o aproveitamento energético de resíduos de biomassa florestal e de outros resíduos gerados pelo próprio setor de atividade. As partes aéreas das plantas: cascas, caules e folhas, a raiz e ainda outros componentes existentes no solo (aparas, pó de madeira e matéria orgânica) que ficam como resíduos do parque de matéria-prima (celulose) para esta indústria, também são aproveitados para combustão seguindo uma das tendências notórias dos últimos anos que consiste na incorporação de cada vez mais resíduos de diferentes origens no *mix* de combustíveis de qualquer processo industrial.

Para além do aproveitamento dos resíduos de biomassa florestal, nas indústrias de produção de pasta e de papel também se faz o aproveitamento energético do licor negro resultante da obtenção de pasta de papel.

O aproveitamento energético de resíduos e de subprodutos de uma indústria é altamente meritório e desejável, quer por reduzir o consumo de combustíveis quer de matérias-primas. No entanto, na maior parte das situações a incorporação de desperdícios e resíduos na combustão transforma negativamente este processo porque origina mais emissões gasosas incluindo de substâncias poluentes. Este fator é muitas vezes negligenciado nos processos industriais que utilizam biomassa.

A biomassa florestal é, sem qualquer sombra de dúvida, uma fonte de energia renovável e representa claras vantagens de utilização face aos combustíveis fósseis mas, ao contrário de outras fontes de energia renovável como a água, vento ou sol, as emissões de CO<sub>2</sub> resultantes da utilização direta deste recurso não são desprezáveis e

---

não devem ser ignoradas. Com o atual sistema CELE as emissões de CO<sub>2</sub> oriundas de processos industriais que utilizam biomassa não são contabilizadas no sistema internacional de registo das emissões de GEE industriais. Este é um benefício concedido às indústrias que utilizam biomassa em detrimento de combustíveis fósseis. No entanto, este benefício é apenas aparente por várias razões:

- Privilegia apenas as instalações utilizadoras de biomassa;
- O efeito de estufa exercido pelas moléculas de CO<sub>2</sub> é o mesmo quer essas moléculas tenham origem fóssil ou biogénica e, por essa razão não existe justificação científica para fazer a distinção;
- Em rigor, a biomassa florestal apenas é renovável quando se procede à reflorestação na medida proporcional do somatório resultante, quer das emissões de GEE diretas da combustão da matéria-prima, quer das emissões que poderiam ter sido evitadas se tivessem sido biologicamente sequestradas pelo sumidouro florestal equivalente à biomassa que foi destruída num determinado processo industrial. Esta renovação do recurso através da reflorestação, como bem se sabe, não é imediata, nem linear porque depende de diversos fatores naturais não controláveis pelo Homem. Assim, é importante alertar para o facto de o consumo de biomassa florestal não ser verdadeiramente inócuo, nem na verdade resultar em “emissões neutras de GEE”, apesar de ser assim considerado. Por um lado, os factos históricos que levaram à lapidação das florestas do Reino Unido no século XIX e, por outro lado, a atual destruição massiva de vastas áreas de floresta tropical em determinadas regiões do globo, concretamente no Brasil e na Indonésia, deveriam ser o bastante para motivar as entidades responsáveis para a necessidade de reavaliar os conceitos que envolvem os privilégios de combustão com biomassa.

A tudo isto acresce ainda que a exclusão das emissões antropogénicas de CO<sub>2</sub> de origem biogénica no registo internacional de emissões de GEE é prejudicial ao desenvolvimento das tecnologias CCUS aplicadas aos setores industriais utilizadores de biomassa.

No contexto exposto e perante o cenário nacional de emissões de GEE, no qual o setor produtivo da pasta de papel ocupa uma posição significativa por ser um setor com

utilização intensiva de energia (Quadro 21), entendeu-se ser relevante uma avaliação genérica do potencial para captação de emissões de CO<sub>2</sub> neste setor.

No Quadro 23 estão identificadas seis fontes industriais no setor de produção de pasta e de papel nacional. Todas estas unidades de produção utilizam métodos químicos para a digestão da celulose, frequentemente resultante de madeira de folhosas, nomeadamente *Eucalyptus globulus* (eucalipto). Cinco das fábricas integradas de produção de pasta e de papel nacionais utilizam o processo produtivo Kraft e a restante unidade de produção o método do ácido sulfídrico (digestão da celulose com solução aquosa de H<sub>2</sub>S).

A madeira que se encontra armazenada num parque de matéria-prima é processada por descasque e destroçamento para redução de tamanho e encaminhada para a crivagem para remoção de resíduos de raízes, caules, folhas, torrões entre outros. As aparas de madeira são enviadas para o digestor de lenhina (ou lignina) para cozimento a alta temperatura e a alta pressão, com uma mistura de soluções de sulfureto de sódio (Na<sub>2</sub>S) e de hidróxido de sódio (NaOH) que é também designada por “licor branco”. Na digestão da madeira decorre a dissolução da lignina, a substância responsável pela agregação das fibras de celulose, libertando-as e formando a “pasta crua” pelo processo Kraft e o licor negro. O esquema processual do método Kraft encontra-se na Figura 20.

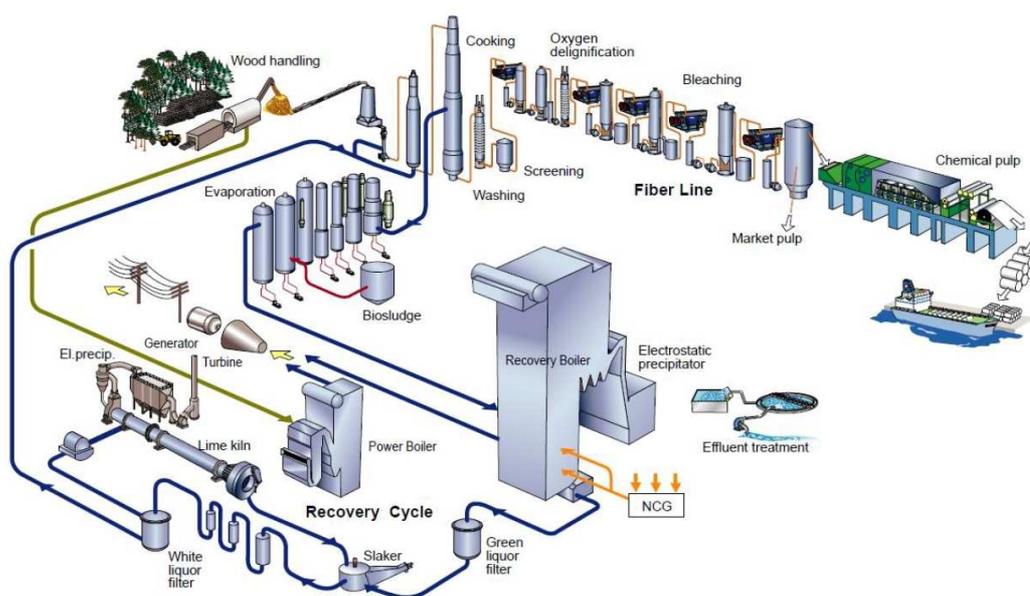


Figura 20. - Esquema processual do método Kraft para produção de pasta de papel. Imagem reproduzida de (Mehdipoor 2011).

---

Para além da digestão da celulose, o processo produtivo Kraft inclui também a lavagem, branqueamento da pasta crua (com oxigénio, peróxido de hidrogénio e dióxido de cloro) e também a recuperação dos produtos químicos utilizados, nomeadamente, cal e sulfuretos.

A pasta de celulose crua prossegue para a lavagem, para remover produtos residuais orgânicos e inorgânicos, resultantes do processo de cozimento e é submetida a operações de crivagem e de compressão em prensas para enxaguamento.

A pasta crua lavada é sujeita a várias etapas de branqueamento por reação química: primeiro com só oxigénio e depois com agentes branqueadores: oxigénio, peróxido de hidrogénio e dióxido de cloro. Após o processo de branqueamento, a pasta de celulose apresenta-se sob a forma de uma suspensão espessa e de cor branca. A suspensão de pasta de celulose branqueada é de novo depurada por crivagem e compressão e desidratada por vácuo. Para o efeito, a pasta de celulose é estendida em grandes telas em movimento e, após a secagem, a pasta pode ser acondicionada em fardos de pasta para expedição para fabricantes de papel ou, então, lançada sobre grandes telas em movimento para formação das folhas de papel, no caso das fábricas de produção integrada.

Todas as unidades industriais listadas no Quadro 23 são fábricas integradas de pasta de papel e de papel e, por isso, depois de pronta, a pasta obtida é trabalhada e estendida em grandes telas rolantes onde se formam as folhas de papel. A pasta de papel é uma suspensão aquosa diluída (entre 0,2 % a 1,0 %) de fibras de celulose e, por isso, experimenta diversas etapas de desidratação, por vácuo e por compressão, até à secagem final das gigantes folhas de papel. O processo de formação do papel é totalmente mecanizado e consome bastante energia elétrica para o funcionamento de dispositivos e máquinas para disposição da pasta, secagem das folhas, corte e embalamento do papel.

Paralelamente à produção da pasta de celulose é feita a recuperação dos produtos químicos utilizados, nomeadamente, sulfuretos do licor negro e a cal do licor verde.

---

O licor negro proveniente do digestor de celulose contém resíduos de madeira como a lenhina e a hemicelulose que são substâncias combustíveis. Mais de metade da biomassa usada no processo de fabrico permanece em suspensão ou dissolvida no licor negro (Möllersten et al. 2006). O licor negro é também um efluente líquido proveniente das prensas de processamento da pasta, que se caracteriza por ter pH ácido, cor negra, um odor típico proveniente dos compostos de enxofre, e turvação resultante da elevada salinidade e teor de sólidos em suspensão.

O licor negro diluído é concentrado por evaporação até se obter uma pasta espessa e concentrada que é queimada na caldeira de recuperação do licor negro, para recuperação energética, com obtenção de vapor.

Os condensados resultantes da evaporação do licor negro são separados em colunas de absorção para recuperação de metanol que é valorizado energeticamente na caldeira de biomassa.

Este processo de concentração do licor negro consome uma parte significativa da energia utilizada no processo de fabrico de pasta de celulose e, parte dessa energia é compensada pelo vapor obtido pela combustão do licor negro concentrado na caldeira de recuperação.

Da combustão do licor negro na caldeira de recuperação resultam emissões gasosas de GEE: dióxido de carbono, dióxido de enxofre e de óxidos de azoto e ainda, enxofre elementar. O efluente gasoso da caldeira de recuperação passa por eletrofiltros, para remoção de partículas e do enxofre elementar, antes de ser lançado para a atmosfera.

O resíduo inorgânico resultante da combustão de licor negro na caldeira de recuperação é dissolvido em água resultando numa suspensão, designada por licor verde, que contém carbonato de sódio e sulfureto de sódio. O licor verde é submetido a um processo de caustificação em grandes tanques (designados por tanques de *smelt*) por adição de uma suspensão de óxido de cálcio. Neste processo forma-se carbonato de cálcio e regenera-se o licor branco (hidróxido de sódio e sulfureto de sódio) (Celulose Beira Industrial (Celbi) S. A. 2015).

O carbonato de cálcio em suspensão é separado do licor branco e seco, sendo depois novamente transformado em cal viva no forno da cal, semelhante aos utilizados na indústria de cimento fechando um ciclo de regeneração química.

O forno de cal emite um efluente gasoso que também tem GEE e, adicionalmente, poeiras, monóxido de carbono e enxofre elementar. Após a passagem por precipitadores eletrostáticos para remoção de partículas, a composição do efluente é monitorizada e, em princípio, libertada para a atmosfera.

Pela sua composição e valores de pH, os licores são bastantes corrosivos. Dos processos envolvidos no método Kraft resultam emissões de diversos compostos sulfurosos que incluem mercaptanos, sulfuretos e  $\text{SO}_x$  e, no que respeita a GEE, emissões de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$  oriundas dos equipamentos de combustão (Pereira et al. 2015a).

O processo produtivo que utiliza sulfureto ( $\text{H}_2\text{S}$ ) também envolve a digestão química das fibras de celulose mas a via reacional aplica a absorção de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) numa solução alcalina. Lavagem, branqueamento e secagem da pasta de papel, assim como a recuperação dos reagentes químicos, são também etapas processuais deste método e, como consequência o tipo de emissões gasosas resultante desta tecnologia é muito semelhante às emissões do processo Kraft.

As emissões gasosas resultantes do processo Kraft de produção de pasta de celulose e de papel têm cinco origens distintas:

- Lavadores, crivos, branqueadores e secadores da pasta crua,
- Evaporadores do licor negro;
- Caldeiras de recuperação (queima) do licor negro concentrado;
- Forno de cal onde o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é reconvertido em cal ( $\text{CaO}$ );
- Caldeiras alimentadas a gás natural e outros combustíveis auxiliares, da central de cogeração.

Os efluentes gasosos provenientes dos equipamentos das instalações da lavagem, crivagem e branqueamento da pasta crua são enviados para colunas de absorção (lavador de gases) onde são lavados com uma solução alcalina e são depois enviados

---

para a atmosfera. Os produtos condensados, resultantes dos evaporadores do licor negro, são purificados em colunas de absorção (*strippers*), obtendo-se metanol e gases não condensáveis, que são enviados para a caldeira de recuperação para valorização energética. Os gases resultantes da queima de licor negro na caldeira de recuperação e oriundos do forno da cal são depurados em precipitadores eletrostáticos para remoção de partículas antes de serem lançados na chaminé (Celulose Beira Industrial (Celbi) S. A. 2015).

As emissões gasosas totais enviadas para a atmosfera, resultantes do processo de fabrico de pasta de papel pelo método Kraft são o somatório das emissões da caldeira de recuperação, do forno da cal, das colunas de absorção dos gases do branqueamento e da lavagem e ainda da central termoelétrica.

Do processo de preparação do papel a partir da pasta não resultam emissões de CO<sub>2</sub> diretas significativas: as emissões associadas à produção de papel provêm das unidades auxiliares de cogeração que fornecem energia, sobretudo na forma de eletricidade, para funcionamento dos equipamentos de acondicionamento da pasta e secagem do papel. Conforme se observa no Quadro 23, todas as unidades nacionais do setor são fábricas integradas de produção de pasta e de papel e têm associadas unidades de cogeração que abastecem as fábricas em eletricidade e em energia térmica (vapor) onde são também aproveitados os resíduos gerados. Este processo de integração energética dos processos permite economizar energia, no entanto a eficiência energética deste aproveitamento energético é bastante reduzida. Mesmo nas fábricas integradas (produção conjunta de pasta e de papel) que adotam as MTD e com cogeração de energia, os sistemas de recuperação energética baseiam-se em caldeiras de recuperação (do licor negro) e em caldeiras de biomassa cuja eficiência de conversão da energia potencial química em eletricidade ronda apenas 15 % (Kong et al. 2012). Os processos produtivos da indústria de pasta e de papel apresentam enormes possibilidades de melhoria da eficiência energética e de recuperação de matérias-primas com as consequentes reduções das emissões de CO<sub>2</sub> associadas. Segundo um estudo efetuado na Escandinávia (Jönsson e Berntsson 2011), que analisou fábricas com o processo Kraft, estima-se que é possível economizar até cerca de 25 % da

---

energia térmica, sob a forma de vapor excedente que pode ser canalizado para outras vias processuais, nomeadamente para:

- Aumentar a produção de pasta de papel, se a dimensão dos equipamentos existentes permitir;
- Aumentar a produção de eletricidade na instalação de cogeração já existente se as turbinas o permitirem;
- Extrair a lenhina e a hemicelulose do licor negro e proceder à sua utilização como combustíveis alternativos;
- Utilizar em processos de captação do CO<sub>2</sub> gerado na unidade industrial;
- Aplicar na gasificação do licor negro, mesmo que seja em paralelo com a sua recuperação tradicional por combustão em caldeira.

Cerca de 50 % da biomassa que entra no processo de digestão da celulose permanece dissolvida no licor negro, não sendo incorporada na suspensão de pasta (Möllersten et al. 2006). Quando o licor negro já concentrado (por evaporação, normalmente) é queimado nas caldeiras para recuperação dos compostos químicos, obtém-se vapor que é enviado para a unidade de cogeração para obtenção de eletricidade. A integração energética por gasificação do licor negro com ciclo combinado (*BLGCC – Black Liquor Gasification with Combined Cycle*) permite duplicar a eficiência de conversão energética em eletricidade usando turbinas de hidrogénio. Para além disso, a gasificação do licor negro permite aumentar a produção de pasta de papel e reduzir drasticamente as emissões de CO<sub>2</sub> se for captado antes da combustão do hidrogénio (Kong et al. 2016).

A BLGCC é semelhante à gasificação do carvão pela tecnologia IGCC já analisada anteriormente em “8.2.1. Gasificação”. Neste caso, em vez da combustão, o licor negro concentrado é submetido a pirólise em oxigénio, ou numa mistura de ar enriquecido com O<sub>2</sub>, a alta temperatura, resultando num resíduo inorgânico (de onde se regenera o licor branco) e uma mistura gasosa de CO e H<sub>2</sub> que intervêm na reação de gás-de-água com produção de mais H<sub>2</sub> e conversão do CO a CO<sub>2</sub> (Equação 10). Nestas circunstâncias, a separação CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> pode ser feita recorrendo, preferencialmente, a um dos métodos de separação por membranas seletivas (11. Separação de CO<sub>2</sub> por membranas) que se encontra listado no Quadro 20 ou então por

---

absorção com absorventes (9.1. Absorção física), nomeadamente usando o processo Selexol, (relembra-se o Quadro 15).

Casos de estudo sobre a possibilidade de aplicação da captação de CO<sub>2</sub>, por absorção química com MEA, ao efluente gasoso da caldeira de recuperação demonstraram viabilidade económica do processo com o aproveitamento de vapor gerado no processo produtivo da pasta de papel (Hektor e Berntsson 2007a; b; 2008; 2009). Em alternativa à absorção química com aminas, os processos que utilizam carbonatos de sódio ou de potássio que se encontram listados Quadro 18 ou ainda sais de aminoácidos (“9.2.4.1. Sais de aminoácidos: Siemens PostCap”) representam soluções com melhor desempenho energético e ambiental do que a separação com aminas.

Outras tecnologias emergentes estudam possibilidades de recuperação e aproveitamento de matérias-primas, nomeadamente lenhina e hemicelulose. A hemicelulose é um polissacárido que pode ser reaproveitado na indústria de polímeros e cuja remoção, prévia à digestão da celulose, permite aumentar a capacidade de produção de pasta de papel e reduzir a energia consumido no processo de digestão (Kong et al. 2016).

A lenhina é um biocombustível com energia calorífica elevada mas permanece dissolvida no licor negro de forma muito diluída. É possível extrair entre 25 % a 50 % da lenhina licor negro por precipitação química por adição de CO<sub>2</sub> e posterior filtração. A pasta de lenhina obtida pode ser energeticamente valorizada ou aproveitada como matéria-prima para outras indústrias (Kong et al. 2016).

Na indústria de pasta de papel as possibilidades de melhoria da eficiência energética dos processos produtivos atuais, com a correspondente redução das emissões de CO<sub>2</sub>, através da gasificação de biomassa para a cogeração de eletricidade e vapor estão bem identificadas. Adicionalmente, o aproveitamento de matérias-primas e subprodutos poderá ser feito de forma mais eficiente do que a atual, através de diferentes processos que são atualmente designados genericamente por “biorefinação” e que facilitam a associação direta da captação de CO<sub>2</sub>.

## 17. Transporte e Utilização do CO<sub>2</sub> Captado - opções para Portugal

### 17.1. Opções para o transporte de CO<sub>2</sub> em Portugal

No território continental existe uma rede de gasodutos de transporte de gás natural que é gerida pela REN – Gasodutos S.A., pertencente à empresa REN - Redes Energéticas Nacionais e que se observa na Figura 21.

A Rede Nacional de Transporte de Gás Natural (RNTGN), que é também um sistema de distribuição de gás natural por gasoduto, teve início em 1997 e encontra-se em expansão. Atualmente, a rede nacional de gasodutos percorre cerca de 1375 km de tubagens em território nacional e inclui (DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia 2015b; REN - Redes Energéticas Nacionais 2015; Vasconcelos 2011):

- 205 Estações de monitorização, controlo, seccionamento, derivação, interligação e transferência;
- Um terminal de abastecimento de gás natural liquefeito (GNL) em Sines onde o GNL é descarregado dos navios de transporte com capacidade de descarga de 10 000 m<sup>3</sup>GNL/hora;
- Um sistema de armazenamento geológico com capacidade de armazenamento total estimada em cerca de 345 milhões de m<sup>3</sup> de gás natural a alta pressão (> 185 bar), distribuído por cinco cavernas de sal-gema que se encontram entre 1000 m e 1366 m de profundidade na localidade de Carriço (Pombal).



**Figura 21. – Rede de gasodutos de gás natural em Portugal**  
Imagem reproduzida de Rede Nacional de Gasodutos (disponível em [www.dgeg.pt](http://www.dgeg.pt) consultado em agosto de 2015)

A tubagem de transporte e distribuição é construída em aço reforçado com grande espessura e revestido com PEAD (polietileno de alta densidade) e com diâmetros

---

compreendidos de 0,15 a 0,80 m, conforme se trata da tubagem principal de transporte ou de ramais de derivação (DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia 2015b). A pressão média de transporte do gás natural no gasoduto é entre 60 – 70 bar. As tubagens encontram-se enterradas superficialmente (a cerca de 1 m de profundidade) por razões de segurança que se relacionam com a descrição par reduzir a possibilidade de vandalismo, e com a diminuição da variação da temperatura, cuja variabilidade no solo é sempre inferior à do ar.

Por comparação da Figura 21 com a Figura 17, observa-se que existe um encontro (e até sobreposição) entre a localização geográfica das grandes fontes emissoras estacionárias e os gasodutos, o que não é surpreendente uma vez que o gasoduto de gás natural é o meio de preferencial de abastecimento de combustíveis a essas fontes emissoras. Nestas circunstâncias a criação de uma rede de transporte de CO<sub>2</sub> em gasoduto encontra-se facilitada uma vez que pode ser aproveitado o traçado e até algumas das infraestruturas já existentes adicionando os equipamentos específicos para a monitorização, controlo e distribuição de CO<sub>2</sub> às estações já existentes para o efeito no caso da rede de distribuição de gás natural.

A legislação comunitária e nacional em vigor prevê a possibilidade de colocação de um 2º tubo adjacente ao já existente num canal de desde que se observe uma distância mínima de 5 m entre as duas tubagens e se respeitem as restantes distâncias mínimas de segurança previstas nos regulamentos (Vasconcelos 2011).

Uma vantagem extremamente importante na associação da rede de transporte de CO<sub>2</sub> à rede de transporte de gás natural reside no facto de se poder também beneficiar da avaliação do impacto ambiental, da avaliação do risco e da segurança, dos planos de monitorização, e dos planos de contingência já elaborados para o trajeto / corredor de transporte existente. O transporte de CO<sub>2</sub> não exige condições de segurança tão elevadas como o transporte de gás natural uma vez que, ao contrário do gás natural, o CO<sub>2</sub> não é combustível, não é comburentes, não é explosivo, e apresenta níveis de toxicidade muito inferiores.

As propriedades físicas do CO<sub>2</sub> (massa volúmica e viscosidade) são as mais relevantes sob o ponto de vista das condições técnicas do transporte em gasoduto. Conforme

---

exposto em “5. Transporte de CO<sub>2</sub>”, e concretamente no Quadro 3, atualmente, o CO<sub>2</sub> é transportado em gasodutos de diâmetro semelhante aos existentes em Portugal para o transporte de gás natural (entre 0,2 e 0,7 m) mas, como o CO<sub>2</sub> deve fluir no estado supercrítico, a pressão nas tubagens deverá ser superior a 75 bar, ou seja, ligeiramente superior à pressão de transporte do gás natural.

Pelas razões apresentadas, a associação da rede de transporte de CO<sub>2</sub> à rede de transporte de gás natural já existente representa uma redução significativa de custos de investimento em infraestruturas, concretamente em estações de monitorização e controlo, e também em custos operacionais, sobretudo na fase inicial respeitante ao estudo e projeto, e outros, como por exemplo, os custos de direitos de passagem dos corredores dos gasodutos por terrenos.

A implantação de uma rede de transporte de CO<sub>2</sub> integrando o território da Península Ibérica e de Marrocos foi alvo de estudo de um projeto comunitário (financiado no âmbito do 7º Programa Quadro) intitulado COMET “Integrated infrastructure for CO<sub>2</sub> transport and storage in the west Mediterranean” (<http://comet.ineg.pt>). Os resultados deste projeto confirmam a possibilidade de associação da rede de transporte de CO<sub>2</sub> à da existente rede de transporte de gás natural e, para além disso, avaliam também outras opções no contexto da integração de transporte nos três países com a ponderação dos custos associados às diferentes opções (Boavida et al. 2013; Boavida et al. 2011; Kanudia et al. 2013; van den Broek et al. 2013).

## 17.2. Potencial de utilização industrial do CO<sub>2</sub> captado em Portugal

Em Portugal não existem explorações de petróleo nem de gás natural, assim, a opção pela utilização do CO<sub>2</sub> captado para a recuperação avançada de hidrocarbonetos não consta do cenário de opções para Portugal. Contudo, recordando as possibilidades de utilização industrial apresentadas em “6.1. Utilização Industrial”, e tomando em consideração as indústrias existentes no país, perspetivam-se como alternativas para a utilização do CO<sub>2</sub> captado:

- Produção de microalgas;
- Síntese de metanol, de polímeros e de adubos
- Aplicação em extintores de incêndio
- Aplicação como fluido de refrigeração em equipamentos industriais e eletrodomésticos
- Aplicações especiais como por exemplo soldadura

Estas aplicações dependem evidentemente do interesse das empresas potenciais utilizadoras de CO<sub>2</sub> e poderão não corresponder à totalidade do CO<sub>2</sub> captado, contudo, em termos de otimização dos custos envolvidos nas tecnologias CCUS, a opção pela utilização, mesmo que seja a uma escala modesta quando comprável com a capacidade de armazenamento geológico, é a escolha mais sensata.

A avaliação do potencial de biosequestração por culturas de microalgas em lagoas, do CO<sub>2</sub> emitido pela central termoelétrica de Sines foi estudada por Miguel (Miguel 2010) tendo sido concluído que a quantidade utilizável é muito reduzida, cerca de 1 % das emissões anuais de CO<sub>2</sub> o que representa uma quantidade marginal face ao potencial de redução possível com a sequestração geológica do CO<sub>2</sub> captado. Apesar disso, são de louvar todos os estudos que exploram os potenciais de aplicação do CO<sub>2</sub> captado uma vez que a Utilização é uma via muito menos dispendiosa e igualmente eficaz de mitigar as emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera.

# **SEQUESTRAÇÃO GEOLÓGICA DE CO<sub>2</sub>**



---

A sequestração geológica de CO<sub>2</sub> consiste na injeção de uma corrente de CO<sub>2</sub>, no estado supercrítico, em formações rochosas adequadas e que se encontrem a, pelo menos, 800 m de profundidade. Sempre que se pretenda efetuar a sequestração de CO<sub>2</sub>, não associada à produção avançada de hidrocarbonetos, é necessário que a instalação e a operação de uma unidade de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> deva ser projetada considerando os seguintes requisitos:

- O armazenamento do CO<sub>2</sub> deve ser permanente, o que significa que o CO<sub>2</sub> deve manter-se confinado na formação geológica de armazenamento durante períodos de tempo indefinidamente longos, ou seja, durante milhares de anos;
- Todos os processos tecnológicos aplicados na instalação e no armazenamento devem obedecer à legislação ambiental e de higiene e de segurança, garantindo a preservação dos recursos naturais, da vida e da segurança das pessoas;
- Devem ser observados os enquadramentos legislativos que regulamentam as atividades de injeção e de armazenamento de CO<sub>2</sub> na esfera nacional, mas também regional e internacional.

Na União Europeia, a conceção de projetos, a instalação e operação de unidades de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> para quantidades superiores a 1×10<sup>5</sup> ton de CO<sub>2</sub> /ano estão regulamentados pela Diretiva 2009/31/CE (European Parliament e European Council 2009) e Portugal transpôs esta diretiva para a legislação nacional através do Decreto-Lei 60/2012 (Governo de Portugal 2012).

A Diretiva Europeia 2009/31/CE discrimina no Capítulo 2 e também no Anexo I de forma mais pormenorizada, os requisitos para a seleção de um local de armazenamento geológico em conformidade com o que se admite serem as boas práticas face ao estado de conhecimento atual. Conforme consta do texto da referida diretiva, no Capítulo 1, Artigo 3º (Definições), entende-se por pesquisa de um local de armazenamento geológico: *“avaliação de potenciais complexos de armazenamento para efeitos de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>, por meio de atividades intrusivas do subsolo, como sondagens, para obter dados acerca dos estratos geológicos no*

---

*potencial complexo de armazenamento e, se for caso disso, a realização de ensaios de injeção, a fim de caracterizar o local de armazenamento”.*

Ainda segundo as definições que constam da diretiva, por **local de armazenamento** entende-se o espaço físico de uma formação geológica na qual se efetua a injeção de CO<sub>2</sub> e onde este deve permanecer retido indefinidamente, ou seja, o **reservatório**<sup>9</sup> onde ficará contido o CO<sub>2</sub> injetado. Neste conceito de local de armazenamento incluem-se também as **instalações técnicas** necessárias para proceder à injeção do CO<sub>2</sub> no subsolo e ainda os **equipamentos de monitorização**.

A mesma diretiva define também o conceito de **complexo de armazenamento**: para além do reservatório e das instalações técnicas de apoio, considera também *“domínios geológicos vizinhos que possam ter efeito na integridade e na segurança globais do armazenamento (ou seja, formações de confinamento secundário)”*. Assim a designação “complexo de armazenamento”, para além do reservatório e instalações técnicas, incorpora também a rocha de cobertura e a zona circundante do reservatório que se encontre em ligação hidráulica com este, ou seja, formações adjacentes para onde será provável acontecer a migração do CO<sub>2</sub> injetado.

Por outro lado, o Capítulo 2 da mesma Diretiva está consagrado à seleção dos locais de armazenamento e indica que *“Os Estados-Membros que tencionem permitir o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> no seu território devem proceder à avaliação da capacidade de armazenamento disponível em todo ou parte do seu território”*. No mesmo Artigo 4º (Seleção dos locais de armazenamento) adverte-se que *“a adequação de uma formação geológica a local de armazenamento é determinada por meio da caracterização e da avaliação do potencial complexo de armazenamento e da zona circundante, segundo os critérios especificados no anexo I”* e que após a caracterização do local usando os referidos critérios *“Uma formação geológica só deve ser selecionada como local de armazenamento se, nas condições de utilização propostas,*

---

<sup>9</sup> No contexto deste trabalho, o conceito de **reservatório** é alargado a todas as formações geológicas em que hipoteticamente é possível armazenar CO<sub>2</sub> e não limitado à definição convencional relacionada com a produção de hidrocarbonetos ou de água. Segundo a definição conjunta da Agência Internacional de Energia e do Carbon Sequestration Leadership Forum, um reservatório é *“a subsurface of body rock with sufficient porosity and permeability to store and transmit fluids”*, Kerr, T. M. (2007). *Legal Aspects of Storing CO<sub>2</sub>: Update and Recommendations*, IEA Publications, Paris, France.

*não houver risco significativo de fuga nem riscos significativos para o ambiente ou a saúde”.*

A área de intervenção da Diretiva 2009/31/CE está articulada com outros diplomas de natureza internacional, nacional e regional. Ao nível internacional os projetos de instalações para armazenamento de CO<sub>2</sub> deverão tomar em consideração:

- Tratados e convenções internacionais de proteção de recursos naturais tais como o Protocolo de Londres (Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter 2006), a Convenção de OSPAR (OSPAR Commission 1998), entre outros.
- O regime jurídico relativo à Prevenção e Controlo Integrados da Poluição (PCIP) baseado na Diretiva 2010/75/CE (Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia 2010a).
- O regime jurídico de Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) baseado na Diretiva 2014/52/UE (Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia 2014).
- O regime jurídico da responsabilidade por danos ambientais baseado na Diretiva 2004/35/CE (Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia 2004b) e na Diretiva 2009/29/CE (Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia 2009a).

Para além do enquadramento internacional e regional previsto na Diretiva 2009/31/CE, o Decreto-Lei 60/2012 prevê ainda a observação da legislação nacional relativa à utilização dos recursos hídricos, marinhos e continentais, nomeadamente a Lei da Água (Decreto-Lei n.º 245/2009) e o quadro legislativo do regime de utilização dos recursos hídricos composto pelos Decreto-Lei 391-A/2007, Decreto-Lei 93/2008, Decreto-Lei 107/2009, Decreto-Lei 137/2009, Decreto-Lei 245/2009, e Decreto-Lei 82/2010.

No plano de enquadramento legislativo nacional, a seleção de um local adequado para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> deverá ainda tomar em consideração o Plano Nacional de Ordenamento do Território (Assembleia da República Portuguesa 2007), a Rede Natura 2000 e também o Sistema Nacional de áreas Classificadas (Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional 2008).

---

No que respeita ao enquadramento regulamentar das atividades CCUS é ainda oportuno referir que está em curso a elaboração de uma norma internacional ISO, resultante do trabalho da comissão técnica TC 265 recentemente criada (Carpenter e Koperna Jr 2014). Esta comissão técnica subdivide-se em seis grupos de trabalho que abrangem todas as etapas da cadeia tecnológica CCUS incluindo temas transversais como é o caso da informação e comunicação com os diferentes intervenientes e partes interessadas nos processos CCUS.

Todo este enquadramento legislativo internacional e nacional define que as unidades de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> se podem estabelecer em locais geográficos que, simultaneamente, reúnam as seguintes condições gerais prévias:

1. Existência de formações geológicas no subsolo com potencial demonstrado para a sequestração geológica segura e permanente;
2. Ausência de riscos significativos para o meio ambiente e para a saúde humana durante a instalação e operação de uma unidade de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>, nomeadamente, no que respeita às consequências da eventual ocorrência de fugas de CO<sub>2</sub> para a superfície e para formações geológicas vizinhas;
3. Ausência de competição, na utilização do espaço geográfico e geológico, entre a instalação de uma unidade de sequestração geológica e entre a preservação dos recursos naturais existentes nesse mesmo local geográfico (e nas suas formações geológicas), concretamente, os que estão referenciados no Sistema Nacional de Áreas Classificadas (Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional 2008);
4. Compatibilidade do local geográfico da instalação de uma unidade de sequestração geológica com o Plano Nacional de Ordenamento do Território, especialmente no que diz respeito à proximidade de zonas populacionais, de infraestruturas vitais de serviços e de atividades industriais, tomando em consideração, quer as condições já existentes, quer as futuras e que se encontram previstas no Programa Nacional da Política de Ordenamento do Território (Assembleia da República Portuguesa 2007).

Um dos conceitos subjacentes à sequestração geológica de CO<sub>2</sub> e que se encontra também implícito na Diretiva CCS 2009/31/CE é o do armazenamento “permanente”, indefinidamente longo. Assim, a diretiva CCS prevê a transferência de responsabilidade do(s) operador(es) de instalações de sequestração geológica para as autoridades governamentais, designadas por “autoridade competente”, após o encerramento da operação da instalação, desde que tenha decorrido um período mínimo de 20 anos desde o licenciamento da instalação (Art. 18º da diretiva CCS).

Na Figura 22 esquematiza-se o ciclo de vida de uma instalação de sequestração geológica com ênfase nas etapas principais.

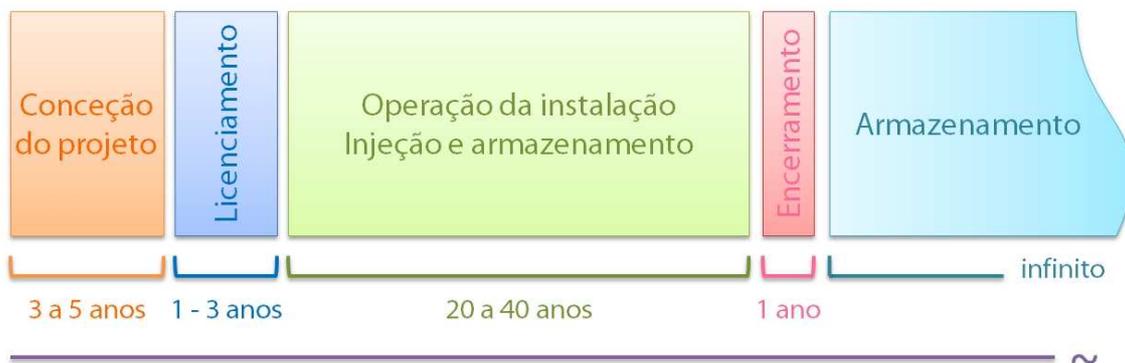


Figura 22. – Etapas principais do ciclo de vida de uma instalação de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>.

O processo de seleção de um local para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> inclui-se na etapa inicial de conceção e projeto da instalação.

Em adição aos constrangimentos legislativos referidos, é ainda de realçar que existe toda a vantagem logística e financeira em pré-selecionar locais para a sequestração geológica que sejam próximos da localização das fontes emissoras de CO<sub>2</sub> de forma a minimizar os custos de instalação e de operação das infraestruturas de transporte do CO<sub>2</sub> captado até ao local de armazenamento. A seleção de locais de armazenamento geograficamente compatíveis com a localização das fontes emissoras adota frequentemente a designação de língua inglesa “source-to-sink matching”.

Segundo orientações do IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2005) considera-se como limite para a compatibilização com potenciais locais para armazenamento, a área envolvente das fontes emissoras num raio de máximo de 300

---

km pois, estima-se que distâncias superiores comprometam economicamente o projeto pelos custos associados ao percurso de transporte.

Posteriormente, um estudo elaborado para as Nações Unidas utilizou a distância máxima de 100 km entre as fontes emissoras e os locais potenciais para armazenamento como critério economicamente aceitável para minimizar os custos associados com o transporte (Geogreen 2011). Dada a dimensão reduzida do território continental nacional, a consideração da distância máxima de 100 km entre fontes e locais de armazenamento representa um critério mais sensato para a compatibilização geográfica de fontes emissoras com os locais de armazenamento.

## 18. Metodologia de seleção de reservatórios para armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>

Paralelamente às indicações da Diretiva 2009/31/CE, vários outros documentos relevantes sobre as tecnologias de CCUS, embora sem carácter legislativo, incluem especificações e boas práticas de trabalho para a seleção e caracterização de locais adequados ao armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. Pelo seu valor científico, inovação e objetividade, destacam-se os trabalhos desenvolvidos pelo **Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF)** (Carbon Sequestration Leadership Forum 2010; 2011), pela **Agência Internacional de Energia** (IEA (International Energy Agency) 2009; IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG) 2009), pelo **Departamento Americano para a Energia** (Dressel et al. 2010; U.S. Department of Energy - National Energy Technology Laboratory 2011) e pelo **South African Centre for Carbon Capture and storage (SACCCS)** da África do Sul (Cloete 2010; Viljoen et al. 2010). As orientações que constam nestes documentos serão consideradas ao longo do presente trabalho.

A adoção das condições mencionadas, em conjunto com a estratégia de compatibilizar a proximidade dos potenciais locais de armazenamento com as fontes emissoras de CO<sub>2</sub>, pressupõe um trabalho extenso de investigação a realizar por uma equipa multidisciplinar de especialistas, que envolve pesquisa e análise de informação variada e que conduzirá à 1ª etapa de identificação e de pré-seleção de regiões geográficas com potencial para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub>. Em fases subsequentes do processo, a área geográfica inicialmente em estudo ficará reduzida a alguns locais que serão analisados de forma mais detalhada, através da sua caracterização geológica, do seu potencial de armazenamento, pela definição dos modelos dos complexos de armazenamento e finalmente pela avaliação dos riscos e do impacto ambiental. Este é, necessariamente, um processo iterativo que conjuga todo um conjunto de informação que toma em consideração, não apenas os aspetos tecnológicos da sequestração geológica mas também todas as condicionantes legais, políticas, administrativas,

---

económicas e sociais definidas pelo enquadramento legislativo já mencionado. Poderá levar um tempo de investigação considerável, estimado em cerca de 3 a 10 anos (CO<sub>2</sub> Capture Project 2009) até se atingir a solução ótima que concilie os objetivos da sequestração e as condicionantes do enquadramento legislativo referido. Este trabalho de investigação pode ser sumariado em três etapas fundamentais e sequenciais (Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF) 2013; Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF) e CSLF Technical Group 2013; Carpenter et al. 2011):

### **Etapa 1: pré-seleção de locais com potencial de armazenamento**

Quer seja em território continental ou marítimo, a pré-seleção pode abranger áreas geográficas extensas, como todo o território nacional, ou apenas regiões onde o nível de emissões de GEE seja mais importante, na perspetiva de compatibilizar a proximidade entre as fontes emissoras de GEE e os locais potenciais para armazenamento de CO<sub>2</sub>. Nesta etapa inicial do processo serão tomados em consideração outros parâmetros logísticos para além da desejável proximidade das fontes emissoras de CO<sub>2</sub>: o afastamento considerável dos meios urbanos; a observação dos planos de ordenamento de território, todos os locais que se encontrem referenciados no Sistema Nacional de Áreas Classificadas (Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional 2008) e a acessibilidade física e legal aos terrenos onde se pretende implementar um projeto de armazenamento de CO<sub>2</sub>. Todos os locais que estiverem sujeitos aos constrangimentos legais e administrativos referidos serão descartados. Nesta fase, o conhecimento da atividade sísmica e do historial de outros eventos geológicos significativos das regiões pré-selecionadas deve ser atentamente analisado. Não deverão prosseguir para a etapa seguinte do estudo todos os locais onde a ocorrência de eventos geológicos seja frequente ou com possibilidade de impacto negativo significativo, nomeadamente atividade sísmica com risco não negligenciável.

---

## **Etapa 2: caracterização e avaliação preliminar dos locais pré-selecionados**

Nesta fase de pré-seleção, tipicamente, as áreas geográficas em estudo tem dimensão espacial muito mais limitada considerando, por exemplo, bacias sedimentares específicas. Para cada uma das bacias em análise deverão reunir-se elementos, estudos e relatórios já existentes, assim como dados de sondagens de perfuração, de campanhas sísmicas, graviméticas e magnéticas disponíveis que permitam o levantamento e análise de informação sobre as características geotérmicas e hidrológicas, a estratigrafia, a tectónica, incluindo falhas e outras particularidades sísmicas. A possibilidade de competição do espaço entre o local com potencial de armazenamento e a preservação ou exploração de recursos naturais, hidrológicos (aquíferos de água potável, ou águas termais, por exemplo), geotérmicas, fósseis e mineralógicas existentes nessa área geográfica deve ser tomada em consideração. A análise deverá incluir também informação geográfica, climática e geológica sobre os locais identificados na etapa anterior.

## **Etapa 3: caracterização e avaliação geológica do(s) local(is) identificado(s)**

A metodologia de redução do espectro de locais com potencial de armazenamento de CO<sub>2</sub> por eliminação sucessiva recorrendo a critérios de carácter geopolítico, legislativo e administrativo, logístico (etapa 1) mas também geológico (etapa 2), mencionados anteriormente, deverá conduzir a um leque muito restrito de opções de locais adequados ao armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. Nesta última fase impõe-se a caracterização do complexo de armazenamento: o reservatório geológico para armazenamento de CO<sub>2</sub> e as formações geológicas adjacentes ao reservatório. A caracterização do complexo de armazenamento faz-se recorrendo a amostras recolhidas em campo, perfis sísmicos e testemunhos de sondagens, gradientes geotérmico e de pressão, parâmetros litológicos e geoquímicos, entre outras informações. Definido o local mais adequado ao armazenamento geológico, impõe-se também a **determinação do espaço (volume) potencial para armazenamento no**

**reservatório** com base na geometria e dimensões da formação geológica e nas suas propriedades geofísicas, geomecânicas e geoquímicas, como por exemplo: o tipo de fluidos existentes na formação e o nível de saturação nestes fluidos, a permeabilidade, a porosidade, a temperatura, a pressão da formação geológica, entre outros. As características a avaliar são distintas e específicas para os diferentes tipos de reservatórios uma vez que os mecanismos predominantes pelos quais se processa a sequestração geológica são também diferentes.

Em última análise, o conjunto das características técnicas que definem um local como sendo ideal para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> tem como perspetiva a viabilidade técnica e económica do armazenamento (de forma definitiva e em segurança) de CO<sub>2</sub> que são emitidos numa determinada região. A metodologia de identificação e seleção de locais potenciais para o armazenamento geológico fundamenta-se numa abordagem iterativa baseada na identificação dos riscos inerentes a cada local.

Dada a especificidade de cada local geológico, com características únicas e condicionantes próprias, os riscos geológicos associados são também específicos e transformam cada projeto CCUS num projeto único (Aarnes et al. 2009; Carpenter et al. 2011). Como consequência das especificidades geológicas de cada local, os riscos de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> deverão ser identificados e avaliados concretamente em cada local de armazenamento através da análise desse local particular (Aarnes et al. 2010). Evidentemente que os resultados obtidos a partir de projetos análogos são de extrema importância pois a antecipação na identificação, avaliação e gestão de riscos, permite minimizar custos de investigação e de pesquisa de informação sobretudo pela economia de tempo e de recursos (Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF) e CSLF Technical Group 2013).

Na Figura 23 apresenta-se, de forma esquemática a metodologia de pré-seleção de locais de armazenamento de CO<sub>2</sub> atrás descrita e que é preconizado neste trabalho.



Figura 23. – Metodologia para a seleção de locais potenciais para sequestração geológica de CO<sub>2</sub>.

A 1ª etapa de seleção, ou a pré-seleção, consiste num processo de eliminação de locais ou de regiões que é baseado em constrangimentos de natureza legislativa, administrativa, política, socioeconómica e logística já referidos. A 2ª fase de seleção aplica, ao sub-conjunto resultante da 1ª fase de triagem, metodologias e critérios de decisão suportados cientificamente, que se encontram já estabelecidos e publicados e que, no seu conjunto, garantem a segurança do armazenamento permanente do CO<sub>2</sub> injetado num determinado local. Estas metodologias serão analisadas neste trabalho, em seções posteriores: “19.2. Critérios de seleção de formações geológicas para

armazenamento de CO<sub>2</sub>” e “20. Avaliação do Risco de Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub>”.

Após todo este processo de triagem e, tal como previsto no Anexo I da Diretiva 2009/31/CE, a seleção final de um local conduzirá a um modelo geológico tridimensional do complexo de armazenamento que permitirá simular as condições de injeção do CO<sub>2</sub> e prever o comportamento dinâmico do CO<sub>2</sub> no complexo de armazenamento, ou seja, do seu escoamento no reservatório.

A abordagem de avaliação do risco na origem, ou seja, a metodologia de avaliação concomitante dos riscos de armazenamento com a seleção de locais geológicos para armazenamento, obriga à adoção de um processo de seleção iterativo, baseado na decomposição e detalhe progressivo das características das formações geológicas em estudo, tal como se esquematizou na base da Figura 23 (vértice inferior do triângulo).

Ultrapassadas com sucesso todas as fases anteriores, a decisão final sobre o local destinado a uma unidade CCUS pressupõe sempre que haja um projeto piloto com testes de injeção de CO<sub>2</sub> que permita corrigir ou validar o modelo tridimensional do complexo de armazenamento projetado, avaliar os riscos inerentes ao local escolhido e ao seu impacto ambiental e, ainda, estabelecer planos de:

- Monitorização das estruturas geológicas do complexo de armazenamento e do percurso do CO<sub>2</sub> nesse complexo;
- Atuação e de medidas de correção (ou de contingência) para a eventualidade de ocorrência de fugas de CO<sub>2</sub>, anomalias técnicas, acidentes, atos de vandalismo ou outros eventos, incluindo catástrofes naturais, que possam surgir.

Reunidas as condicionantes que satisfaçam todos os pontos anteriores, existe ainda uma etapa de licenciamento da atividade e da instalação de armazenamento geológico, tratando-se de procedimentos meramente administrativos que estão também descritos na Diretiva 2009/31/CE (Governo de Portugal 2012).

Com o início da atividade de injeção e de armazenamento de CO<sub>2</sub> numa instalação, torna-se necessária a definição de um plano de encerramento da instalação e de transferência de responsabilidade para a autoridade competente, que no caso português é a APA – Agência Portuguesa do Ambiente.

## 19. Formações geológicas com potencial de reservatório de CO<sub>2</sub>

O processo de identificação de locais geológicos adequados ao armazenamento de CO<sub>2</sub> envolve a pesquisa e análise cuidada das características de determinados locais com base em informação geológica que, na maior parte dos casos, provêm do conhecimento acumulado pela indústria petrolífera e pelas campanhas de prospeção de hidrocarbonetos realizadas. O desenvolvimento das tecnologias CCUS é, em grande parte, resultante da experiência adquirida com o conhecimento da indústria de exploração de petróleo e de gás natural, nomeadamente, das práticas de recuperação avançada de hidrocarbonetos (EOR e EGR) por injeção de CO<sub>2</sub> em reservatórios esgotados, que se realizam desde a década de 70 (séc. XX). Para além da indústria de petróleo e do gás natural, também a exploração de carvão exige a completa caracterização dos reservatórios e das formações adjacentes e, na maioria dos casos, existem estudos detalhados sobre as bacias sedimentares onde se encontram estes reservatórios. A necessidade de monitorizar e de controlar as operações de extração dos combustíveis maximizando a sua produção e garantindo as regras de segurança, contribuiu para a acumulação de uma extensa quantidade de informação de dados geológicos sobre muitas bacias sedimentares (Bachu 2003).

Embora cada formação geológica seja única, determinadas características de litologia, de ambiente deposicional, condições hidrodinâmicas e estruturais são reconhecidas pelos geólogos e engenheiros da indústria petrolífera como favoráveis para a identificação de um determinado local geológico como sendo um reservatório potencial. Os processos físicos, químicos e biológicos que estiveram associados à deposição de determinado tipo de sedimentos definiu certas características da formação geológica e a arquitetura do reservatório mas, influenciou também a forma como se acumularam determinados fluidos nesse reservatório, como eles fluem e como interagem com os outros fluidos e com os componentes minerais e orgânicos das rochas. É com base na análise destas características e no conhecimento já

---

acumulado que se faz a pre-identificação de locais geológicos e, numa fase inicial, que se distinguem os locais que, à partida, apresentam boas indicações da capacidade de contenção de fluidos, ou seja, bons indicadores da capacidade de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>.

Mesmo com as restrições de confidencialidade, comuns nas companhias do setor da exploração de combustíveis, atualmente, existe uma vasta bibliografia disponível sobre o comportamento dos fluidos nos reservatórios de hidrocarbonetos e de carvão, resultantes de campanhas de recolha de dados geológicos adquiridos por recurso a variadas tecnologias de sondagem: métodos sísmicos, gravimétricos, raios  $\gamma$ , aquisição de dados de perfuração, amostras de profundidade, etc. Todo este saber acumulado e dados geológicos existentes são de extrema utilidade no processo de seleção de formações geológicas para armazenamento de CO<sub>2</sub> porque capacitam:

- A identificação de bacias sedimentares onde é provável que ocorram formações geológicas com litologias favoráveis por um lado, à acumulação de matéria orgânica e, por outro lado, à conjugação de mecanismos de retenção de fluidos;
- A caracterização de formações identificadas como potenciais reservatórios, fazendo uma seleção prévia de locais de armazenamento que, mesmo que seja aproximada, evita dispêndio de recursos humanos, tempo e custos adicionais para recolha de informação já existente;
- A estimativa do potencial de armazenamento de uma dada formação e a sua adequação aos objetivos pretendidos (compatibilização das quantidades de CO<sub>2</sub> emitidas com as que poderão ser armazenadas);
- A antecipação do comportamento do reservatório (evolução da migração do CO<sub>2</sub> no complexo de armazenamento) e, conseqüentemente a previsão de, pelo menos alguns, riscos tecnológicos, ambientais e socioeconómicos associados a um determinado local.

Vários dados geológicos permitirão também estabelecer analogias com outras situações documentadas na bibliografia: por exemplo, conhecem-se situações de acumulação natural de CO<sub>2</sub> que se encontra retido, há milhares de anos, nas formações geológicas de determinadas bacias sedimentares por ação de mecanismos de sequestração geológica. O CO<sub>2</sub> contido nos reservatórios naturais dos estados do

---

Texas e do Mississippi (E.U.A.) foi, aliás, o primeiro recurso utilizado para injeção nos campos de petróleo do Texas para a recuperação avançada de hidrocarbonetos. A experiência acumulada com situações análogas permite também estabelecer critérios que garantam a segurança das operações (Duncan et al. 2009).

A seleção de um local geológico como potencial reservatório para o armazenamento de CO<sub>2</sub> implica a caracterização exaustiva desse local e processa-se com base em três condições principais:

- Conhecimento da geologia de um local alvo através do levantamento de dados cartográficos e de mapas geológicos, de estudos existentes, de recolha de amostras e sondagens, entre outros métodos diretos e indiretos, que permitam a caracterização desse local;
- Analogia com outras unidades sequestração geológica e, concretamente, com casos de estudo já existentes noutras zonas do mundo;
- Conhecimento prévio de tipologias de formações geológicas com características de reservatório ainda que sejam de outros fluidos que não CO<sub>2</sub> (por exemplo: gás natural, petróleo ou mesmo resíduos) mas que permitam identificar mecanismos de contenção de fluidos nessas formações.

Atualmente contabilizam-se várias dezenas de instalações de sequestração geológica de CO<sub>2</sub> algumas das quais referidas nos Quadros 2, 3 e 4. A extensa bibliografia disponível sobre este tema permite concluir que o número de projetos para sequestração de CO<sub>2</sub> ultrapassa largamente o número de unidades de armazenamento em funcionamento e esta experiência acumulada permite identificar, à partida, tipos de formações geológicas com potencial para o armazenamento de CO<sub>2</sub>. O tipo de formações geológicas documentadas como possuindo características favoráveis ao armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> encontra-se no esquema da Figura 24 e diferencia-se em duas grandes classes de rochas:

- Rochas sedimentares detríticas e orgânicas de diversas litologias,
- Basaltos, o único tipo de rocha ígnea considerado até ao momento com potencial para a sequestração geológica.

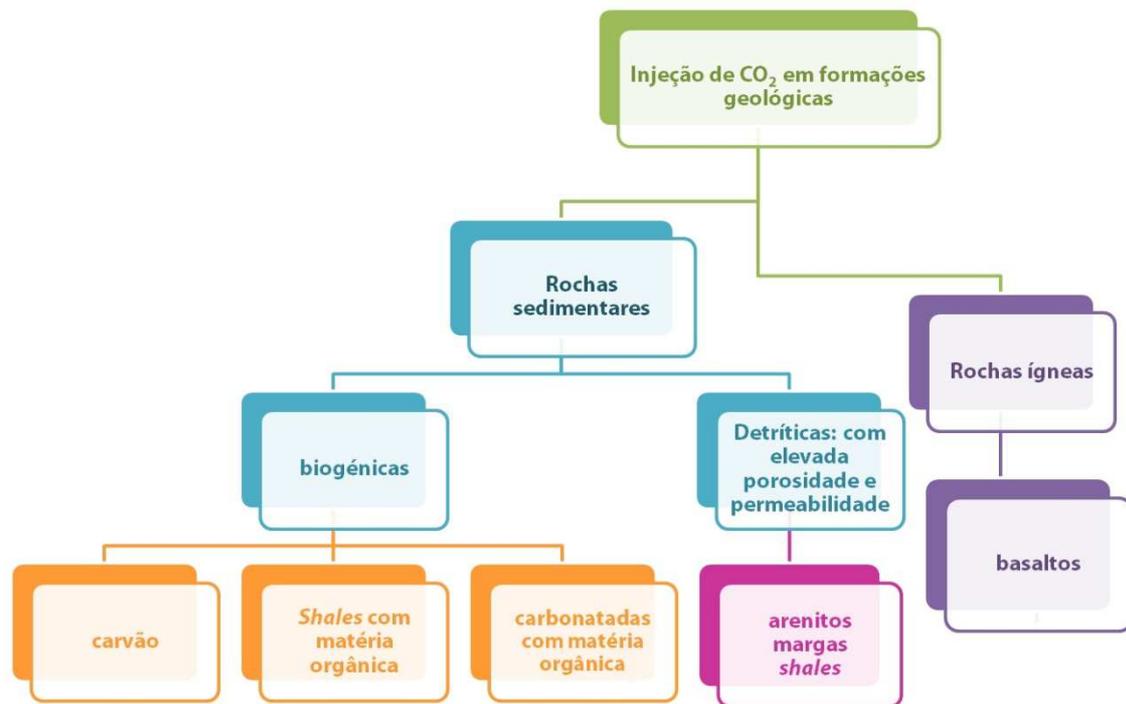


Figura 24. – Categorias de formações geológicas com reconhecido potencial de reservatório para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub>.

Ao contrário das rochas sedimentares referidas na Figura 24, a tomada em consideração dos basaltos como um potencial reservatório para a sequestração geológica é um conceito bastante recente e são ainda reduzidos os trabalhos efetuados neste contexto. Trabalhos recentes conduzidos na Islândia (Galeczka et al. 2013a; Gislason et al. 2014), no âmbito do projeto CarbFix ([www.or.is/en/projects/carbfix](http://www.or.is/en/projects/carbfix)) comprovaram a viabilidade da sequestração geológica de CO<sub>2</sub> em basaltos (Alfredsson et al. 2011; Gislason et al. 2010; Matter et al. 2011). Anteriormente, estudos conduzidos nos projetos americanos *Wallula Basalt Pilot Project* e no *Basalt Pilot Project* ([www.bigskyco2.org/research/geologic/basaltproject](http://www.bigskyco2.org/research/geologic/basaltproject)) evidenciaram também a possibilidade de sequestração geológica de CO<sub>2</sub> em basaltos (McGrail et al. 2014; McGrail et al. 2011; Schaefer et al. 2009). Os basaltos são rochas ultramáficas muito abundantes na Terra e esta opção poderá revelar-se como uma capacidade enorme para armazenamento de CO<sub>2</sub>. Os estudos referidos demonstram que certas substâncias minerais existentes nos basaltos reagem com o dióxido de carbono formando novas substâncias minerais ou recombinação das substâncias existentes com a incorporação de CO<sub>2</sub> na sua estrutura. Esta forma de sequestração

---

química ou mineralógica ocorre de forma muito mais rápida (horas) do que outros tipos de interação química que ocorrem entre o CO<sub>2</sub> e as restantes litologias de rochas sedimentares nas quais os processos de sequestração mineralógica levam anos. Em todo o caso, os trabalhos referidos são preliminares e resultam de experiências laboratoriais (Galeczka et al. 2013b; Galeczka et al. 2014) que necessitam ainda de maior trabalho de investigação e de projetos de demonstração de forma a atingir o nível de confiança alcançada por outros tipos de reservatórios referidos na Figura 24 que se encontram já bem estudados.

Com exceção dos basaltos, as restantes categorias de formações geológicas com potencial de armazenamento geológico, referidas na Figura 24, estão normalmente associadas a reservatórios geológicos de hidrocarbonetos ou hídricos, também de diferente natureza, que ocorrem em **bacias sedimentares** (IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG) 2009; Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2005):

- Reservatórios de petróleo e de gás natural já esgotados (uma vez que nos reservatórios que se mantêm em exploração, a injeção de CO<sub>2</sub> é uma forma de Utilização e não de Sequestração, conforme anteriormente referido em “6.2. Utilização de CO<sub>2</sub> para a Recuperação Avançada de Hidrocarbonetos”);
- Aquíferos salinos profundos,
- Camadas de carvão não mineráveis,
- *Shales* (lutitos com laminação) ricos em matéria orgânica.

Assim, numa primeira abordagem geral de prospeção de locais adequados ao armazenamento de CO<sub>2</sub> num determinado país ou zona geográfica, as bacias sedimentares são áreas de grande interesse para estudo dada a elevada probabilidade de possuírem pelo menos uma das categorias de formações referidas com o inerente potencial de reservatório geológico. Recordando a metodologia de seleção de locais de armazenamento exposta na Figura 23, a caracterização de um local para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> é um processo contínuo e iterativo que, habitualmente, parte de dados já existentes ao nível regional ou nacional. Sob este ponto de vista, o interesse por uma determinada bacia sedimentar depende da existência de algumas

das seguintes características nessas bacias sedimentares que indiciam potencial para armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>:

- Ausência de atividade vulcânica;
- Estabilidade tectónica;
- Ocorrência de depósitos de carvão;
- Existência de aquíferos;
- Existência de explorações ativas de hidrocarbonetos;
- Existência de reservatórios ou acumulação de hidrocarbonetos em estado de maturação;
- Valores do gradiente térmico e do gradiente de pressão da bacia sedimentar favoráveis ao armazenamento de CO<sub>2</sub>, ou seja, pouco acentuados. Tipicamente o gradiente térmico de uma bacia sedimentar rondará incrementos de 25°C/km e o gradiente de pressões cerca de  $1 \times 10^7$  Pa /km de profundidade (Bachu 2000). Estes valores são meramente indicativos e pressupõem, por simplicidade, que as variações dos gradientes térmico e de pressões são lineares com a profundidade, o que poderá não acontecer em qualquer das situações;
- Proximidade geográfica de fontes emissoras de CO<sub>2</sub> (*source-to-sink matching*);
- Existência ou proximidade de infraestruturas de transporte de CO<sub>2</sub> (gasodutos, vias de acesso e terminais marítimos ou terrestres);
- Capacidade (espaço geológico) adequada às necessidades de escoamento – injeção geológica dos caudais de CO<sub>2</sub> emitidos pelas fontes estacionárias.

A atividade vulcânica e a instabilidade tectónica constituem as causas mais comuns para a ocorrência de falhas e de fraturas geológicas que são um dos maiores fatores de risco na segurança do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> por serem inerentemente vias de acesso ao escoamento de CO<sub>2</sub>, possibilitando a sua fuga para o meio ambiente.

Numa fase preliminar de seleção, a avaliação do potencial de determinada bacia sedimentar em possuir reservatórios adequados para o armazenamento de CO<sub>2</sub> é feita em termos das suas características geológicas, hidrodinâmicas, geotérmicas, geomecânicas e geofísicas, salientando-se como muito relevantes os seguintes parâmetros: localização geográfica (continental ou oceânica), dimensão da bacia,

profundidade e espessura dos sedimentos acumulados, estratigrafia, tectónica, gradiente geotérmico e gradiente de pressões (Bachu 2003).

Do conjunto dos parâmetros petrofísicos que caracterizam uma estrutura geológica, dois são fundamentais para a análise preliminar da adequação de uma formação geológica à sequestração de CO<sub>2</sub>: a **porosidade e a permeabilidade da estrutura**.

Uma formação geológica é uma matriz porosa constituída por um meio contínuo composto por minerais, eventualmente, macerais se se tratar de uma rocha orgânica, e espaços vazios. A formação rochosa pode ainda conter fluidos (soluções salinas ou hidrocarbonetos) nos espaços “vazios”. Estes espaços “vazios” incluem poros, fissuras, descontinuidades e cavidades da estrutura rochosa. A **porosidade  $\Phi$** , habitualmente expressa em valor percentual (%), corresponde ao quociente entre o volume de espaços “vazios”  $V_{\text{vazio}}$  e o volume total de rocha  $V_{\text{total}}$ , traduzido pela Equação 36<sup>10</sup>:

$$\Phi (\%) = \frac{V_{\text{vazio}}}{V_{\text{total}}} \times 100 \quad \text{Equação 36}$$

Como os espaços vazios de uma rocha não estão todos interligados entre si, em comunicação, definiu-se a porosidade efetiva que corresponde ao volume de espaço “vazio” que permite o transporte de fluidos e que equivale a uma fração da porosidade total e é relativo a um dado fluido.

A permeabilidade **K** de um fluido numa rocha é função da litologia, da compactação e do nível de anisotropia da formação, da fraturação e orientação das fissuras e também das características dos poros em termos de dimensão, tortuosidade e interligação. A permeabilidade é extremamente dependente das tensões mecânicas e da orientação das forças de tensão a que a formação está sujeita: o aumento das tensões de compressão provoca o colapso de fissuras e de poros e a consequente diminuição da permeabilidade mas, a partir de determinado ponto, o aumento das tensões

---

<sup>10</sup> No contexto deste trabalho convém salientar que a porosidade  $\phi$  é encarada como a fração do volume da formação que não está ocupado por minerais ou matéria orgânica, ou seja, que não é rocha, não significando isso que o espaço poroso se encontre vazio mas antes ocupado por fluidos. Tipicamente, num aquífero o espaço poroso estará preenchido por soluções aquosas, enquanto que, num reservatório de carvão, o espaço poroso estará preferencialmente ocupado pelo metano mas também por água de formação e, nos reservatórios de hidrocarbonetos poderão existir gás natural e /ou petróleo.

mecânicas, pode provocar o aparecimento de novas fraturas. A permeabilidade de uma rocha também pode ser influenciada pela ação dos fluidos aí injetados: a hidrofraturação ou fraturação hidráulica faz uso deste efeito.

A permeabilidade de um fluido numa rocha também é relativa a um dado fluido toma valores distintos para diferentes fluidos que escoam na mesma formação pois traduz a capacidade de escoamento desse fluido através da rocha quando sujeito a um gradiente de pressão hidráulica. O escoamento de gases e de líquidos em meios macroporosos traduz-se pela Lei de Darcy, muitas vezes adaptada ao escoamento em rochas (Nordbotten 2004). Admitindo que na formação de armazenamento ocorre apenas o escoamento do CO<sub>2</sub> aí injetado e na ausência de outros fluidos, a Lei de Darcy define-se pela Equação 37:

$$Q_v = -\frac{K_{CO_2}}{\mu_{CO_2}} (\nabla p + \rho_{CO_2} g \nabla d) \quad \text{Equação 37}$$

sendo:

$Q_v$  – Fluxo mássico de CO<sub>2</sub> que atravessa a formação onde é injetado (kg.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>),

$K_{CO_2}$  – Permeabilidade da formação rochosa ao CO<sub>2</sub> (D)<sup>11</sup>,

$\mu_{CO_2}$  – Viscosidade do CO<sub>2</sub> nas condições de pressão e temperatura a que se encontra a formação reservatório (Pa.s),

$\nabla p$  – Gradiente de pressão entre o ponto de injeção de CO<sub>2</sub> e a pressão do reservatório (Pa),

$\rho_{CO_2}$  – Massa volúmica do CO<sub>2</sub> nas condições de pressão e temperatura a que se encontra a formação reservatório (kg.m<sup>-3</sup>),

$g$  – Aceleração da gravidade (m.s<sup>-2</sup>),

$\nabla d$  – Gradiente do escoamento de CO<sub>2</sub> na direção vertical (m)

A expressão da Equação 37 assume diversas simplificações que não correspondem às condições reais de uma formação reservatório nomeadamente: a continuidade e isotropia da formação geológica, a incompressibilidade do CO<sub>2</sub> e da rocha, ausência de outros fluidos na formação, massa volúmica do CO<sub>2</sub> constante. No entanto, a Equação

<sup>11</sup> A unidade de permeabilidade é o darcy ou D que resulta da definição da Lei de Darcy para o escoamento de fluidos em meios porosos. Um meio poroso com a permeabilidade de 1D (por exemplo areia) permitirá o escoamento de um fluido com viscosidade de 1cP (1 centipoise ou 1×10<sup>-3</sup> Pa.s), com um caudal de 1 cm<sup>3</sup>/s através da área de secção de 1cm<sup>2</sup> e sob um gradiente de pressão de 1 atm/cm. No sistema de unidades SI, 1D = 9,869×10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>

37 evidencia a relação entre o escoamento do do CO<sub>2</sub> e as suas propriedades físicas, especificamente a viscosidade e a massa volúmica.

No ponto onde é injetado o CO<sub>2</sub> na formação rochosa há um incremento de pressão cujo raio de influência se propaga radialmente desde esse ponto, com raio variável consoante as características petrográficas do complexo de armazenamento e podendo atingir alguns quilómetros. O gradiente de pressão  $\nabla p$  provocado pela injeção de CO<sub>2</sub> é a força motriz para o escoamento do CO<sub>2</sub> na formação geológica. Dado que, conforme anteriormente referido, na formação reservatório existirão já outros fluídos (soluções salinas, hidrocarbonetos) a injeção de CO<sub>2</sub> e o gradiente de pressão daí resultante induzem o deslocamento e a mobilidade dos fluídos da formação. Assim, nas condições reais do reservatório, a Equação de Darcy assume uma complexidade bem maior do que a expressa pela Equação 37. O comportamento do CO<sub>2</sub> com os restantes fluídos da formação é determinante para estimar a evolução da pluma de CO<sub>2</sub> injetado ao longo do espaço e do tempo (Bachu 2002; Nordbotten et al. 2005).

O fator de mobilidade do CO<sub>2</sub> em relação às soluções salinas existentes na formação reservatório pode definir-se pela relação expressa pela Equação 38 (Brennan 2014):

$$M_{(\text{CO}_2|\text{s.sal})} = K_{(\text{R}|\text{CO}_2)} \times \frac{\mu_{\text{s.sal}}}{\mu_{\text{CO}_2}} \quad \text{Equação 38}$$

sendo:

$M_{(\text{CO}_2|\text{s.sal})}$  – Fator de mobilidade do CO<sub>2</sub> face à solução salina existente no reservatório (adimensional),

$K_{(\text{R}|\text{CO}_2)}$  – Permeabilidade relativa do CO<sub>2</sub> face à solução salina na formação rochosa ( $0 < K < 1$ ),

$\mu_{\text{CO}_2}$  – Viscosidade do CO<sub>2</sub> nas condições de pressão e temperatura a que se encontra a formação reservatório (Pa.s),

$\mu_{\text{s.sal}}$  – Viscosidade da solução salina nas condições de pressão e temperatura a que se encontra a formação reservatório (Pa.s).

Recorda-se que no armazenamento geológico, o CO<sub>2</sub> é injetado no subsolo, através de furos de injeção ou poços construídos para o efeito, a pressão elevada para que este se encontre no estado supercrítico, o que permite a condensação de uma dada quantidade de substância num volume mais reduzido do que se encontrasse no estado gasoso. As condições de pressão e de temperatura críticas para o CO<sub>2</sub> são  $T_c = 30,98^\circ\text{C}$

(304 K) e  $P_c = 7,377 \times 10^6$  Pa (Span e Wagner 1996). No estado supercrítico a massa volúmica do dióxido de carbono é  $\rho_c = 467 \text{ kg/m}^3$ , muito superior à do estado gasoso ( $\rho_g = 1,87 \text{ kg/m}^3$ ), mas substancialmente inferior à da água (cerca de  $1000 \text{ kg/m}^3$ ) e ainda menor do que a massa volúmica de soluções salinas (variável, podendo ser  $1200 \text{ kg/m}^3$ ) eventualmente existentes nas formações rochosas. Dependendo da profundidade e também do gradiente geotérmico da bacia sedimentar, a massa volúmica do  $\text{CO}_2$  supercrítico no reservatório situar-se-á entre  $250 \text{ kg/m}^3$  e  $750 \text{ kg/m}^3$  e, por isso, terá tendência a ascender na formação rochosa permanecendo como sobrenadante face às soluções salinas (ou mesmo água) que possam existir na formação rochosa (Gasda et al. 2008).

A viscosidade de uma substância é uma propriedade fortemente dependente da temperatura (T) na relação  $\log \mu = f\left(\frac{1}{T}\right)$  e, como consequência, o gradiente geotérmico da bacia sedimentar afeta a viscosidade do  $\text{CO}_2$  e dos fluídos da formação influenciando a sua mobilidade e escoamento .

Dependendo do tipo de reservatório onde é injetado, o  $\text{CO}_2$  circulará no reservatório geológico através de todos os espaços disponíveis: poros, espaços intersticiais e fissuras (tratando-se de carvão, correspondem ao sistema de fraturas do carvão designado por diaclases - *cleat*) e poderá também interagir com os fluidos de formação existentes no reservatório (hidrocarbonetos ou água muito mineralizada) e ainda com os componentes minerais e orgânicos da formação geológica.

Os **reservatórios esgotados de petróleo e de gás natural** são considerados, de forma consensual, como sendo a solução tecnologicamente aceitável e mais económica para a sequestração geológica de  $\text{CO}_2$ , porque as características destes reservatórios, que permitiram o armazenamento dos hidrocarbonetos durante milhares de anos, são também as características adequadas à sequestração de  $\text{CO}_2$  (CO<sub>2</sub> Capture Project 2009). Assim, *à priori*, as condições geológicas que garantiram o armazenamento de hidrocarbonetos representam indicação favorável à retenção do  $\text{CO}_2$  injetado uma vez que o espaço disponível para o armazenamento de  $\text{CO}_2$  corresponderá, *grosso modo*, ao espaço que estivera ocupado pelos hidrocarbonetos que foram extraídos da formação rochosa. Outra vantagem de grande importância, reside no facto destes

---

reservatórios se situarem em bacias sedimentares que se encontram muito bem estudadas sob diversos aspetos geológicos, correspondendo a uma grande quantidade de informação que poderá ser utilizada para a construção dos modelos geológicos tridimensionais do complexo de armazenamento e também para a previsão do comportamento do CO<sub>2</sub> no reservatório. Nos reservatórios esgotados de hidrocarbonetos existem furos e poços que permitem o acesso direto ao subsolo permitindo a recolha de amostras e medições diretas de parâmetros necessários para a modelação e para o projeto da instalação e, posteriormente, para a monitorização do desempenho do processo de armazenamento – retenção - e evolução do percurso migratório efetuado pelo CO<sub>2</sub>. No entanto, é importante realçar que os furos e poços nestes reservatórios esgotados são também vias de acesso para a migração do CO<sub>2</sub> e, por isso, oportunidades para eventuais fugas para a superfície. Nesta perspetiva, será também importante tomar em consideração o número, localização e o estado de conservação dos furos e poços já existentes.

Os reservatórios de petróleo e de gás natural ocorrem em formações rochosas com as litologias mais diversas, conforme a génese desse reservatório e, frequentemente, são rochas sedimentares detríticas tais como arenitos, calcários, margas e *shales*.

Outros autores (Blackford et al. 2014a; Carneiro et al. 2011; Chadwick et al. 2008; Kopp et al. 2009), baseados em razões técnicas e económicas, defendem que os **aquíferos salinos profundos** são a melhor solução para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> dada a sua disponibilidade geográfica: ao contrário dos reservatórios de hidrocarbonetos, os aquíferos salinos ocorrem com grande frequência em todas as regiões do mundo e, por isso, no seu conjunto, representam um enorme potencial para o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> (Vangkilde-Pedersen et al. 2009a).

Enquanto, relativamente aos locais de produção de hidrocarbonetos, existe a experiência acumulada resultante dessa exploração e, em princípio, uma completa caracterização geológica do subsolo; na perspetiva da sequestração de CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos, à partida, o trabalho de investigação a desenvolver será maior. Após a identificação do reservatório, será necessário avaliar com grande rigor as formações geológicas, nas suas mais variadas vertentes, nomeadamente no que diz respeito à

litologia, à estrutura geológica e à geoquímica com vista a quantificar a capacidade de armazenamento do aquífero.

Os aquíferos salinos são formações rochosas que contêm, nos interstícios e nos poros das rochas, soluções salinas em quantidade suficiente para que ocorra, naturalmente, circulação da solução salina na formação rochosa. A concentração da solução salina terá que ser suficientemente elevada pelo menos superior a 30g sais /L (valor comum da água do mar) mas desejavelmente superior a 100g sais /L (Chadwick et al. 2008). Dada a elevada concentração de minerais dissolvidos num aquífero salino, a “água” dos aquíferos salinos não tem utilidade para consumo humano ou agropecuário. Os aquíferos salinos existem em litologias muito variadas mas, frequentemente, encontram-se em formações porosas de arenitos, calcários ou margas. No que respeita à sequestração de CO<sub>2</sub>, as formações mais adequadas são as que têm preferencialmente porosidade superior a 10 % e permeabilidade de pelo menos 200 mD, (Chadwick et al. 2008).

Frequentemente as formações rochosas em que se encontram os aquíferos salinos são rochas sedimentares pouco compactas conglomerados, arenitos ou então calcários que são compostos fundamentalmente por minerais de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub> ou calcite), dolomite (MgCO<sub>3</sub>), misturas de ambos e ainda de silicatos (SiO<sub>3</sub>). O carbonato de cálcio é um mineral que sedimenta preferencialmente em ambientes deposicionais marinhos superficiais e de águas temperadas onde existe acumulação de corais, conchas, algas, detritos e seres vivos com exoesqueletos. Por outro lado, o calcário também se pode formar por precipitação química de CaCO<sub>3</sub> existente em águas de rios subterrâneos ou de lagos profundos.

O potencial de armazenamento de CO<sub>2</sub> num aquífero salino baseia-se na coexistência de três mecanismos fundamentais:

- Deslocamento, pelo CO<sub>2</sub> injetado, dos fluidos já existentes no aquífero induzido pelo aumento da pressão provocada pela injeção do CO<sub>2</sub>;
- Solubilização do CO<sub>2</sub> nas soluções salinas do aquífero com eventual reação química;
- Retenção física do CO<sub>2</sub> pela configuração estratigráfica do complexo de armazenamento, nomeadamente pela litologia pouco permeável da rocha de

cobertura do reservatório, e pela configuração estrutural (anticlinais, descontinuidades).

O **carvão** é uma rocha sedimentar biogénica que tem a particularidade de ter na sua constituição pelo menos 50 % (em massa) de matéria orgânica, sendo a restante parte água e substâncias minerais, e que, na quase totalidade das situações, teve origem na deposição de material vegetal que se decompôs em condições não oxidativas (Lemos de Sousa e Rodrigues 2012). Frequentemente o carvão ocorre em camadas ou veios de fina espessura (comparativamente a outras litologias) entrepostas por estratos de sedimentos não biogénicos. A formação de carvão a partir da matéria orgânica sedimentada resulta do metamorfismo orgânico de uma bacia sedimentar que foi sujeita a um processo evolutivo ao longo de milhões de anos. Este processo evolutivo resulta da ação conjunta da pressão litostática pelo afundimento dos estratos, da compactação devido à carga exercida pela coluna de sedimentos sobreposta nas camadas de matéria orgânica, do aumento da temperatura resultante ou, muito provavelmente, da ocorrência de eventos tectónicos. O efeito conjunto do aumento da pressão e da temperatura, exercido durante milhões de anos promove a incarbonização progressiva da matéria orgânica, com o resultante aumento do teor em carbono face aos teores em hidrogénio e em oxigénio (van Krevelen 1993). Existe uma enorme variabilidade de carvões e, conforme a sua origem e evolução sofrida, os carvões classificam-se em lignites (menos evoluídos e por isso menos incarbonizados), carvões betuminosos e antracites, sendo esta última classe a que tem maior grau de incarbonização e maior poder calorífico (Lemos de Sousa et al. 2012; Speight 2005). O metano acumula-se naturalmente no carvão por retenção nos poros ou nas diaclases do carvão, designando-se por Metano do Carvão em Camada (MCC) ou CBM *Coal Bed Methane*. Algumas camadas de carvão situadas entre os 300 e os 1500 m de profundidade atingem acumulações de metano da ordem de  $22\text{m}^3 \text{CH}_4/\text{ton}$  carvão. O carvão é uma rocha bastante compacta, comparativamente a outras rochas sedimentares, com valores de porosidade que rondam 2,5 % e que raramente ultrapassam 11 % e com permeabilidade também reduzida, frequentemente com valores inferiores a 12,5 mD (Gomes 2010).

Por camadas de carvão não mineráveis entende-se serem aquelas que se encontram a profundidades superiores a 600 m, que não têm qualidade adequada para uso industrial (incluindo a queima como combustível), por terem teores elevados de determinadas substâncias como por exemplo cinzas ou enxofre, ou ainda, aquelas cuja exploração não é economicamente rentável.

De acordo com os trabalhos de investigação de Lemos de Sousa e seus colaboradores (Rodrigues et al. 2013), o armazenamento de CO<sub>2</sub> em camadas de carvão não mineráveis ou em minas de carvão abandonadas constitui uma das melhores opções na perspetiva da permanência e retenção do CO<sub>2</sub> no reservatório, dada a enorme afinidade da matéria orgânica para adsorver o CO<sub>2</sub>. Este mecanismo de sequestração do CO<sub>2</sub> por adsorção na matéria orgânica do carvão, embora seja reversível, oferece garantias de retenção e, conseqüentemente, da segurança do armazenamento. Em determinados carvões, a adsorção do CO<sub>2</sub> pode deslocar o metano naturalmente existente nesses carvões, e, assim, a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> em carvão torna possível a produção acrescida de hidrocarbonetos, neste caso, MCC. Desde há várias décadas que se utiliza o CO<sub>2</sub> como um meio de estimulação de produção de metano do carvão dado que a matéria orgânica adsorve preferencialmente o CO<sub>2</sub> face ao CH<sub>4</sub> (Godec et al. 2014a). Uma grande dificuldade encontrada nesta utilização do carvão para a produção de metano é a libertação de água, também naturalmente existente no carvão e que, normalmente, contém em solução substâncias bastante poluentes exigindo o seu tratamento como um efluente industrial.

Os **shales** ou lutitos são rochas sedimentares pelíticas, que tiveram origem em sedimentos finos, frequentemente de argila, e que apresentam estrutura em foliação ou laminação e que, por isso, são também muitas vezes designados simplesmente por laminitos. Alguns lutitos contêm quantidades significativas de matéria orgânica (até cerca de 1/3 da massa da rocha) que se encontra presente, sobretudo, na forma de cerogéneo<sup>12</sup>. Os minerais mais comuns são argilitos mas, por vezes, encontram-se

---

<sup>12</sup> O cerogéneo corresponde à fração de matéria orgânica existente numa rocha, que não é solúvel em solventes orgânicos e que é composta por macromoléculas que, sob condições adequadas de pressão e de temperatura, originam hidrocarbonetos líquidos e gasosos. O cerogéneo é o precursor do gás natural, do petróleo e dos betumes. À medida que o nível de incarbonização aumenta, por ação dos mecanismos de sedimentação (pressão, temperatura e tempo de maturação), o cerogéneo vai-se

---

também associados minerais carbonatados, para além da argila e do cerogéneo. Normalmente os *shales* encontram-se bastante compactados e, por isso, têm valores de porosidade baixos, tipicamente inferiores a 20 % em volume e também valores de permeabilidade reduzidos (da ordem de  $10^{-21}$  m<sup>2</sup> ou 1 nD). É possível extrair hidrocarbonetos líquidos e gasosos de *shales* ricos em matéria orgânica, no entanto, para isso, é necessário submeter a rocha a tratamentos químicos e térmicos. Este processo é tecnicamente muito mais complexo e dispendioso do que perfurar as estruturas rochosas até aos reservatórios com poços de exploração, como se procede na exploração convencional de petróleo e de gás natural. Por esta razão, até ao advento das tecnologias de exploração de hidrocarbonetos recorrendo à fraturação horizontal e hidráulica, as formações de *shales* eram encaradas apenas como rochas de cobertura, atuando como mecanismos de retenção física – estratigráfica – do CO<sub>2</sub> armazenado numa formação geológica subjacente. Porém, recentemente, devido aos avanços tecnológicos associados à exploração de gás natural e de petróleo de *shales* ricos em matéria orgânica, este tipo de litologia passou também a ser considerado como uma possibilidade de reservatório para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> (IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG) 2013b) incluindo a sua associação com a produção acrescida de gás de *shale* (Godec et al. 2014b). Esta mudança de perspetiva deve-se à compreensão, resultante das observações experimentais nas explorações de hidrocarbonetos de *shales*, que existe um grande paralelismo de comportamento na adsorção preferencial do CO<sub>2</sub>, face ao CH<sub>4</sub>, pela matéria orgânica existente nos *shales* tal como acontece no carvão. Testes de injeção de CO<sub>2</sub> em *shales* ricos em gás, realizados pelos serviços geológicos da Universidade de Kentucky (Nuttall et al. 2005) com o objetivo de aumentar a produção de gás de *shale* demonstraram que a adsorção de CO<sub>2</sub> era cerca de cinco vezes superior à adsorção de CH<sub>4</sub> e que existe uma relação direta entre a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> nas amostras testadas e o teor em matéria orgânica, habitualmente quantificada como carbono orgânico total (TOC – *Total Organic Carbon*).

Posteriormente, e ainda na perspetiva da função de um *shale* como rocha de cobertura de um reservatório pelo mecanismo de retenção física, outra equipa de

---

transformando, progressivamente, em hidrocarbonetos líquidos e gasosos permanecendo um resíduo carbonoso no final do processo de maturação.

---

investigação (Busch et al. 2008; Busch et al. 2009) comprovou também a adsorção de CO<sub>2</sub> em *shales* de diferentes origens e com teores reduzidos em matéria orgânica, demonstrando que o CO<sub>2</sub> fica adsorvido, não apenas na matéria orgânica, mas também na matéria mineral dos *shales*.

Apesar destes resultados iniciais contarem já uma década e da existência de estudos recentes sobre o potencial de sequestração de CO<sub>2</sub> em *shales* (Davidson et al. 2014; Godec et al. 2014b; Middleton et al. 2014; Schaef et al. 2014; Tao et al. 2014), atualmente, a informação disponível, no que respeita a testes de injeção de CO<sub>2</sub> com o propósito de sequestração em *shales* ricos em matéria orgânica, é ainda bastante reduzida e é necessário maior investigação nesta área para que se possa compreender completamente a interação CO<sub>2</sub>-*shale* durante tempos suficientemente longos para se poderem fazer extrapolações relativas ao armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>.

### 19.1. Mecanismos de sequestração geológica de CO<sub>2</sub>

O armazenamento permanente de CO<sub>2</sub> nos diferentes tipos de rochas da Figura 24 depende dos mecanismos de sequestração geológica existentes nesse tipo de rocha e da forma como esses mecanismos exercem a sua ação de sequestração do CO<sub>2</sub> ao longo do tempo de armazenamento (recorda-se que é indefinidamente longo). Dependendo do tipo de formação rochosa, os mecanismos de sequestração geológica exercem a sua ação de forma isolada ou em conjunto (o que é preferível, na perspetiva da segurança do armazenamento) e o tempo durante o qual a ação desses mecanismos é exercida, é também, variável conforme o tipo de formação. Os mecanismos de sequestração do CO<sub>2</sub> podem ser do tipo físico, hidrodinâmico ou geoquímico (Ainsworth et al. 2008). Alguns destes mecanismos atuam de forma imediata, logo que o CO<sub>2</sub> injetado entra em contacto com o reservatório, como sucede com os mecanismos de sequestração geológica físicos e hidrodinâmicos, e ainda, por meio da adsorção ou da solubilização do CO<sub>2</sub>. Por outro lado, a ação dos mecanismos de sequestração geológica por mineralização do CO<sub>2</sub> ou por retenção residual, não contribui de forma significativa para a sequestração do CO<sub>2</sub> durante o período de injeção mas, como a sua ação se prolonga muito no tempo, é fundamental para garantir a permanência do CO<sub>2</sub> no reservatório (Bachu 2015).

Sob o ponto de vista da identificação e avaliação contínua dos riscos associados ao armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em determinado reservatório, durante o processo de seleção de formações geológicas, é desejável que no local destinado à sequestração de CO<sub>2</sub>, se conjugue a atuação de vários mecanismos de sequestração em simultâneo, e, especificamente, de pelo menos um mecanismo com ação de retenção física e de pelo menos um mecanismo de retenção geoquímica. Em determinado local, a prova da existência de atuação simultânea de vários mecanismos de sequestração geológica constitui um indicador de confiança na segurança do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>.

Seja em carvão, em reservatórios de hidrocarbonetos, em *shales* ou em aquíferos salinos, numa fase prévia à ação dos fenómenos de transferência de massa CO<sub>2</sub> - reservatório, a injeção do CO<sub>2</sub> tem como consequência imediata o aumento da pressão hidrostática no reservatório. Tipicamente, o aumento da pressão num reservatório, provocado pela injeção de CO<sub>2</sub> nesse reservatório, induzirá a deslocação dos fluidos já existentes no reservatório: água de formação, soluções salinas ou hidrocarbonetos (líquidos e gasosos). O aumento da pressão num reservatório pode ter várias consequências, dependendo do tipo de reservatório, nomeadamente, da permeabilidade e porosidade da litologia mas também da natureza dos fluidos aí existentes.

Nos reservatórios de petróleo e de gás natural é comum verificar-se que a retenção dos hidrocarbonetos está associada à existência de **mecanismos de sequestração físicos** (Delprat-Jannaud et al. 2013):

- **Estratigráficos** pela existência de uma camada “selante” sobreposta, ou seja, formações geológicas de permeabilidade muito reduzida que se sobrepõem à formação reservatório; ou então:
- **Estruturais** por meio de “armadilhas” - que se manifestam pela ocorrência de anticlinais, de discontinuidades e de falhas – e que resultam num arranjo geométrico da estrutura do reservatório que garantiu a contenção dos hidrocarbonetos nesse reservatório durante muitos milhares de anos.

Os mecanismos de retenção físicos não são exclusivos dos reservatórios de hidrocarbonetos mas, pelo contrário, é altamente desejável que existam num local destinado ao armazenamento de CO<sub>2</sub>, independentemente da presença de outros mecanismos de sequestração existentes, pela segurança que representam na contenção do CO<sub>2</sub> armazenado.

A par dos mecanismos de retenção físicos, a **sequestração hidrodinâmica** é, usualmente, o mecanismo de sequestração geológica de CO<sub>2</sub> dominante nos aquíferos salinos. Quando se injeta CO<sub>2</sub> (no estado supercrítico) num aquífero salino, vários fenómenos poderão suceder em simultâneo (Ainsworth et al. 2008; Cooper 2009):

- Parte do CO<sub>2</sub> injetado difunde-se, é absorvido e solubiliza-se na solução salina, ou:
- Parte do CO<sub>2</sub> injetado permanecerá, temporariamente, livre, ou seja, não se dissolve ficando sobrenadante (em flutuação) à solução salina, embora também se difunda na formação. O CO<sub>2</sub> livre poderá ocupar os espaços porosos e interstícios onde se encontrava a solução salina, desalojando-a desses espaços ou então migrar para formações geológicas vizinhas, se as condições hidrodinâmicas dessas formações o permitirem.

A ocupação pelo CO<sub>2</sub> dos espaços onde estava a solução salina acontece sobretudo quando a pressão de injeção do CO<sub>2</sub> é superior à pressão no aquífero, criando um gradiente de pressão, entre o ponto de injeção e o restante reservatório que favorece o processo de difusão e migração do CO<sub>2</sub>. Por outro lado, recorda-se que num aquífero já existe, naturalmente, circulação dos fluidos aí existentes e que é resultante de forças de ação gravíticas ou de gradientes de pressão e, por conseguinte, quer o CO<sub>2</sub> dissolvido na solução salina, quer parte do CO<sub>2</sub> livre serão arrastados nestes movimentos de circulação das soluções salinas num aquífero. No entanto, este comportamento hidrodinâmico processa-se a uma velocidade de deslocamento muito lenta, correspondendo apenas a cerca de alguns centímetros por ano (Ainsworth et al. 2008). Tomando em consideração que a dimensão de um reservatório de aquíferos salinos poderá ter a extensão de alguns quilómetros, a lenta velocidade de circulação dos fluidos no reservatório corresponde a tempos de residência bastante elevados (da ordem de centenas ou até milhares de anos) o que corresponde à retenção pela ação hidrodinâmica do aquífero (Delprat-Jannaud et al. 2013).

Recorda-se ainda que, mesmo no estado supercrítico, a densidade do CO<sub>2</sub> é substancialmente inferior à densidade da solução salina (que será variável em cada aquífero consoante o teor em substâncias minerais dissolvidas) e que, por isso, o CO<sub>2</sub> livre (não dissolvido) tenderá a migrar no sentido da menor pressão, o que, à partida, significa manter-se sobrenadante à solução salina e, eventualmente, migrar para a formação sobreposta à do aquífero salino, se a permeabilidade desta formação o permitir. Também por esta razão, a existência de mecanismos de sequestração física – por armadilha estratigráfica – é essencial no armazenamento em aquíferos salinos (Chadwick et al. 2008).

Paralelamente à ação hidrodinâmica e aos mecanismos de retenção físicos, num aquífero salino, o CO<sub>2</sub> injetado poderá também intervir em reações químicas, quer com as substâncias dissolvidas na solução salina, quer com os minerais da formação geológica que constitui o aquífero salino (Bachu et al., 2007).

As reações químicas entre o CO<sub>2</sub> injetado e o reservatório (fluidos e rocha) enquadram-se nos **mecanismos de sequestração geoquímica**. Os mecanismos geoquímicos atuam diretamente no CO<sub>2</sub>, são extremamente dependentes do tipo de litologias e fluidos que constituem o reservatório e podem distinguir-se segundo as diferentes formas de atuação (Bachu et al. 2007):

- Solubilização;
- Adsorção;
- Sequestração por mineralização;
- Sequestração residual.

Tal como o nome indica, através do mecanismo de **solubilização**, o CO<sub>2</sub> dissolve-se nos hidrocarbonetos e/ou na água de formação que possam existir no reservatório onde é injetado. A solubilidade do CO<sub>2</sub> em água é bastante reduzida, apenas cerca de 3,37 g CO<sub>2</sub>/L de água pura nas condições PTN (1 atm e 0°C). A solubilidade do CO<sub>2</sub> é função da temperatura e da pressão a que o fluido se encontra, aumentando com o aumento da pressão e diminuindo com o aumento da temperatura e da salinidade, ou seja, diminui com a quantidade de minerais dissolvidos (Bachu e Brant Bennion 2009). Assim, num aquífero salino, as condições de solubilização do CO<sub>2</sub> na solução salina não são favoráveis: por um lado, a pressão do reservatório é elevada (fator positivo) mas, por outro lado, a temperatura e o teor de substâncias dissolvidas também são elevados (T > 32°C; sais > 30g/L) o que contribui negativamente para a solubilização do CO<sub>2</sub>. Na prática, verifica-se que a solubilização do CO<sub>2</sub> na água de formação de um reservatório se inicia imediatamente, logo no momento de injeção do CO<sub>2</sub>, mas é um processo extremamente lento que evoluirá ao longo de várias centenas de anos acompanhando os processos hidrodinâmicos do reservatório (Bradshaw et al. 2007).

Nos aquíferos, o CO<sub>2</sub> pode sofrer reações químicas quer com a solução salina quer com os minerais da rocha, num processo designado por **mineralização** que se traduz na criação ou recombinação de substâncias minerais na formação rochosa. Este mecanismo de sequestração por mineralização desenrola-se de forma tão lenta que a sua influência se manifesta numa escala de tempo (milhares de anos) muito superior ao período de injeção (meses, anos) e de operação de um reservatório geológico (anos). Tipicamente, nas rochas sedimentares, o CO<sub>2</sub> dissolvido reage com minerais ricos em Ca, Mg e Fe, recombina-se noutras formas minerais carbonatadas que precipitam tornando-se parte da rocha (Nelson et al. 2005). A mineralização do CO<sub>2</sub> nas rochas sedimentares é um processo permanente de sequestração mas, considerado como secundário, dada a escala de tempo em que se desenvolve.

A sequestração geológica do CO<sub>2</sub> por mineralização é o mecanismo predominante nos basaltos mas, neste caso, dado que os basaltos são rochas de natureza alcalina e o CO<sub>2</sub> é um gás ácido, trata-se fundamentalmente de reações de ácido-base. Nestas rochas, o processo de mineralização é extremamente rápido, comparativamente à mineralização em rochas sedimentares, levando apenas cerca de alguns dias.

A **adsorção** das moléculas de CO<sub>2</sub> na matéria orgânica da superfície interna dos poros do carvão ou dos *shales* é o mecanismo de sequestração prevalente em reservatórios com esses tipos de litologia (Bachu 2007). Nestes processos de adsorção por atração química, o CO<sub>2</sub> adere às paredes internas dos poros (sobretudo os microporos) das rochas que contêm matéria orgânica (principalmente cerogéneo) como é o caso dos carvões e dos *shales*.

O CO<sub>2</sub> injetado num carvão flui pela rede de fissuras que existe naturalmente nas camadas de carvão e que correspondem ao sistema de microfraturas ou diaclases, designado por *cleat*, até alcançar os espaços porosos onde fica retido por adsorção (Shi e Durucan 2005b). Devido a esta particularidade do sistema *cleat* do carvão, a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> nos carvões resulta de um sistema misto de mecanismos de retenção física na rede *cleat* mas, maioritariamente resulta do **mecanismo de sequestração geoquímico por adsorção** que corresponde a cerca de 95 % - 98 % da quantidade de CO<sub>2</sub> armazenada num carvão (Shi e Durucan 2005a).

---

A capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> em carvões encontra-se bem documentada pelos trabalhos de diferentes grupos de investigação (Day et al. 2011; Godec et al. 2014a; Perera et al. 2011; Shi et al. 2008; Wang et al. 2009a; Wang et al. 2009b; Wei et al. 2010), desenvolvidos nos últimos anos e focando carvões de diferentes origens. A exemplo do que sucede com a produção avançada de petróleo e de gás em reservatórios esgotados pela injeção de CO<sub>2</sub>, nos carvões a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> está associada à produção de metano do carvão em camada já referido.

A sequestração por adsorção é um mecanismo de atuação primária, extremamente importante e cuja ação se desenvolve logo que o CO<sub>2</sub> injetado fica em contacto com a formação reservatório – carvão ou *shale* - a par dos mecanismos físicos, estruturais e estratigráficos.

Os mecanismos de sequestração secundários têm ações de retenção mais lentas e, por isso, a sua importância manifesta-se também de forma mais prolongada no tempo. Entre estes mecanismos secundários conta-se a **sequestração residual** de CO<sub>2</sub> que é o resultado da atuação das forças de capilaridade no interior dos poros: devido à existência de microporos na formação reservatório e aos gradientes de pressão nesse reservatório, uma quantidade residual de CO<sub>2</sub> ficará impedida de sair dos microporos, pela ação da capilaridade, e de migrar no complexo de armazenamento, acompanhando a circulação natural dos fluidos aí existentes.

Conhecendo os diferentes mecanismos de sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, decorrentes de diferentes forças de atuação e de processos de transferência de massa CO<sub>2</sub> – reservatório e reconhecendo que os mecanismos de sequestração geológica de CO<sub>2</sub> estão associados a litologias diferentes; compreende-se que se apliquem critérios de seleção distintos, considerando parâmetros geológicos específicos, para análise de potenciais formações reservatório para o armazenamento de CO<sub>2</sub>.

## 19.2. Critérios de seleção de formações geológicas para armazenamento de CO<sub>2</sub>

O processo de seleção de um local adequado ao armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> inicia-se pela identificação de bacias sedimentares próximas das fontes emissoras de CO<sub>2</sub> tal como referido anteriormente em “18. Metodologia de seleção de reservatórios para armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>”. Tomando em consideração os mecanismos de sequestração geológica descritos, em termos da análise da segurança do armazenamento, durante a seleção de um reservatório adequado à sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, cada local geológico em estudo tem que demonstrar garantias de satisfazer, em simultâneo, três condições cruciais:

- **Capacidade de armazenamento** – corresponde ao espaço disponível para manter o CO<sub>2</sub> injetado sequestrado. A capacidade de armazenamento depende da dimensão (volumetria e geometria) do complexo de armazenamento e das características geológicas da formação: litologia, tamanho e distribuição de poros na estrutura rochosa (porosidade) e existência de fissuras e de fraturas naturais na rocha. A profundidade, a pressão e a temperatura a que se encontra a formação reservatório determina as condições do estado físico do CO<sub>2</sub> (gasoso, supercrítico, líquido) nesse reservatório e, conseqüentemente, a massa volúmica e a viscosidade do CO<sub>2</sub>, ou seja, o espaço que o CO<sub>2</sub> ocupa no reservatório.
- **Caudal de admissão de CO<sub>2</sub> ou “injetividade”** – o caudal de CO<sub>2</sub> (quantidade CO<sub>2</sub>/tempo) que é possível injetar em determinado reservatório é função de diversas características do reservatório, nomeadamente da profundidade, da pressão e da temperatura a que se encontra a formação reservatório. A característica do reservatório que mais influencia o caudal de injeção de CO<sub>2</sub> é a permeabilidade da formação que define a facilidade e a forma como se processa o movimento (fluidez) do CO<sub>2</sub> nessa formação. A permeabilidade é função da **litologia** da formação e, por isso, é dependente da compactação e da textura da

estrutura rochosa. Quanto maior o nível de compactação da estrutura rochosa menor será a sua permeabilidade. No caso do carvão, a permeabilidade é também influenciada pela dimensão e distribuição dos poros mas, sobretudo, pelo sistema de diaclases que são as principais vias de acesso para o escoamento do CO<sub>2</sub>. Tecnicamente é possível melhorar o desempenho de um dado reservatório com baixa permeabilidade criando mais vias de acesso, seja causando fraturação, seja perfurando mais poços de injeção mas, evidentemente, criar mais vias de acesso a um reservatório representa também proporcionar mais vias de fuga possíveis para o CO<sub>2</sub>.

- **Contenção ou retenção do CO<sub>2</sub>** – para que um reservatório atue como um local de armazenamento permanente (por tempo indefinidamente longo) de CO<sub>2</sub> terá que demonstrar capacidade de retenção do CO<sub>2</sub> injetado nesse espaço geológico. A contenção é função dos mecanismos de sequestração geológica existentes e predominantes no complexo de armazenamento o que inclui, não apenas o reservatório, mas também as camadas geológicas adjacentes, sobretudo, as camadas superiores que devem ser impermeáveis ao CO<sub>2</sub>.

As três principais componentes funcionais do armazenamento geológico do CO<sub>2</sub> – capacidade de armazenamento, caudal de injeção e retenção do CO<sub>2</sub> injetado – são extremamente dependentes do tipo de rochas (litologias) que constituem o complexo de armazenamento – formação reservatório e formações adjacentes - e da ação relativa dos diferentes mecanismos de sequestração geológica do CO<sub>2</sub> no complexo de armazenamento. Durante a fase de operação da instalação de sequestração, capacidade de armazenamento insuficiente e excesso de caudal de injeção são as principais fontes de riscos associados ao comportamento e desempenho de determinada formação geológica como local de armazenamento. Por sua vez, deficiências na capacidade de retenção do CO<sub>2</sub> no complexo de armazenamento são as principais fontes de riscos quer durante a fase de injeção de CO<sub>2</sub> (fase de operação) quer após o encerramento da instalação de armazenamento (após finalização do período de injeção).

Conforme referido atrás, as tecnologias CCUS foram-se desenvolvendo paralelamente às atividades de recuperação avançada de hidrocarbonetos (EOR e de EGR) e, atualmente, estima-se que existam mais de 45 instalações de sequestração geológica de CO<sub>2</sub> correspondendo a uma quantidade de CO<sub>2</sub> injectado superior a 50 milhões de toneladas, apenas na última década (Pawar et al. 2015). Consequentemente, como resultado do trabalho de investigação e de desenvolvimento de diversas equipas de especialistas (quase sempre de dimensão internacional) uma quantidade considerável de artigos científicos, relatórios, casos de estudos, projetos técnicos, entre outras fontes bibliográficas, foram entretanto publicadas. No que respeita à definição de boas práticas de identificação de critérios de seleção e de metodologias de caracterização de formações geológicas para o armazenamento de CO<sub>2</sub>, é de destacar o contributo de alguns especialistas internacionais e de instituições com responsabilidades de regulamentação das atividades CCUS para além dos trabalhos notáveis referidos anteriormente em “18. Metodologia de seleção de reservatórios para armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>”. Neste contexto salientam-se os trabalhos publicados por:

- Agência Internacional de Energia - IEA (Heidug et al. 2013; IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG) 2009);
- Painel Internacional para as Alterações Climáticas – IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2005);
- Stefan Bachu (Bachu 2002; 2007; 2015);
- Projetos SACS e CO2STORE (Chadwick et al. 2008; Holloway et al. 2002);
- Laboratório Nacional de Energia do Departamento de Energia do Governo Americano - NETL /U.S.DOE (Goodman et al. 2012; Goodman et al. 2011; National Energy Technology Laboratory (NETL) 2015; NETL - The Energy Lab 2010; Pashin et al. 2004; U.S. Department of Energy - National Energy Technology Laboratory 2010; 2011);
- Projeto CO2CRC (Ainsworth et al. 2008; Gibson-Poole et al. 2008);
- Projeto GeoCapacity (Hatziyannis et al. 2009; Vangkilde-Pedersen et al. 2009a; Vangkilde-Pedersen et al. 2009b);
- Projeto CO2StoP (Poulsen et al. 2015)
- Projeto NORDICCS (Anthonsen et al. 2014);

- União Europeia (Commission of the European Communities 2011).

Importa ainda salientar outros projetos e equipas que adoptaram, reviram e atualizaram trabalhos anteriores à luz de novos conhecimentos e experiências (Carpenter et al. 2011; CO<sub>2</sub> Capture Project 2009; Delprat-Jannaud et al. 2013).

Todos os projetos europeus de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> de quantidades superiores a  $1 \times 10^5$  ton CO<sub>2</sub> /ano devem observar o disposto na Diretiva CCS 2009/31/CE (European Parliament e European Council 2009), transposta para o direito nacional pelo Decreto-Lei 60/2012 (Ministério da Economia e do Emprego 2012). De acordo com o disposto nesta Diretiva CCS e com o processo de triagem incluído na metodologia da Figura 23, a **caraterização e avaliação do potencial de sequestração do complexo armazenamento** deve ser efetuado em três etapas sequenciais:

- 1) **Recolha de dados:** geológicos, geoquímicos, geofísicos, hidrogeológicos e geomecânicos. Deverá também ser feito o levantamento de dados geográficos, e em concreto, sobre a existência de infraestruturas antropogénicas no local geográfico onde se situa o complexo de armazenamento em estudo. A conjugação destes dados com os critérios de seleção de reservatórios definirá cenários favoráveis que permitirão avançar para a fase seguinte descrita no ponto 2) ou, alternativamente abandonar o estudo deste local (Eigestad et al. 2009).
- 2) Construção de um **modelo geológico tridimensional estático** baseado nos dados recolhidos e mencionados no ponto 1). Este modelo geológico deverá caracterizar a volumetria e a estrutura do complexo de armazenamento e permitirá simular, quer a capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> nesse reservatório, quer o caudal de injeção de CO<sub>2</sub>. Dependendo dos dados de simulação do modelo tridimensional estático serem favoráveis à sequestração geológica de CO<sub>2</sub> em termos de caudal de injeção e da capacidade de armazenamento, a avaliação do complexo em estudo evolui para a fase seguinte – ponto 3) (Deflandre et al. 2011).
- 3) Definição de um **modelo geológico tridimensional dinâmico** do complexo de armazenamento que permita caracterizar o seu desempenho, quer em relação

ao comportamento dinâmico do escoamento do CO<sub>2</sub>, quer de outros fluidos que possam existir no complexo de armazenamento em estudo. O modelo geológico trimimensional do complexo de armazenamento deverá permitir prever a difusão do CO<sub>2</sub> na formação reservatório e avaliar a possibilidade de migração do CO<sub>2</sub> para formações geológicas adjacentes e, como consequência, avaliar o risco de fuga de CO<sub>2</sub> do complexo de armazenamento (Underschultz et al. 2011).

O tipo de informação obtida no final de cada uma das etapas é determinante na decisão de avanço para a etapa seguinte e baseia-se nos diversos critérios geológicos de seleção. A elaboração dos modelos geológicos é de extrema importância para a avaliação dos riscos para o ambiente e para a saúde, nomeadamente para a quantificação do risco de libertação do CO<sub>2</sub> injetado para a superfície ou para aquíferos de água potável causando a sua contaminação (Jensen et al. 2013). A segurança do armazenamento deve ser avaliada de forma permanente e não apenas durante o período de operação de uma instalação de sequestração, uma vez que o CO<sub>2</sub> injetado terá ficar contido no reservatório por um período de tempo indefinidamente longo (Bouc et al. 2011).

Recordando a metodologia da Figura 23 relativa ao processo de triagem de potenciais locais para armazenamento, para cada local em estudo, os dados a recolher e a analisar referidos no ponto 1) e com vista à construção dos modelos geológicos são os seguintes (Aarnes et al. 2010; Bachu et al. 2007; Chadwick et al. 2008; Vangkilde-Pedersen et al. 2009a):

- Análise da atividade tectónica e de **risco sísmico** da zona geográfica envolvente e onde se integra o complexo de armazenamento em estudo;
- **Estrutura** do complexo de armazenamento: formação reservatório, formações geológicas adjacentes laterais e inferiores e a rocha de cobertura. Determinação da litologia, mineralogia e geoquímica das formações do complexo. A composição e textura das rochas, a sua granulometria, forma e tamanho das partículas, consolidação e compactação, são parâmetros que afetam a permeabilidade do reservatório e também o espaço poroso e a forma como a porosidade se encontra organizada. A estrutura da rocha reservatório tem que

ser analisada através da recolha de amostras por sondagem de perfuração e não apenas por métodos indirectos (geofísicos);

- Avaliação dos **fluidos** existentes no complexo de armazenamento e nas formações adjacentes em termos de características, quantidade e estado físico em que se encontram;
- **Profundidade** da formação com a função de reservatório. Em geral considera-se como valor mínimo, a distância de 800 m relativamente à superfície e como valor máximo possível 2500 m. Por um lado, o reservatório deverá ser suficientemente profundo para que, na eventualidade de fuga, o caminho do CO<sub>2</sub> até à superfície seja longo e para que a pressão litostática exercida sobre o estrato reservatório condicione o CO<sub>2</sub> ao estado supercrítico ou, pelo menos, líquido. Por outro lado, para profundidades superiores a 2500 m a pressão litostática é tão elevada que a permeabilidade e a injetividade são fortemente reduzidas e, em consequência, os meios técnicos exigidos para a injeção de CO<sub>2</sub> tornam-se bastante mais dispendiosos;
- **Dimensão** do complexo de armazenamento, sobretudo da formação reservatório, ou seja, determinação da extensão horizontal e vertical dos estratos que constituem o complexo;
- **Propriedades geomecânicas** do complexo de armazenamento: fraturação, dobras, ambiente de deposição, nível de compactação, grau de resistência, tensão de corte, permeabilidade, porosidade das formações reservatório e adjacentes;
- **Temperatura e pressão** da formação reservatório. A determinação da distribuição de temperaturas e de pressões no complexo de armazenamento é de extrema importância para o cálculo da capacidade de armazenamento do CO<sub>2</sub> e também para a previsão das condições *in situ* do CO<sub>2</sub> injetado. Para que um sistema de armazenamento se encontre estável e o movimento do CO<sub>2</sub> no reservatório e nas formações adjacentes seja previsível, o sistema de temperaturas e de pressões no reservatório deverá ser mais elevado do que as condições do ponto crítico do CO<sub>2</sub> de forma a garantir a permanência do CO<sub>2</sub> no estado supercrítico. Num reservatório em que os valores de pressão e de temperatura se encontrem próximos do ponto crítico, as mudanças de fase

(gasosa – supercrítica - líquida) são possíveis e criam variações internas de volume e de pressão que causam instabilidade e tensões pontuais no reservatório, o que, por sua vez, causa também tensões nas formações geológicas vizinhas e favorece a criação ou reabertura de fissuras que representam oportunidades de fuga do CO<sub>2</sub> para a superfície. O gradiente geotérmico local é um fator importante a tomar em consideração na seleção de uma formação geológica pois afeta não apenas o estado físico do CO<sub>2</sub> e as suas propriedades físicas, nomeadamente a viscosidade que é fortemente dependente da temperatura,

- **Permeabilidade ao CO<sub>2</sub> e porosidade** do reservatório e das formações geológicas adjacentes. Enquanto a porosidade da formação se relaciona com o espaço físico disponível para ocupação pelo CO<sub>2</sub> (quanto maior for a porosidade do reservatório, em princípio, maior será a sua capacidade de armazenamento), maior permeabilidade (sobretudo ao CO<sub>2</sub> mas também aos outros fluidos) representa maior facilidade de injeção e de movimento do CO<sub>2</sub> e também dos restantes fluidos já existentes no reservatório e nas formações geológicas vizinhas;
- **Capacidade** de armazenamento de CO<sub>2</sub>: inclui a determinação da espessura e da dimensão horizontal da camada reservatório e o cálculo do volume do espaço poroso  $\phi$  e da distribuição da porosidade. Nem todo o espaço poroso pode ser efetivamente usado ou preenchido pelo CO<sub>2</sub> e, por isso, definiu-se a noção de **coeficiente de capacidade C** (Chadwick et al. 2008), também designado como **fator de eficiência S<sub>eff</sub>** (Poulsen et al. 2015; Vangkilde-Pedersen et al. 2009b) para o armazenamento em aquíferos salinos. Este fator de eficiência S<sub>eff</sub> representa a fração do espaço poroso que é ocupado pelo CO<sub>2</sub> (quer seja livre no estado supercrítico, quer seja dissolvido na solução salina), relativamente ao volume poroso total existente numa formação rochosa. O fator de eficiência é característico de cada formação rochosa e das condições locais e, por isso, deve ser, estimado através do modelo geológico tridimensional e, posteriormente, confirmado por testes laboratoriais de injeção de CO<sub>2</sub>. O fator de eficiência é muito dependente da litologia da formação rochosa. Segundo as metodologias de cálculo do CSLF (Carbon Sequestration Leadership Forum) também utilizadas

pelo consórcio europeu GeoCapacity (Vangkilde-Pedersen et al. 2009a), para as formações clásticas são comuns valores de fator de eficiência entre 0,005 e 0,054. O Departamento Americano de Energia utiliza fatores de eficiência que variam entre 0,13 e 0,8 (Goodman et al. 2011).

- Presença e estado de conservação de **vias de acesso ao reservatório**, naturais e antropogénicas, incluindo poços de exploração, de sondagem e outros furos pré-existentes e que possibilitem meios de escape do CO<sub>2</sub> para a superfície.

Os mecanismos de sequestração geológica são dependentes do tipo de formação geológica tal como descrito em “19.1. Mecanismos de sequestração geológica de CO<sub>2</sub>” e, por isso, os critérios de triagem e de seleção de formações geológicas para o armazenamento de CO<sub>2</sub> têm vindo a ser desenvolvidos por diferentes equipas de investigação e entidades reguladoras para formações geológicas distintas.

Um sumário destes critérios de triagem e de seleção (*screening criteria*) encontra-se no Quadro 27, considerando que os mecanismos de armazenamento e de retenção em reservatórios de aquíferos salinos e de carvão estão perfeitamente estudados e que, de momento, não se encontram ainda estabelecidos critérios para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> em basaltos.

Os critérios de seleção para o armazenamento em *shales* estão ainda em processo de definição e resumiram-se à parte, no Quadro 28, por serem tão específicos e distintos dos reservatórios convencionais.

Não são indicados critérios para a sequestração em reservatórios esgotados de hidrocarbonetos porque como não existem no país, não foram contemplados neste trabalho.

A informação apresentada no Quadro 27 e no Quadro 28 é meramente indicativa e destina-se a orientar as fases iniciais do processo de seleção de locais com potencial de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. Serão necessários estudos e análises mais específicas para cada tipo de reservatório identificado, conforme se detalha nos subcapítulos seguintes 19.3, 19.4 e 19.5. Os critérios de triagem encontram-se listados de acordo com as três principais componentes funcionais do armazenamento geológico do CO<sub>2</sub>: capacidade de armazenamento, caudal de injeção e retenção do CO<sub>2</sub> injetado.

**Quadro 27. – Critérios de triagem para a seleção de locais de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos e em carvão**

**Adaptação da informação recolhida de diversas fontes bibliográficas com linhas de orientação e melhores práticas disponíveis (Bachu 2007; Chadwick et al. 2008; Delprat-Jannaud et al. 2013; IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG) 2009; Perera et al. 2011).**

<b>Critério</b>	<b>Aquífero Salino</b>	<b>Carvão</b>
<b>Capacidade de Armazenamento</b>		
Profundidade do reservatório	800 m - 2500 m	600 m - 1200 m
Espessura do reservatório	> 50 m	> 1 m
Integridade do reservatório	Estruturas simples, lineares com o mínimo de falhas /dobras	
Litologia	Desejável: arenitos, conglomerados, estruturas pouco compactadas	Desejável: betuminoso ou sub-betuminoso
Gradiente Geotérmico	Desejável < 35°C /km ; preferível bacia "fria" < 30°C /km	
Gradiente de Pressões	< 12kPa /m	
Porosidade	Preferencialmente > 20 % 10 % a 15 % - aceitável mas dependente de outros parâmetros	Nível reduzido de diaclases e distribuição regular dos micro e mesoporos
Composição da água da formação	Salinidade > 30 g/L	Teor em minerais reduzido
Hidrogeologia	Sistemas de escoamento de grande amplitude e /ou âmbito regional	
Volume poroso efetivo	Capacidade > 3×10 <sup>6</sup> ton CO <sub>2</sub>	Não aplicável
Densidade das camadas de carvão	Não aplicável	0,9 a 1,4 kg/m <sup>3</sup>
Características das camadas de carvão		Rocha madura, categoria superior, rica em vitrinite, e com teor reduzido em cinzas
Teor em metano no carvão (CBM)		2,5 a 50 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /ton carvão
<b>Caudal de Injeção</b>		
Configuração geométrica do reservatório	Reservatórios com continuidade lateral são preferíveis aos reservatórios fechados	Camadas horizontais regulares
Permeabilidade	> 300 mD	> 5 mD
Parâmetros Geomecânicos	Pressão máxima induzida: 20 % da pressão inicial no reservatório; pressão de capilaridade superior à pressão exercida pela coluna de CO <sub>2</sub>	
<b>Retenção do CO<sub>2</sub> injetado: estabilidade do CO<sub>2</sub> injetado, integridade do complexo e das camadas superiores</b>		
Risco de eventos sísmicos	Muito reduzido a baixo	
Existência de falhas e de fraturas	Limitado a moderado	
Espessura da rocha de cobertura	> 100 m e, de preferência, com várias camadas confinantes sobrepostas	
Uniformidade rocha de cobertura	Formações homogêneas, não fraturadas e com continuidade lateral	
Perfurações no reservatório, na rocha de cobertura e em formações adjacentes	Apenas os estritamente necessários para acomodar os dispositivos de monitorização e de medida de CO <sub>2</sub> e outros parâmetros de controlo	

**Quadro 28. - Critérios de triagem para a seleção de locais de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em shales de acordo com as metodologias desenvolvidas por diversos autores (Edwards et al. 2015; Goodman et al. 2014; Tao et al. 2014)**

<b>Capacidade de Armazenamento</b>	
Profundidade do reservatório	800 m - 2500 m
Gradiente Geotérmico	Desejável < 35°C /km ; preferível bacia "fria" < 30°C /km
Gradiente de Pressões	< 12kPa /m
Teor em matéria orgânica (TOC)	> 2 % (em massa)
Maturidade do cerogéneo	Matéria orgânica madura ou sobremadura (preferível a existência apenas de gás natural do <i>shale</i> )
Rede porosa da matriz orgânica	Porosidade > 6 % e, preferencialmente, uniformemente distribuída e microporosa em vez de nanoporosa
Teor em gás natural extraível como gás livre	< 30 % do gás total existente no <i>shale</i> GIP ( <i>gas in place</i> )
Contéudo em água de formação	< 30 % do nível de saturação em água
<b>Caudal de Injeção</b>	
Volume de rocha estimulado por fraturação (SRV)	Reservatórios com continuidade lateral são preferíveis aos reservatórios fechados ; Camadas horizontais regulares
Permeabilidade	> 25 × 10 <sup>-9</sup> D
Rede de fraturação	Número elevado de poços por área Controlo da extensão das fraturas hidráulicas Condições de conservação da rede de perfuração
<b>Retenção do CO<sub>2</sub> injetado (integridade do complexo e das camadas superiores)</b>	
Risco de eventos sísmicos	Muito reduzido a baixo
Existência de falhas e de fraturas	Limitado a moderado
Espessura da rocha de cobertura	> 100 m e, de preferência com várias camadas selantes sobrepostas
Uniformidade rocha de cobertura	Formações homogéneas com continuidade lateral

Os critérios de seleção para os *shales* são ainda escassos e, em diversas situações, os critérios apresentados são sobretudo de carácter qualitativo. Um dos pressupostos fundamentais para a triagem de um *shale* para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> é que haja, ou tenha havido, exploração de metano nesse *shale* para garantir que existe, quer o espaço, quer as vias de acesso, suficientes para o transporte e armazenamento de CO<sub>2</sub> na formação. Os estudos já efetuados permitem concluir que os fatores que governam a extração de CH<sub>4</sub> (o gás natural do *shale* é fundamentalmente composto por metano, em pelo menos cerca de 84 %) de um *shale* serão os mesmos que controlam o transporte e armazenamento de CO<sub>2</sub> nesse *shale* (Tao et al. 2014).

---

Para os gradientes geotérmico e de pressões da bacia sedimentar, dada a ausência de informação bibliográfica, assumiram-se os mesmos valores indicados no Quadro 27.

### 19.3. Armazenamento de CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos

No caso particular da avaliação da possibilidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> num aquífero salino, para além dos indicadores apresentados no Quadro 27, existem características relevantes a analisar relativamente a um local potencial e que estão identificadas em diversos trabalhos publicados (Bachu 2015; Carbon Sequestration Leadership Forum 2010; Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF) e CSLF Technical Group 2013; Chadwick et al. 2008; Holloway et al. 2002; 2004; NETL - The Energy Lab 2013; Viljoen et al. 2010). Recordando a metodologia de seleção de locais descrita no subcapítulo 18, nomeadamente a etapa 3, relativa à caracterização geológica do local e, ainda, a necessidade de construção dos modelos geológicos do reservatório previstos na Diretiva CCS 2009/31/CE, é importante recolher dados que permitam determinar:

- A existência de uma camada geológica superior adjacente ao aquífero que seja selante e **impermeável ao CO<sub>2</sub> - rocha de cobertura** - por vezes também designada por *cap rock* ou ainda *seal*. A rocha de cobertura deverá impedir a ascensão do CO<sub>2</sub> injetado no aquífero para os estratos superiores de onde possa, eventualmente, causar a contaminação de aquíferos de água potável e até atingir a superfície, libertando-se para a atmosfera ou para o oceano. Recordar-se que mesmo no estado supercrítico, a densidade do CO<sub>2</sub> será sempre menor do que a dos fluidos existentes no aquífero salino e que, por isso mesmo, ele tenderá a acumular-se como sobrenadante aos restantes fluidos;
- A **geometria da estrutura do complexo de armazenamento** e concretamente a extensão lateral do aquífero salino e a sua confinção. Os mecanismos de retenção de CO<sub>2</sub> por ação hidrodinâmica são potenciados em aquíferos salinos profundos, de geometria confinada mas com grande extensão lateral. No conjunto, estas características possibilitam longos tempos de residência do CO<sub>2</sub>

injetado (da ordem de milhares de anos) na estrutura do complexo de armazenamento. A dissolução do CO<sub>2</sub> em soluções salinas é um processo muito lento que é favorecido por longos tempos de residência do CO<sub>2</sub> em contacto com a solução salina;

- O tipo e a distribuição dos **fluidos** previamente existentes no reservatório: determinação da viscosidade e da massa volúmica dos fluidos, do nível de saturação nos fluidos e da pressão hidrostática no reservatório;
- **A hidrogeologia** das formações adjacentes nomeadamente, a eventual conexão entre os fluidos do reservatório e os fluidos das formações adjacentes. A existência destas ligações deve ser encarada como uma possível via de migração, por difusão e escoamento, do CO<sub>2</sub> injetado no reservatório e já dissolvido, entre a solução salina do reservatório e os fluidos das formações adjacentes;
- **Geoquímica** da rocha reservatório e da água de formação: determinação da composição química da solução salina, estimativa das taxas de dissolução do CO<sub>2</sub> e de mineralização. Para avaliar corretamente estas características é necessária a recolha de amostras de rocha e dos fluidos presentes na formação para posterior análise físico-química. É ainda necessário efetuar ensaios laboratoriais de dissolução de CO<sub>2</sub> nos fluidos do reservatório nas condições de pressão e temperatura reais (as existentes no reservatório).

De acordo com a metodologia proposta, inicialmente, pelo Departamento Americano de Energia (USDOE) e pelos projetos europeus SACS e CO2STORE (Chadwick et al. 2008) e, mais tarde, desenvolvida pelo projeto GeoCapacity (Vangkilde-Pedersen et al. 2009b), a estimativa da capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> num aquífero salino pode ser calculada pela expressão (Equação 39):

$$M_{CO_2} = A \times h \times \phi \times \rho_{CO_2} \times E_{faqf} \quad \text{Equação 39}$$

sendo:

$M_{CO_2}$ : capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> no aquífero salino (kg CO<sub>2</sub>);

A: área de superfície do aquífero (m<sup>2</sup>);

h: espessura (m) média do reservatório (aquífero salino)

$\phi$ : porosidade (%) média efetiva do reservatório (aquífero salino)

$\rho_{\text{CO}_2}$ : massa volúmica do  $\text{CO}_2$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) nas condições de pressão e temperatura a que se encontra a camada rochosa reservatório (aquífero salino)

$E_{\text{aqf}}$  : fator de eficiência ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ) para a capacidade de armazenamento de  $\text{CO}_2$  no aquífero: relação entre o espaço poroso que pode ser ocupado pelo  $\text{CO}_2$  e o volume poroso total existente numa formação rochosa.

Embora o modelo geral transcrito pela Equação 39 seja aceite pela comunidade científica, ele sofre de limitações por não tomar em consideração que parte do  $\text{CO}_2$  injetado num aquífero pode intervir em reações com os componentes minerais da solução salina e da rocha reservatório. A estimativa calculada pela Equação 39 poderá assim representar uma aproximação grosseira da capacidade real de armazenamento de um aquífero mas, de momento, é o melhor modelo geral existente.

#### 19.4. Armazenamento de $\text{CO}_2$ em camadas de carvão

Nos reservatórios de carvão, para além dos parâmetros gerais indicados no Quadro 27 é ainda necessário recolher amostras de sondagens para analisar em laboratório determinados parâmetros que são essenciais na determinação da capacidade de armazenamento de  $\text{CO}_2$  (Bachu 2007; Berry H. Tew et al. 2004; Viljoen et al. 2010):

- Caracterização do sistema de fraturas (diaclasses) do carvão (*cleat*);
- Quantificação do teor em matéria orgânica, mineral (cinzas) e em água (humidade). Avaliação do grau de incarbonização (*rank*);
- Determinação de isotérmicas de adsorção do  $\text{CO}_2$  no carvão.

Os parâmetros que têm maior influência na capacidade de armazenamento de  $\text{CO}_2$  no carvão são o teor em cinzas e o grau de incarbonização do carvão e, no que respeita às condições do reservatório, a pressão e a temperatura. O teor em cinzas, a temperatura e a pressão do reservatório influenciam negativamente a capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  pelo carvão, e, pelo contrário, o *rank* influencia positivamente (Berry H. Tew et al. 2004). Contudo, nunca será demais reforçar que a variabilidade dos carvões no mundo é enorme, ocorrendo mesmo ao nível regional e cada reservatório de carvão tem

características únicas no mundo que têm que ser avaliadas sob o ponto de vista da sequestração de CO<sub>2</sub>.

De acordo com a metodologia desenvolvida pelo Departamento Americano de Energia (Goodman et al. 2011; National Energy Technology Laboratory (NETL) 2012), a estimativa da capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> em camadas de carvão pode ser calculada pela expressão (Equação 40):

$$M_{CO_2} = (V_{carvão} \times \rho_{carvão}) \times V_{adsorção_{CO_2}} \times \rho_{CO_2} \times E_{carvão} \quad \text{Equação 40}$$

sendo:

$M_{CO_2}$ : capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> no carvão (kg CO<sub>2</sub>)

$V_{carvão}$ : volume (m<sup>3</sup>) de carvão excluindo o teor em cinzas e em humidade. O volume total de carvão obtém-se por cálculo da área de superfície e da espessura das camadas de carvão:  $A \times h$ , tal como para os aquíferos. O teor em cinzas e em humidade deve ser determinado experimentalmente.

$\rho_{carvão}$ : massa volúmica do carvão (kg/m<sup>3</sup>) nas condições de pressão e de temperatura da camada (*in situ*).

$V_{adsorção_{CO_2}}$ : volume máximo total de CO<sub>2</sub> que é possível adsorver no carvão (m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> / kg carvão) determinado experimentalmente por isotérmicas de adsorção (do tipo Langmuir, por exemplo).

$\rho_{CO_2}$ : massa volúmica do CO<sub>2</sub> (kg/m<sup>3</sup>) nas condições de pressão e temperatura *in situ* a que se encontram as camadas de carvão.

$E_{carvão}$ : fator de eficiência para a capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> no carvão. O valor de eficiência do armazenamento é obtido experimentalmente mas, tipicamente, situa-se entre 21 % e 48 % da capacidade máxima total de armazenamento determinada pelas isotérmicas de adsorção (Goodman et al. 2011).

Para efetuar a caracterização do sistema de diaclases do carvão e determinar isotérmicas de adsorção é imprescindível obter amostras de carvão das camadas em estudo como reservatório potencial, não sendo suficiente a informação obtida pelas diagrfias. O carvão é uma rocha muito particular, porque ao contrário das restantes rochas, a maioria (>50 %) das substâncias constituintes são compostos de origem

---

orgânica (macerais) e os minerais (cinzas) estão em menor proporção. Por essa razão, a massa volúmica dos carvões é, em geral, inferior às das rochas minerais. As antracites constituem o tipo de carvão com maior grau de incarbonização e são, por isso, as que, usualmente, apresentam valores de massa volúmica mais elevados, cerca de 1500 a 1700 kg/m<sup>3</sup>. As lignites são o tipo de carvão menos evoluído, ou seja, com menor grau de incarbonização e, normalmente, possuem também maior teor em água (às vezes atingindo quase 50 % em volume) e, por isso, os valores típicos da massa volúmica de uma lignite situam-se entre 700 e 1100 kg/m<sup>3</sup>. Convém recordar que nas condições de pressão e temperatura críticas, a massa volúmica do CO<sub>2</sub> é, precisamente, 700 kg/m<sup>3</sup>. Por outro lado, o teor em cinzas influencia o valor da massa volúmica de um carvão uma vez que a matéria mineral tem maior densidade que os macerais.

De uma forma geral, o armazenamento de CO<sub>2</sub> no carvão estará limitado a camadas situadas entre os 600m e os 1000m (Berry H. Tew et al. 2004). Até 600 m é possível explorar, de forma economicamente rentável, carvão com qualidade industrial mas, a grandes profundidades (superiores a 1200m) surgem problemas técnicos relacionados com a permeabilidade das camadas, nomeadamente dificuldades com injeção de CO<sub>2</sub> devido ao incremento da pressão litostática. Por outro lado, a temperatura crítica do CO<sub>2</sub> (31,1°C) será provavelmente ultrapassada apenas a profundidades superiores a 800 m (Bachu 2002). Qualquer formação geológica cujas condições de pressão e de temperatura sejam próximas do valor crítico para o CO<sub>2</sub> devem ser excluídas do processo de seleção de reservatórios pelo risco de instabilidade de fases do CO<sub>2</sub>.

Um dos problemas associados à injeção de CO<sub>2</sub> em camadas de carvão é a expulsão da água naturalmente existente nas camadas de carvão e que constitui um efluente que é necessário tratar por processos físico-químicos antes de se proceder à sua descarga ou utilização. O teor em substâncias poluentes na água do carvão é dependente das características geoquímicas do carvão, nomeadamente da sua composição em matéria mineral.

Por outro lado, a injeção de CO<sub>2</sub> em carvões explusa também o metano do carvão em camada (MCC) o que poderá representar um valor acrescentado e tornar o processo de armazenamento de CO<sub>2</sub> apelativo sob o ponto de vista económico. A água e o

---

metano do carvão expelidos não afetam, diretamente, a capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> em determinado carvão, trata-se, sobretudo, de aspetos tecnológicos. A ponderação sobre as desvantagens decorrentes da água do carvão e as eventuais vantagens de obtenção de MCC deverão ser analisadas na perspetiva da execução técnica e económica do projeto.

A eficiência de armazenamento de CO<sub>2</sub> em carvão é extremamente dependente das características geoquímicas do carvão, do seu nível de saturação em CH<sub>4</sub> e em água e sobretudo do sistema de diaclases e de distribuição de porosidade.

### 19.5. Armazenamento de CO<sub>2</sub> em *shales*

Como os lutitos laminados são rochas pelíticas, apresentam valores de permeabilidade muito reduzida (da ordem de alguns 10<sup>-6</sup>D e, eventualmente, 10<sup>-9</sup>D) e de porosidade também muito baixos: tipicamente inferiores a 10 %. Este tipo de formação geológica era considerada como uma excelente rocha de cobertura, selante porque se considerava “impermeável” ao CO<sub>2</sub> devido às suas características estruturais. Apenas recentemente se encaram os lutitos como uma possibilidade para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> por se ter observado que ele se acumula nos *shales* quando estes se encontram sobrepostos a reservatórios onde se injetou CO<sub>2</sub> (Busch et al. 2008; Busch et al. 2009). Este novo conceito decorre, também e mais uma vez, do conhecimento adquirido na exploração de hidrocarbonetos e da disponibilidade de novos meios e tecnologias que permitem extrair hidrocarbonetos destas formações rochosas (Godec et al. 2014b; IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG) 2013b; Nuttall et al. 2005). Fazendo o paralelismo com o que sucede nas explorações de hidrocarbonetos, sob o ponto de vista do armazenamento de CO<sub>2</sub>, os *shales* também são reservatórios não convencionais porque, devido à sua estrutura litológica compacta, apresentam, não apenas permeabilidades muito reduzidas mas, dispõem também de espaço poroso muito limitado, comparativamente aos reservatórios de CO<sub>2</sub> convencionais. A ideia de utilizar *shales* como reservatório de CO<sub>2</sub> surgiu por analogia com a exploração do

---

metano do carvão em camada (MCC do carvão) dado que também os lutitos ricos em matéria orgânica acumulam metano na sua estrutura rochosa. No entanto, o conhecimento sobre o potencial de recuperação de metano em simultâneo com o armazenamento de CO<sub>2</sub> encontra-se ainda numa fase inicial e até conceptual, uma vez que não são ainda conhecidos projetos de sequestração geológica de CO<sub>2</sub> em lutitos mas apenas de utilização do CO<sub>2</sub> para a recuperação avançada de hidrocarbonetos contidos em *shales*.

No continente americano (EUA, México, Brasil) diversas instituições tem desenvolvido métodos de avaliação do potencial de armazenamento de CO<sub>2</sub> em *shales* baseado, como seria de esperar, no conhecimento adquirido pela caracterização destes reservatórios com vista à exploração de hidrocarbonetos (Tao et al. 2014; Weniger et al. 2010). Por comparação com as metodologias estabelecidas para estimar o potencial de armazenamento de CO<sub>2</sub> em aquíferos, em carvão e noutros reservatórios convencionais, a estimativa do potencial de armazenamento nos lutitos laminados envolve também a obtenção de dados de diferentes origens (Goodman et al. 2014; IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG) 2013b; Nuttall et al. 2005):

- Mapas geológicos, estratigráficos que permitam localizar as dimensões das camadas de laminitos, das formações adjacentes, a sua estrutura e o seu posicionamento relativo a outras formações geológicas;
- Dados de sondagens relativos aos gradientes térmicos e de pressão na região;
- Diagrafias com dados que permitam estimar a temperatura, a pressão, a porosidade, o nível de saturação em água, a permeabilidade da formação de laminitos e o teor em matéria orgânica expresso em termos de COT - Carbono Orgânico Total (o mesmo que TOC - *Total Organic Carbon*). Para além da quantificação laboratorial, o teor em matéria orgânica também pode ser inferido pelos dados de sondagens de raios gama.
- Testemunhos de sondagens para testes laboratoriais:
  - Análise de parâmetros geoquímicos (teor em Carbono Orgânico Total (COT), maturidade térmica do cerogéneo Ro, constituintes minerais);
  - Avaliação do conteúdo em metano extraível e ainda,

- Para efetuar isotérmicas de adsorção de CO<sub>2</sub> e de dessorção de CH<sub>4</sub>. O teor em metano extraível existente no *shale* assim como a sua capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> devem ser determinados experimentalmente pelas isotérmicas de adsorção à pressão e temperatura do reservatório *in situ*.

Numa fase inicial, estes dados permitirão avaliar uma formação de *shale* não apenas sob o ponto de vista da capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> mas também pela perspetiva da eventual recuperação de metano ou de outros hidrocarbonetos. Em particular, a avaliação do teor e do tipo de cerogéneo é de grande importância para esta avaliação uma vez que o metano armazenado nos *shales* estará, ou aprisionado na estrutura micro e nanoporosa da formação, ou então associado ao cerogéneo, seja na forma adsorvida ou dissolvido no cerogéneo (Etminan et al. 2014; Goodman et al. 2014). Vários estudos têm demonstrado que existe uma correlação direta entre o teor em Carbono Orgânico Total (TOC) num *shale* e a sua capacidade de armazenamento de gás (Nuttall et al. 2005; Weniger et al. 2010; Zhang et al. 2012). Os resultados indicam também que é possível armazenar cerca de cinco vezes mais CO<sub>2</sub> num *shale* do que a quantidade de CH<sub>4</sub> que é possível recuperar desse *shale*.

A capacidade de armazenamento e de transporte de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub> existente naturalmente e CO<sub>2</sub> como objetivo de armazenamento) é dependente não apenas do teor em cerogéneo mas também da organização da matriz porosa da rocha ao nível da matéria orgânica e da matéria mineral. Por analogia com o comportamento do MCC e dos mecanismos de armazenamento de CO<sub>2</sub> no carvão e, sobretudo, pelos estudos de caracterização de *shales* com o propósito da exploração de hidrocarbonetos, sabe-se que o CO<sub>2</sub> poderá ficar armazenado nas fraturas dos lutitos na forma livre, não coalescente. Todavia, é na matriz de micro e de nanoporos que se acumula maioritariamente o metano e onde também se armazenará o CO<sub>2</sub>, que é adsorvido na matéria orgânica preferencialmente ao metano (Tao et al. 2014). Contudo, no caso dos *shales*, a permeabilidade é muito baixa para que haja libertação desse metano sem que ocorra uma estimulação por técnicas de engenharia, ou seja, pela fraturação da matriz rochosa para abertura de vias de acesso ao transporte do CH<sub>4</sub> (Fathi e Akkutlu 2014). Por esta razão, a exploração de hidrocarbonetos em *shales* recorre a técnicas de fraturação das formações para aumentar e criar novas vias de acesso, aumentando a

permeabilidade das formações de *shale*. Recentemente, Edwards e colaboradores (Edwards et al. 2015) definiram um modelo dinâmico para estimar a capacidade de injeção e de armazenamento de CO<sub>2</sub>, baseado em dados de formações de *shale* em bacias sedimentares dos EUA. No caso em estudo concluiu-se que o caudal de injeção de CO<sub>2</sub> admissível num *shale* era reduzido face às capacidades de injeção de outro tipo de reservatórios. Por outro lado, estudos efetuados também nos EUA revelaram que o CO<sub>2</sub> supercrítico injetado em formações maduras de *shales* tem a capacidade de extrair hidrocarbonetos alifáticos líquidos (moléculas de n-C<sub>11</sub> a n-C<sub>21</sub>) nessas formações (Jarboe et al. 2015).

A fraturação é uma questão extremamente sensível na situação de armazenamento de CO<sub>2</sub> uma vez que as fraturas são vias de escape de CO<sub>2</sub> para formações vizinhas e, no limite, para a superfície, aumentando extraordinariamente o risco na segurança do armazenamento. Sob o ponto de vista do armazenamento de CO<sub>2</sub>, a fraturação poderá não ser compatível com a segurança do armazenamento, no entanto, a recuperação avançada de CH<sub>4</sub> por injeção de CO<sub>2</sub> poderá converter-se numa possibilidade de contornar esta dificuldade desde que a estrutura porosa e a permeabilidade da formação, assim como o teor em metano no *shale* sejam favoráveis a este processo.

Tomando em consideração os trabalhos dos Serviços Geológicos Americanos (Nuttall et al. 2005), do programa de I&D da Agência Internacional de Energia - IEAGHG e do Departamento Americano de Energia – USDOE (Godec et al. 2014b; Goodman et al. 2014), o cálculo para a avaliação do potencial de armazenamento de CO<sub>2</sub> em lutitos pode resumir-se na seguinte equação simplificada (Equação 41):

$$M_{CO_2} = A \times h \times [\Phi_{total} \times \rho_{CO_2} \times E_{livre} + (1 - \Phi_{total}) \times C_{CO_2} \times \rho_{CO_2} \times E_{ads}] \quad \text{Equação 41}$$

sendo:

$M_{CO_2}$ : capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> no *shale* (kg CO<sub>2</sub>)

A: área (m<sup>2</sup>) de superfície do reservatório (*shale*)

h: espessura (m) média do *shale*

$\Phi_{total}$ : porosidade (m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) total do reservatório: inclui os espaços “vazios” criados pelas fraturas induzidas, pela fraturação natural, pela matriz porosa orgânica e pela matriz porosa mineral

---

$\rho_{\text{CO}_2}$ : massa volúmica do  $\text{CO}_2$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) nas condições de pressão e temperatura a que se encontra o reservatório (*in situ*)

$E_{\text{livre}}$ : fator de eficiência ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ) para a capacidade de armazenamento de  $\text{CO}_2$  no estado livre. Corresponde à fração do volume poroso total existente no *shale* que se encontra acessível à passagem pelo  $\text{CO}_2$  pode ser ocupado.

$1 - \phi_{\text{total}}$ : fração sólida, não porosa, do volume total do reservatório ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ).

$C_{\text{CO}_2}$ : quantidade máxima de  $\text{CO}_2$  que pode ser adsorvida na matéria orgânica (cerogéneo) e na matéria mineral (argilitos) de um *shale* nas condições de pressão e de temperatura do reservatório ( $\text{m}^3 \text{CO}_2 / \text{m}^3 \text{ shale}$ )

$E_{\text{ads}}$ : fator de eficiência ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ) para a capacidade de armazenamento de  $\text{CO}_2$  na forma adsorvida, seja na matéria orgânica ou seja na matéria mineral.

A exemplo do que sucede no armazenamento de  $\text{CO}_2$  em carvão, a construção de modelos geológicos para a sequestração geológica em *shales* carece da determinação experimental de isotérmicas de adsorção para além de todos os restantes parâmetros geológicos já referidos.

Salienta-se que neste trabalho não estão referidas as metodologias de cálculo do potencial de armazenamento de  $\text{CO}_2$  em reservatórios esgotados de hidrocarbonetos porque em Portugal não existem explorações de hidrocarbonetos e como tal, no território nacional em que se contextualiza este trabalho, não há reservatórios esgotados.

## 20. Avaliação do Risco de Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub>

A exemplo de outros processos tecnológicos, existem riscos associados à cadeia processual CCUS e a ocorrência de alguns eventos poderá ter impactos na saúde humana e no ambiente para além de impactos socioeconómicos nas populações vizinhas de uma instalação CCUS.

De acordo com a Diretiva CCS 2009/31/CE, um local geológico apenas poderá ser escolhido como reservatório de CO<sub>2</sub> se não existir risco de fuga do CO<sub>2</sub> do complexo de armazenamento e também não se verificarem riscos significativos para a saúde e para o ambiente (European Parliament e European Council 2009).

O risco é uma função da probabilidade de ocorrência de um evento (por exemplo um acidente natural, uma falha técnica ou um erro humano) e das consequências decorrentes desse evento (Duncan 2013). Associado ao conceito de evento surge a definição de intensidade ou impacto causado pela ocorrência do evento e que é função, quer das suas consequências, quer da sua duração no tempo. Genericamente, a quantificação do risco pode ser avaliada pelo produto da probabilidade de ocorrência de uma falha pelo impacto provocado por essa falha (Equação 40):

$$\text{Risco} = \text{Probabilidade de ocorrência de um evento} \times \text{Impacto resultante do evento} \quad \text{Equação 42}$$

Os sistemas CCUS têm como objetivo prevenir as emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, contudo, ironicamente, numa cadeia processual CCUS, a principal ameaça para a saúde humana e para o ambiente é o risco da libertação repentina de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> para a superfície (atmosfera ou fundo oceânico) que não possam ser prontamente dispersadas pela convecção natural do vento ou das correntes oceânicas, mantendo-se a acumulação do CO<sub>2</sub> libertado no local da fuga.

As concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub> são naturalmente variáveis consoante o local geográfico e a altitude a que se efetuam as medidas, havendo registos de valores entre 300 e 700 ppm de CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> é uma substância biológica libertada pelos seres vivos

---

que efetuam a respiração aeróbia entre as quais se conta a espécie humana. Apesar disso, em espaços não ventilados e em concentrações superiores a 15 % o CO<sub>2</sub> torna-se asfíxiante e poderá ser letal (Health and Safety Executive (HSE) 2013). O CO<sub>2</sub> não é inflamável, não é explosivo, nem carcinogénico e tem toxicidade reduzida para concentrações inferiores a 3 % (The Energy Institute 2010b).

A exposição humana a concentrações moderadas (superiores a 3 %) de CO<sub>2</sub> provoca o aumento da taxa de respiração, cefaleias, sonolência, confusão, apatia, narcose e dispnéia. Estes sintomas surgem de forma progressiva, intensificando-se com a continuação da exposição, no entanto, felizmente, para períodos de exposição curtos (até 5 min) e para concentrações de CO<sub>2</sub> inferiores a 5 %, os efeitos são reversíveis (The Energy Institute 2013).

Como a captação de CO<sub>2</sub> está diretamente associada a uma atividade industrial, os riscos associados a esta etapa da CCUS devem ser encarados e tratados da mesma forma que os restantes riscos decorrentes da atividade industrial já existente. Algumas tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> comercialmente disponíveis e abordadas no subcapítulo “9. Separação de CO<sub>2</sub> por absorção” utilizam absorventes de toxicidade considerável como é o caso do metanol, do amoníaco ou das aminas. A utilização deste tipo de processos para a captação de CO<sub>2</sub> não está isenta do risco de emissão de absorventes para a atmosfera, o que se poderá converter num problema ambiental mais grave do que a emissão de CO<sub>2</sub>. No que respeita ao CO<sub>2</sub> enquanto substância, os processos de captação são meios de prevenir a sua libertação para atmosfera, logo, não tem sentido pensar na fuga de CO<sub>2</sub> para a atmosfera como sendo um risco para o ambiente ou para a saúde humana numa unidade industrial onde se efetua a captação.

Os riscos associados ao transporte de CO<sub>2</sub> em gasoduto encontram-se já previstos pelas normas, regras, diretivas e restantes documentos que regulamentam o transporte de petróleo ou de gás natural pela mesma via (ISO 13623; DNV OS-F101; ASME B31.4; ASME B31.8) existindo já referências específicas para o transporte de CO<sub>2</sub> (Brown et al. 2014a; Buit et al. 2011; DNV - Det Norske Veritas 2010a; Eldevik et al. 2009). Recorda-se que, comparativamente ao gás natural, o CO<sub>2</sub> não é inflamável, nem comburente e que, por essas razões, a aplicação ao CO<sub>2</sub> das especificações técnicas

---

usadas para o transporte de gás natural em gasoduto representa uma garantia adicional de segurança. Recordar-se também que o metano, enquanto GEE, exerce um efeito de estufa cerca de cinco vezes superior ao do CO<sub>2</sub>. A indústria de petróleo e gás tem larga experiência de transporte de combustíveis em gasodutos e as estatísticas demonstram que as falhas técnicas têm índices de ocorrência muito baixos: entre 0,7 a 0,0006 ocorrências por ano e por quilómetro de tubagem (Koornneef et al. 2012a).

Conforme referido no subcapítulo “5. Transporte de CO<sub>2</sub>”, o CO<sub>2</sub> circula nos gasodutos a pressões elevadas, tipicamente superiores a  $1 \times 10^7$  Pa e a possibilidade de rutura de uma conduta, válvula ou de outro tipo de avaria técnica que altere a integridade do sistema de transporte (condutas, válvulas, manómetros, compressores, etc.) poderá resultar em eventos com risco elevado de fuga repentina de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> num determinado local da rede de transporte (DNV - Det Norske Veritas et al. 2012a). Em caso de rutura de um gasoduto estima-se que o caudal de CO<sub>2</sub> libertado possa atingir valores entre 8,5 a 15 ton CO<sub>2</sub>/s consoante a dimensão do gasoduto (Koornneef et al. 2012a). A disseminação do CO<sub>2</sub> na atmosfera é, usualmente, muito rápida mas dependente da capacidade de dispersão promovida pelas condições meteorológicas do local onde sucede a fuga de CO<sub>2</sub>, principalmente pela velocidade e direção (e estabilidade da direção) do vento (Mazzoldi et al. 2011). O CO<sub>2</sub> tem maior densidade que o ar atmosférico e, por isso, tenderá a acumular-se nas depressões topográficas do terreno e a ficar próximo da superfície, formando nuvens ou plumas a baixa altitude.

Os principais riscos associados ao transporte de CO<sub>2</sub> em gasodutos resultam da presença de impurezas (entre as quais água e sulfureto de hidrogénio) e também de variações de pressão que possam levar a mudanças de fase do CO<sub>2</sub> na conduta (Brown et al. 2014b; The Energy Institute 2013).

Todavia, é na etapa da sequestração geológica de CO<sub>2</sub> que a preocupação com os riscos de segurança é mais premente. A avaliação do risco associado ao armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> tem como objetivo primordial garantir a segurança das instalações, das pessoas e do ambiente e assim, alcançar a aceitação pública do processo. Esta maior preocupação manifesta-se por parte da opinião pública, sobretudo, por algumas associações ambientalistas, e advém, certamente, da

---

comparação da sequestração geológica de CO<sub>2</sub> com as tecnologias de exploração de hidrocarbonetos e, porventura, de cenários de perceção altamente negativos e incorretos. A injeção de CO<sub>2</sub> em formações geológicas efetua-se desde há vários anos como meio de recuperação de hidrocarbonetos e, por isso, é uma tecnologia bem conhecida e testada pela indústria de exploração de petróleo e de gás natural (Beaubien et al. 2013; Duncan et al. 2009; Luo et al. 2014).

Em alguns casos, a preocupação com os riscos de segurança da sequestração geológica de CO<sub>2</sub> provém também da comparação com a deposição no subsolo de resíduos de outra natureza, nomeadamente radioativa.

No advento das tecnologias CCUS, a perspetiva do conceito de armazenamento perpétuo associado à sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, induziu alguns autores (International Atomic Energy Agency (IAEA) 2008; Reiner e Nuttall 2009) a efetuarem comparações entre a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> e eliminação de resíduos radioativos por enterro no subsolo. No entanto, esta comparação é totalmente descabida de sentido uma vez que, para além deste conceito de armazenamento permanente, não existe qualquer semelhança tecnológica entre o processo de enterro de contentores de resíduos (radioativos ou não) no subsolo e a injeção de CO<sub>2</sub> em formações rochosas. Embora esta comparação absurda não seja compreensível, nem sob o ponto de vista científico, nem sob o ponto de vista tecnológico, ela resulta da perceção errada e da falta de informação dos riscos associados às tecnologias CCUS, por parte da opinião pública. É da responsabilidade dos técnicos, especialistas e demais partes interessadas e intervenientes nos processos CCUS informar, de forma correta e em linguagem transparente e acessível, a opinião pública sobre os riscos associados à implantação das tecnologias CCUS e também sobre os riscos de não implementar estas tecnologias.

Na última década, diversas entidades reguladoras (Climate Action – União Europeia, IEA, CSLF, IPCC, NATCARB, etc), organismos não-governamentais (ZEP, ZeroCO<sub>2</sub>, Bellona, Clean Air Task Force, E3G, Natural Resources Defense Council, The Climate Institute, World Resources Institute, etc) e equipas de projetos de I&D (MIT, Global CCS Institute, Carbon Capture Project, etc) desenvolveram um trabalho significativo na criação de brochuras, documentos informativos não científico-tecnológicos e plataformas de informação com o objetivo de aumentar o conhecimento e contribuir

---

para a tomada de consciência sobre a importância das tecnologias CCUS como medida eficaz de mitigação das emissões de CO<sub>2</sub>. Todavia, apesar destes esforços, a falta de aceitação ou de compreensão por parte da opinião pública é ainda a razão pela desistência ou cancelamento de alguns dos projetos CCUS europeus.

Tal como sucede com outros projetos de engenharia, após a seleção do local de armazenamento, é necessário proceder à **Avaliação de Impacto Ambiental (AIA)** do projeto CCUS. Todo o ciclo de vida do projeto CCUS deverá ser analisado tomando em consideração, não apenas as questões de segurança da saúde e do ambiente, a avaliação dos riscos associados, mas também os efeitos sociais e económicos do projeto (Koornneef et al. 2006; Koornneef et al. 2008).

De uma forma genérica, os objetivos da Avaliação de Impacto Ambiental são:

- Identificar eventos (origens e causas de problemas) e as consequências ou, os cenários prováveis associados a cada evento;
- Prevenir a ocorrência de problemas identificados como possíveis propondo alternativas aos parâmetros de projeto CCUS;
- Definir medidas de ação e de correção para eventos que possam surgir durante a fase operacional e pós-operacional e que não se encontram sob controlo dos operadores da instalação CCUS de forma a prevenir, reduzir e remediar os efeitos possíveis. Mesmo com um controlo tecnológico severo sobre os processos de engenharia, podem surgir diversos tipos de problemas imprevisíveis: de origem natural – por exemplo catástrofes naturais (tornados, inundações, sismos, etc.); de causa humana (greves, bloqueios comerciais, contestações, conflitos armados, etc.), ou falhas de origem técnica: cortes de energia elétrica, de telecomunicações, entre outras avarias técnicas externas à instalação CCUS.

Face a outros projetos tecnológicos e industriais, a grande diferença e também maior dificuldade da avaliação de impacto ambiental da CCUS reside na **escala de tempo** de atuação e de responsabilidade civil, resultante do conceito de “armazenamento permanente” que se encontra associado ao facto do tempo de residência do CO<sub>2</sub> no complexo de armazenamento ser de milhares de anos. De momento não existe ainda consenso sobre qual deverá ser a escala de tempo adequada para a avaliação dos

---

riscos associados à sequestração geológica de CO<sub>2</sub> devido à implicação que o conceito de “armazenamento permanente” exerce na quantificação dos riscos (Pawar et al. 2014).

Nenhum projeto de engenharia prossegue sem uma avaliação integral dos riscos que poderão afetar a segurança das pessoas e do meio ambiente; no entanto, no caso da CCUS, a correta avaliação dos riscos tem também associada uma forte componente social e política de esclarecimento da opinião pública que poderá levar, ou não, à aceitação de um projeto CCUS. O enfoque reside, uma vez mais, no conceito de armazenamento permanente, infinito, e na dificuldade em atribuir responsabilidades, a entidades operadoras e reguladoras de instalações de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>, em escalas de tempo que perduram e ultrapassam muito a da vida humana. Na Europa, contabilizam-se alguns projetos que foram abandonados por falta de aceitação da opinião pública, cujas razões de objeção são sempre suportadas por falta de credibilidade do projeto ou mesmo de informação ao nível das condições de segurança do armazenamento geológico. Um projeto CCUS integral deve envolver processos transparentes e ações de informação e de esclarecimento da opinião pública e, em concreto das populações residentes na região do projeto.

A completa identificação e avaliação dos riscos potenciais decorrentes da sequestração geológica de CO<sub>2</sub> deve tomar em consideração os regulamentos de saúde e de segurança e outros constrangimentos de natureza legal, social, política e económica em vigor mas, deverá sobretudo, focar-se nos constrangimentos resultantes dos parâmetros ambientais, biológicos e geofísicos que caracterizam o local do complexo de armazenamento e a sua zona envolvente, concretamente:

- Biodiversidade e ecossistemas
- Atmosfera (incluindo emissões de GEE, e ruído)
- Águas superficiais e subterrâneas (aquíferos)
- Geologia (interação com outros recursos geológicos existentes na região)
- Resíduos e efluentes (incluindo resíduos de construção)

---

De acordo com a metodologia da Figura 23, a eventual interação entre o CO<sub>2</sub> injetado numa formação e outros recursos geológicos existentes no subsolo na região do complexo de armazenamento deve também ser objeto de análise desde a etapa inicial do processo de seleção. As bacias sedimentares são o objeto de estudo dos potenciais locais de armazenamento porque é nas bacias sedimentares que se encontram os aquíferos salinos, os reservatórios de hidrocarbonetos e de carvão, mas, é também aqui que se situam muitos aquíferos de água potável e recursos geotérmicos. O armazenamento de CO<sub>2</sub> poderá afetar a exploração destes recursos, ainda que de forma indireta, através do deslocamento de fluidos e da ação de pressurização pontual da formação reservatório que se irá propagar com o tempo por meio da migração da pluma de CO<sub>2</sub> para outras formações vizinhas. De acordo com as definições constantes no Art. 3º da Diretiva CCS 2009/31/CE por “pluma de CO<sub>2</sub>” entende-se o volume de CO<sub>2</sub> que se encontra em dispersão na formação geológica.

Os efeitos do armazenamento de CO<sub>2</sub> nos restantes recursos geológicos poderão ter consequências positivas mas também negativas (IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG) 2013a) dependendo da geologia, do tipo de recursos, do potencial económico e mesmo do enquadramento legislativo em vigor. Em território nacional (terrestre e marítimo) a classificação de “recurso geológico com relevância” e a exploração desses recursos está regulamentada pela Lei n.º 54/2015 que estabelece as bases do regime jurídico da revelação e do aproveitamento dos recursos geológicos (Assembleia da República Portuguesa 2015).

A avaliação integral do risco associado à sequestração geológica baseia-se na identificação, exame e avaliação dos impactos resultantes de eventuais fugas de fluidos do complexo de armazenamento (CO<sub>2</sub> e outros fluidos existentes no reservatório) para a superfície ou para formações vizinhas, através dos poços de perfuração, de falhas e fraturas geológicas naturais, ou induzidas pela atividade sísmica (também esta natural ou induzida pela intervenção da engenharia), e ainda, por outras vias, antropogénicas ou naturais, acessíveis para o escoamento e /ou fuga desses fluidos.

Para proceder à análise integral dos riscos da sequestração geológica é necessário efetuar um plano de avaliação dos riscos que acompanhe todo o processo de seleção

do local escolhido para o armazenamento desde a triagem primária de todos os locais potenciais de armazenamento, passando pela pré-seleção de locais com bons indicadores, até à completa caracterização do local de armazenamento escolhido e da sua zona envolvente e, finalmente, pela avaliação final da executabilidade do projeto (Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF) e CSLF Technical Group 2013; Carpenter et al. 2011; Delprat-Jannaud et al. 2013; IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG) 2009; Rodosta et al. 2011). De acordo com a definição da Agência Internacional de Energia num estudo publicado sobre a CCUS (IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG) 2009), esta é uma abordagem de análise de risco na origem uma vez que a avaliação e caracterização dos riscos é um processo concomitante com o processo de triagem e de seleção do local de armazenamento, tal como especificado na Figura 23. Além do mais, a avaliação e caracterização do risco em paralelo com o processo de seleção é, por si mesma, um critério de seleção que permite eliminar, desde o início, locais que não satisfazem a segurança do armazenamento (Pawar et al. 2015). O objetivo principal da triagem de locais por critérios de seleção pré-definidos consiste na economia de tempo e de recursos, pois desta forma, determinados locais ficarão eliminados à partida e, numa etapa secundária de escrutínio, a atenção e os recursos focar-se-ão apenas nos locais que apresentem garantias de segurança.

Segundo o relatório especial do IPCC sobre CCUS já mencionado (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2005) se, à luz do melhor conhecimento científico e tecnológico:

- O processo de seleção de um local de armazenamento geológico seguir os critérios de triagem definidos;
- O projeto da instalação de armazenamento, assim como a sua construção e operação, seguirem as boas práticas correspondentes e forem bem concretizados;
- Existirem sistemas de vigilância adequados à dimensão e estrutura geológica da instalação;

Então, é **muito provável** que mais do que 99 % do CO<sub>2</sub> injetado fique confinado no complexo de armazenamento durante 100 anos e, é também **provável** que mais do

que 99 % do CO<sub>2</sub> injetado permaneça no complexo de armazenamento durante 1000 anos.

É importante frisar que **migrações lentas de CO<sub>2</sub> até à superfície** (atmosfera ou oceano) não são uma ameaça direta à saúde humana ou ao meio ambiente, uma vez que é expectável por um lado, que a quantidade limitada de CO<sub>2</sub> que atinge a superfície seja diluída, no ar ou no oceano, sem acumulação e que, por outro lado, seja possível atuar prontamente remediando a fuga. A acumulação significativa de CO<sub>2</sub> à superfície, resultante de fugas de caudal reduzido, apenas será previsível nas circunstâncias de:

- Ausência total de dispersão do CO<sub>2</sub> por falta de convecção natural do ar ou da água;
- Inação do operador da instalação de armazenamento perante a deteção de uma fuga de CO<sub>2</sub>, ainda que de pequeno caudal (migração lenta).

É de esperar que a injeção de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> numa formação geológica desencadeie vários processos que, ou não acontecem de forma natural, espontânea, ou que, mesmo existindo naturalmente, ocorrerão com maior intensidade do que a natural. Estes processos estão relacionados com os mecanismos de sequestração geológica anteriormente tratados e que se podem, sumariamente, resumir na interação entre o CO<sub>2</sub> injetado e a formação geológica através de: processos de fluxo, transferência de massa, transferência de calor, reações biogeoquímicas e ainda fenómenos geomecânicos. Da interação entre o CO<sub>2</sub> injetado e a formação reservatório podem resultar efeitos diversos:

- O CO<sub>2</sub> difunde-se no complexo de reservatório;
- O CO<sub>2</sub> dissolve-se nos fluidos inicialmente existentes no reservatório (soluções salinas ou matéria orgânica: petróleo, cerogéneo);
- O CO<sub>2</sub> provoca a deslocação dos fluidos previamente existentes no reservatório (hidrocarbonetos ou soluções salinas) pelo efeito de pressurização do reservatório;
- O CO<sub>2</sub> reage com as substâncias constituintes da formação rochosa: minerais, matéria orgânica e fluidos;

- O CO<sub>2</sub> intervém em todos os processos aqui mencionados, em simultâneo ou sequencialmente, com um desfasamento temporal dependendo do tipo de formação rochosa que constitui o reservatório.

A atuação no tempo e a importância relativa de cada um dos mecanismos mencionados no armazenamento geológico do CO<sub>2</sub> e na segurança desse armazenamento é distinta e dependente das características litológicas, estruturais e geomorfológicas das formações geológicas conforme visto anteriormente.

A título de exemplo da complexidade dos potenciais efeitos decorrentes da sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, refira-se que a pressurização de um reservatório facilita a extração dos fluidos aí existentes (hidrocarbonetos ou águas) mas, por outro lado, a dissolução do CO<sub>2</sub> nas águas subterrâneas e as reações de mineralização com o CO<sub>2</sub> podem contribuir para a acidificação das águas e para a contaminação dos aquíferos de água potável. É extremamente importante conhecer a estratigrafia da bacia sedimentar em que se encontra o complexo de armazenamento alvo de estudo uma vez que, uma bacia que apresente várias camadas selantes sobrepostas sobre o reservatório apresenta melhor indício de segurança no que respeita à retenção vertical e ao confinamento do CO<sub>2</sub>. Em teoria, se o armazenamento de CO<sub>2</sub> e a exploração de um recurso geológico se processarem em níveis estratigráficos muito distintos e, conseqüentemente, a profundidades também muito diferentes, poderia ser possível conjugar as duas atividades com segurança. No entanto, esta não é uma situação desejável, uma vez que, não só é potencialmente causadora de conflitos de gestão do espaço geográfico à superfície, pela necessidade de acesso e de intervenção de atividades distintas nesse mesmo espaço, como existe maior incerteza na previsão dos efeitos de longo prazo (centenas de anos) nas interligações hidráulicas entre aquíferos de água potável e aquíferos salinos quando o complexo de armazenamento não se tratar de uma estrutura “fechada”. Na verdade, mesmo que o armazenamento de CO<sub>2</sub> e a exploração de um recurso geológico se efetuem em locais geográficos distintos, se o complexo de armazenamento não estiver horizontalmente confinado pela configuração estratigráfica ou tectónica da bacia sedimentar, é possível que os efeitos desta pressurização, resultante da injeção de CO<sub>2</sub>, se propaguem lateralmente com o

---

tempo e se venham a manifestar a vários quilómetros de distância do complexo de armazenamento (IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG) 2013a).

Do exemplo exposto conclui-se que os riscos associados à sequestração geológica de CO<sub>2</sub> não são constantes com o tempo e, por conseguinte, deverão ser continuamente reavaliados durante a etapa de operação e, sobretudo, durante a fase de injeção de CO<sub>2</sub> em que a dinâmica do complexo de armazenamento é mais intensa e crítica e a probabilidade de sobrepressão no reservatório é maior. À medida que se progride no processo de injeção de CO<sub>2</sub> e que cada vez maior quantidade de CO<sub>2</sub> entra no reservatório, a pressão do reservatório aumenta com a progressiva acumulação de CO<sub>2</sub> mas evolui com o tempo, tendendo a diminuir por efeito da dispersão da pluma de CO<sub>2</sub> e difusão (CO<sub>2</sub> Capture Project 2009). As condições dinâmicas no reservatório evoluirão durante vários anos, mesmo após o encerramento da fase de injeção e de operação do local de armazenamento. Assim, conclui-se que é essencial definir um plano de medição e de monitorização de parâmetros essenciais (entre os quais a pressão) que permitam avaliar as condições de armazenamento e de contenção do CO<sub>2</sub>, ou seja, as condições de segurança. A conceção deste **Plano de Monitorização, Medição, Verificação e Ação (MMVA)** deve iniciar-se desde a fase de caracterização do local de armazenamento escolhido e prosseguir paralelamente à construção do modelo geológico 3D. A Diretiva CCS 2009/31/CE (European Parliament e European Council 2009) no Art. 7º, prevê por parte do operador de uma instalação de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>, a obrigatoriedade de definição de:

- Um plano de monitorização (Art. 13º) segundo os requisitos estabelecidos no anexo II da mesma diretiva;
- Um plano de prevenção de anomalias significativas e um plano de medidas corretivas (Art. 16º);
- Um plano provisório para o período de pós-encerramento (Art. 17º).

Para além de incluir as três componentes referidas, um plano MMVA adequado deverá ainda prever um sistema de instrumentação para aquisição e medição de dados reais *in situ*, através de sondas e de recolha de amostras, e um sistema de comunicação que possibilite a transmissão direta desses dados a um sistema integrado de aquisição,

---

processamento e análise de informação que permita comparar as condições reais com o modelo geológico 3D previamente definido. A componente de Verificação e Ação do Plano MMVA deverá ainda demonstrar o comportamento do CO<sub>2</sub> no complexo de armazenamento, alertando para situações anómalas ou que foram não previstas no modelo geológico, para além dos desvios expectáveis aos dados de simulação obtidos pelo modelo dinâmico.

A limitação da probabilidade de ocorrência de um problema e das suas consequências pode ser conseguida com a prevenção e a mitigação através de medidas adequadas (Le Guénan e Rohmer 2011). O plano de medidas corretivas ou de ação é uma das componentes do plano MMVA e está inclusivamente previsto na Diretiva CCS 2009/31/CE conforme referido. A prevenção dos riscos efetua-se sobretudo na fase de conceção do projeto e de seleção do local de armazenamento mas também durante a construção da instalação de injeção. Durante a fase de operações, a gestão do risco poderá apoiar-se também em ações corretivas e, no limite, optar pela interrupção das operações e selagem do local de armazenamento. No conjunto, o sistema MMVA destina-se a prevenir eventos e a corrigir os seus efeitos que coloquem em risco a segurança das operações e do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>.

Na fase inicial de investigação e de conceção de um projeto CCUS, durante a seleção dos locais potenciais para armazenamento, a identificação do risco é, sobretudo, de natureza qualitativa. Apenas quando se estabelece o modelo geológico tridimensional e, principalmente durante os primeiros testes de injeção de CO<sub>2</sub>, se obtêm dados fiáveis que permitem quantificar determinados tipos de risco. Os modelos geológicos têm grande importância na quantificação dos riscos, pela previsão de cenários e do momento em que poderão surgir e ainda da interação entre as propriedades do complexo de armazenamento (fluidos e rocha).

Assim, neste trabalho, optou-se por efetuar uma abordagem aplicando a **metodologia FEP** (*features, events and processes*), adotada pelo Painel Intergovernamental para as Alterações Climáticas (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2005). Tomando em consideração os resultados de I&D alcançados em Portugal, no que se refere à seleção de locais potenciais para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, a informação disponível apenas permite uma avaliação qualitativa do risco e, tendo

---

ainda como objetivo fundamental informar de forma correta e simples toda a comunidade interessada nas tecnologias CCUS, considerou-se ser a metodologia FEP, baseada nos cenários mais prováveis, como sendo a mais adequada para avaliação do risco de sequestração geológica.

Genericamente, a metodologia FEP, baseia-se nas seguintes etapas sequenciais:

- Identificação das **funções da instalação** de sequestração geológica: capacidade de armazenamento, caudal de injeção, mecanismos de contenção;
- Identificação dos **eventos** que podem comprometer as funções do sistema, ou seja, das causas possíveis de problemas que podem surgir na instalação de sequestração geológica;
- Construção dos **cenários** mais prováveis que podem resultar da ocorrência dos eventos identificados. A cada cenário está associada uma determinada **probabilidade de ocorrência** (incerteza), um **tempo** (duração do evento) e claro, as consequências e a sua gravidade (**impacto**);
- **Classificação** do risco associado a cada processo, de forma qualitativa e por categorias (resultante da conjugação da probabilidade com o impacto) segundo o seu **nível crítico** e a vulnerabilidade do sistema ou, de forma quantitativa, quando é possível obter dados geoquímicos e geofísicos reais sobre o complexo de armazenamento para utilização no seu modelo geológico dinâmico e no modelo de quantificação do risco.

No Quadro 29 encontram-se discriminados os riscos específicos mais importantes associados à sequestração geológica de CO<sub>2</sub> identificados e qualificados segundo a metodologia FEP.

Quadro 29. – Riscos associados à sequestração geológica de CO<sub>2</sub> segundo a metodologia FEP

A avaliação dos riscos baseia-se na documentação disponível que inclui guiões, melhores práticas e relatórios de projetos CCUS (Carbon Sequestration Leadership Forum e CSLF Task Force to Examine Risk Assessment Standards and Procedures 2009; Damen et al. 2006; Jones et al. 2015; Koornneef et al. 2012b; LeNeveu 2008; Pearce et al. 2014). Para a análise dos riscos específicos consideraram-se ainda outras referências sobre migração de CO<sub>2</sub>, fugas através dos poços de perfuração (Blackford et al. 2014a; Choi et al. 2013; Nediljka e Borivoje 2014; Noguez et al. 2011), pressurização no complexo de armazenamento (Le Guéan e Rohmer 2011) e alterações do solo e subsolo (Rutqvist 2012; Rutqvist et al. 2010).

Evento	Probabilidade de ocorrência	Consequências da ocorrência do evento (diretas e indiretas)	Impacto do evento	Risco
<b>Aumento da pressão no reservatório acima do limite MÁXIMO estabelecido</b>	Moderada - Baixa	Elevação da pressão hidrostática no reservatório - <b>Deslocamento de fluidos (água, CH<sub>4</sub>)</b> Esgotamento da capacidade de armazenamento no reservatório – cancelamento da injeção	<b>Menor - Moderado</b>	<b>Moderado - Baixo</b>
<b>Aumento da pressão no reservatório acima do limite CRÍTICO estabelecido</b>	Muito Baixa	<b>Indução de sismicidade localizada:</b> Ocorrência de <b>fraturas</b> no complexo de armazenamento; ativação de microfraturas ou microfalhas pela elevação da pressão hidrostática <b>Rutura</b> da camada selante por fissuras ou abertura de falhas; <b>Movimento de terrenos</b>	<b>Substancial - Grave</b>	<b>Moderado</b>
<b>Migração do CO<sub>2</sub> para formações geológicas adjacentes</b> (difusão do CO <sub>2</sub> a um ritmo extremamente lento – centenas, milhares de anos)	Muito elevada	<b>Difusão lateral (ou descendente) da pluma de CO<sub>2</sub> para formações adjacentes</b> Dissolução do CO <sub>2</sub> nos fluidos da formação rochosa Reação do CO <sub>2</sub> com substâncias minerais das formações adjacentes - MINERALIZAÇÃO	<b>Negligenciável</b>	<b>Negligenciável</b>
	Muito Baixa	<b>Difusão ascendente da pluma de CO<sub>2</sub> para a rocha selante de cobertura</b> - por definição a rocha selante de cobertura será impermeável ao CO <sub>2</sub> e por isso a difusividade será muito baixa	<b>Moderado - Baixo</b>	<b>Negligenciável</b>
<b>Migração do CO<sub>2</sub> para aquíferos de água potável</b>	Muito Baixa	<b>Dissolução do CO<sub>2</sub> das águas da formação rochosa - Acidificação;</b> Reação do CO <sub>2</sub> com outras substâncias da água e da formação rochosa - <b>Contaminação da água</b>	<b>Substancial</b>	<b>Moderado</b>
<b>Migração do CO<sub>2</sub> através de falhas geológicas</b>	Muito Baixa	<b>Acumulação local de CO<sub>2</sub> em concentrações moderadas ou elevadas</b> que poderão não ser imediatamente dispersadas pela convecção natural do vento ou das correntes oceânicas	<b>Substancial</b>	<b>Moderado - Baixo</b>
<b>Fuga direta de CO<sub>2</sub> para a atmosfera durante a injeção no poço por avaria técnica</b>	Baixa	<b>Fuga repentina de CO<sub>2</sub> para a superfície (atmosfera ou oceano)</b>	<b>Substancial - Grave</b>	<b>Elevado - Moderado</b>
<b>Migração do CO<sub>2</sub> através de poços de injeção deteriorados</b>	Moderada - Baixa	<b>Fuga de CO<sub>2</sub> para a superfície em quantidades muito reduzidas e facilmente dispersáveis</b> Migração do CO <sub>2</sub> para outras formações geológicas não adjacentes	<b>Menor - Moderado</b>	<b>Moderado - Baixo</b>
<b>Movimento de terrenos durante a perfuração de poços de injeção /monitorização</b>	Muito Baixa	Subsidência ou levantamento de terrenos <b>Abertura de vias de circulação para as águas subterrâneas</b> <b>Rutura da camada selante</b>	<b>Substancial</b>	<b>Moderado - - Baixo</b>

A avaliação do risco associado à sequestração geológica de CO<sub>2</sub> é extremamente dependente das características da formação geológica, concretamente, do tipo de litologia que afeta a ação dos mecanismos de sequestração tratados em “19.1. Mecanismos de sequestração geológica de CO<sub>2</sub>” e da pressão a que se encontra o complexo de armazenamento. Conforme referido, a capacidade de um reservatório deve ser estimada através da modelação matemática e depois aferida usando os resultados experimentais de testes de injeção, ainda que seja à escala piloto. Os principais riscos associados à sequestração geológica de CO<sub>2</sub> resultam da falta de capacidade (espaço) ou de injetividade (caudal de admissão) de um reservatório. Discrepâncias significativas entre as estimativas de capacidade e de injetividade e os valores reais desses parâmetros num reservatório podem originar situações de sobrepressão do reservatório.

A injeção de CO<sub>2</sub> numa formação geológica provoca o aumento da pressão hidrostática que se manifesta sobretudo nos poros e nas fissuras da formação. Durante a injeção de CO<sub>2</sub>, a pressão real no reservatório tem que ser monitorizada continuamente para evitar acumulações de CO<sub>2</sub> e sobrepressões localizadas. O controlo da pressão e do caudal de injeção de CO<sub>2</sub> durante a operação da instalação de armazenamento é de extrema importância: o caudal de injeção de CO<sub>2</sub> deverá ser adequado à permeabilidade do reservatório para evitar situações de acumulação localizada de CO<sub>2</sub> e de sobrepressão que poderão induzir alterações nas tensões mecânicas e deformações da estrutura da formação (Rutqvist 2012). A elevação das tensões de uma formação pode provocar a (re)abertura de fissuras e de falhas, o deslizamento de estratos e, no limite, conduzir à rutura mecânica da formação. Um sistema de instrumentação adequado com sensores de pressão, medidores de caudal e de temperatura permitirá controlar o caudal de injeção de CO<sub>2</sub> e a pressão no reservatório de forma que, tal como exposto no Quadro 29, a probabilidade de **aumento da pressão no reservatório acima do limite estabelecido** é considerada como muito baixa – se o sistema de instrumentação e monitorização se encontrar em bom estado de funcionamento - ou moderada: se, por exemplo, houver uma avaria técnica dos sensores, a sobrepressão no reservatório poderá não ser imediatamente detetada e a intervenção das medidas corretivas pode ocorrer tardiamente. As consequências do aumento da pressão hidrostática no reservatório acima do limite

físico do reservatório poderão ter impactos que variam entre moderado a substancial dependendo do tipo de litologia, da estrutura do complexo de armazenamento e, principalmente, da intensidade e do tempo de duração do evento, neste caso em particular, da amplitude e da duração da elevação da pressão hidrostática.

As consequências da ocorrência de determinado evento são também dependentes da litologia e dos mecanismos de sequestração geológica que são característicos dessa litologia. Mantendo ainda o exemplo do aumento da pressão hidrostática no reservatório acima do seu limite físico, salientam-se os seguintes factos:

- O CO<sub>2</sub> injetado em camadas de carvão é preferencialmente adsorvido, pela matéria orgânica, por forças de atração química mas, uma grande parte permanece coalescente, no estado supercrítico e aderente às paredes dos poros do carvão. A adsorção química de CO<sub>2</sub> no carvão é um processo que favorece o aumento de volume do carvão por intumescência (Bachu 2007; Hol, Spiers et al. 2012);
- O CO<sub>2</sub> injetado em aquíferos salinos é inicialmente dissolvido na solução salina e, ao longo do tempo, intervem em reações químicas, quer com os componentes da solução salina, quer com os minerais da formação reservatório e da camada selante pelo processo de mineralização.

Assim, admitindo que os parâmetros de permeabilidade e de porosidade de um reservatório de carvão seriam idênticos aos de um aquífero salino, a estrutura litológica do carvão será, em princípio, mais tolerante a fenómenos de elevação pontual da pressão hidrostática pela maior capacidade de acomodação do CO<sub>2</sub> na sua estrutura, com o correspondente aumento de volume, o que não sucede num aquífero salino que não tem matéria orgânica na estrutura rochosa. Em todo o caso, em ambas as litologias, quer a tumefação do carvão, quer a mineralização do CO<sub>2</sub> nos aquíferos, são processos que promovem a redução da porosidade e da permeabilidade das formações reservatório, contribuindo para o aumento da retenção do CO<sub>2</sub> nesses reservatórios (Damen et al. 2006). Evidentemente que este exercício de análise qualitativa é extremamente simplista e meramente hipotético servindo apenas como ilustração da complexidade dos mecanismos geológicos e da sua interação. Cada reservatório geológico é um sistema altamente complexo, dinâmico e com

características particulares que o tornam único, condição que dá ênfase à necessidade de efetuar testes de injeção de CO<sub>2</sub> *in situ* antes de avançar para o dimensionamento final de um projeto de sequestração geológica.

**A migração do CO<sub>2</sub> injetado no reservatório para formações geológicas adjacentes** é outro dos eventos incluídos no Quadro 29. Logo durante a fase de injeção mas, ao longo do tempo e mesmo após o encerramento da instalação de armazenamento de CO<sub>2</sub>, é expectável que a pluma de CO<sub>2</sub> se difunda por toda a extensão do reservatório e penetre as formações adjacentes ao reservatório conforme a capacidade de difusão do CO<sub>2</sub> e a permeabilidade dessas formações o permitir, até que, eventualmente, o sistema atinja o equilíbrio. Como este comportamento é expectável, é imperativo que a camada de rocha imediatamente sobreposta à formação reservatório, a camada “selante”, seja pouco permeável ao CO<sub>2</sub> de forma a limitar o fluxo difusional ascendente do CO<sub>2</sub> e a sua eventual ascensão até à superfície com libertação para a atmosfera ou para o oceano. É importante referir que, em situação normal, a migração ascendente do CO<sub>2</sub> é resultante do processo de difusão através de diversas camadas de rocha de litologias distintas e, por isso também, com permeabilidades diferentes o que se traduz num processo extremamente lento que pode levar várias centenas, ou mesmo milhares de anos, dependendo da capacidade de difusão do CO<sub>2</sub> através de várias centenas de metros (pelo menos 800 m) de camadas rochosas até que eventualmente possa atingir a superfície (Damen et al. 2006). Ao longo deste processo de difusão, vários outros mecanismos de sequestração geológica poderão manifestar-se nessas diferentes camadas rochosas: adsorção, dissolução, retenção estrutural (anticlinais, descontinuidades), entre outros que poderão retardar o fluxo ascensional do CO<sub>2</sub>. Este eventual percurso de ascensão do CO<sub>2</sub> até à superfície, para além de ser, *per se*, extremamente lento poderá ainda ser mais retardado se o local escolhido para armazenamento se situar numa bacia sedimentar com estrutura tectónica e estratigrafia favorável, ou seja, onde existam armadilhas estruturais e, em sobreposição à formação reservatório, ocorram diversas camadas de rochas de baixa permeabilidade ao CO<sub>2</sub> sem fraturas ou falhas que comprometam a impermeabilização concedida por esta sobreposição das camadas. Com este exemplo ilustra-se, mais uma vez, a importância de se proceder à análise do risco de sequestração geológica

concomitantemente com o processo de seleção do local de armazenamento e também se compreende que, no Quadro 29, a probabilidade de migração ascendente do CO<sub>2</sub> até à superfície seja considerada muito baixa. A velocidade de difusão do CO<sub>2</sub> até à superfície deverá ser previsível pelo modelo geológico dinâmico do complexo de armazenamento, tomando em consideração as propriedades geológicas das formações adjacentes (sobretudo a permeabilidade e a porosidade) e as propriedades físicas do CO<sub>2</sub> (sobretudo a viscosidade e massa volúmica).

Na hipótese de ocorrência de fuga, o movimento ascensional do CO<sub>2</sub> até à superfície poderá acontecer das seguintes formas (Manchao et al. 2011):

- Fuga repentina (catastrófica) de CO<sub>2</sub> devido à abertura de fissuras ou de falhas por ação sísmica, ou induzidas por processos de engenharia, causadas por tensões tangenciais resultantes da sobrepressão no reservatório: neste caso, trat-se de um fracasso de carácter estrutural;
- Fuga persistente (contínua) de CO<sub>2</sub> através de poços de injeção, de monitorização ou abandonados causada por deterioração material, por exemplo, por corrosão ou desgaste de tubagens ou do revestimento dos poços - falha mecânica;
- Fugas residuais resultantes da atuação de mecanismos de capilaridade na interface entre a formação reservatório e a camada selante de cobertura (Damen et al. 2006) - insucesso dos mecanismos de sequestração hidrodinâmicos e residuais;
- Fugas residuais por desabsorção do CO<sub>2</sub>, dissolvido nas soluções salinas ou águas de formação, que migraram através da conexão hidrodinâmica estabelecida pela rede porosa saturada de fluidos – ação insuficiente dos mecanismos de sequestração geoquímicos.

As fugas residuais correspondem a perdas insignificantes (não detetáveis à superfície) de CO<sub>2</sub> que se difunde lentamente, ao longo de períodos de tempo extensos, e que, eventualmente, encontra caminhos de acesso indiretos para escape, dificilmente atingindo a superfície.

As fugas catastróficas de CO<sub>2</sub> resultam da sua migração ascensional por novas redes de fraturas que possibilitam vias diretas de acesso para o CO<sub>2</sub> a outras formações geológicas ou mesmo até à superfície e que são provocadas por avaria técnica ou por

acidente natural (por exemplo sismo). Estas fugas são as mais graves por serem de previsão complexa e também de remediação mais difícil, quer pela sua intensidade, quer pela dificuldade de previsão.

As fugas persistentes através das vias de acesso já existentes ou criadas para facilitar a operação da instalação de armazenamento são as que apresentam maior possibilidade de ter impactos não negligenciáveis por se poderem prolongar durante mais tempo se não forem detetadas e controladas de forma expedita.

A falta de estabilidade e de integridade dos **poços de perfuração** constitui um dos problemas mais frequentes nas explorações de hidrocarbonetos e, por analogia, estima-se que poderão representar uma vulnerabilidade na segurança do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. As causas mais comuns da instabilidade dos poços residem em:

- Falta de resistência mecânica de estratos sedimentares intermédios que são atravessados pelos poços de perfuração (por exemplo formações de arenitos ou de conglomerados pouco consolidados);
- Ação mecânica (atrito, compressão) excessiva provocada pelos processos de perfuração e de construção dos poços e ainda,
- Preexistência de falhas ao longo do trajeto de construção dos poços que são reativadas pelos processos de perfuração /construção.

Para minimizar estes problemas o projeto e a construção dos poços deve ser muito bem planeado e fundamentado no conhecimento geológico das formações. É fundamental proceder à cimentação dos poços, ou seja, ao revestimento das paredes internas e externas dos poços com os materiais e técnicas adequadas às características das formações geológicas que cada poço atravessa. A deterioração do revestimento do poço ou a cimentação com materiais inadequados às características geológicas locais pode provocar problemas geomecânicos e de resistência dos materiais que estão relacionados com a criação de vias de acesso direto que permitam a fuga de CO<sub>2</sub> até à superfície.

As **fugas repentinas de CO<sub>2</sub> para a atmosfera**, localizadas nas cabeças dos poços de injeção e resultantes de erro humano ou falha técnica podem ter um impacto imediato

grave na segurança e na saúde de eventuais operadores (que possam encontrar-se na proximidade do local da fuga) e também na biosfera desse local. Nesta situação de emergência severa, as medidas corretivas devem prever a evacuação imediata do local e a atuação de todas as válvulas de corte à admissão de CO<sub>2</sub> de forma a minimizar o caudal de fuga e a exposição das pessoas e dos recursos naturais a essa libertação repentina de CO<sub>2</sub>. Conforme referido anteriormente, admitem-se como irreversíveis os efeitos da exposição humana ao CO<sub>2</sub> para concentrações superiores a 6 % e durante períodos de exposição maiores do que 15 minutos. No entanto, a possibilidade de ocorrência de um acidente deste género em condições atmosféricas que viabilizem níveis de concentração de CO<sub>2</sub> moderados (>6 %) é reduzida uma vez que se constata que, mesmo para velocidades de vento muito baixas (5 a 6 m/s) e ao nível do solo (cerca de 2 m), o ar atmosférico deverá ter suficiente movimento e turbulência para dispersar, em menos de 15 minutos, uma fuga de CO<sub>2</sub> accidental e de curta duração (Blackford et al. 2014b).

Quando se atinge a decisão final sobre o local escolhido para o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>, é imprescindível, em primeiro lugar, obter um conjunto de informação geológica sobre o local através de sondagens e diagrfias e, depois, proceder a testes de injeção de CO<sub>2</sub> *in situ*. Nesta fase, deverá ser feita nova avaliação dos riscos e a sua simulação através de modelos matemáticos. O plano MMVA deverá estar implementado de forma a permitir quantificar parâmetros para validação e correção de modelos, estimar os impactos dos riscos já identificados e avaliar riscos que pudessem não ter ainda sido identificados.

Existem diversas ferramentas para a avaliação e quantificação de riscos que foram desenvolvidas noutros contextos industriais e que, entretanto, foram adaptadas à sequestração geológica de CO<sub>2</sub> mas, estas ferramentas de quantificação do risco requerem dados reais fiáveis sobre as condições locais do complexo de armazenamento, o que só é possível numa fase mais avançada correspondente à escolha do local de armazenamento, sua caracterização e definição do modelo geológico 3D.

As metodologias de quantificação de risco existentes utilizam diversas estratégias mas, as mais comuns são baseadas em modelos numéricos, mais ou menos complexos e

---

com abordagens distintas, dos quais o método de Monte Carlo tem sido um dos mais estudados e utilizados para representar os riscos associados à sequestração geológica de CO<sub>2</sub> (Celia et al. 2011; Dai et al. 2014; Jordan et al. 2015).

O projeto internacional intitulado “Risk Analysis Assessment of CO<sub>2</sub> Injection Process in Carboniferous Formations”, financiado pelo governo chinês, definiu um sistema de análise do risco direcionado para o armazenamento de CO<sub>2</sub> em formações carboníferas baseado em redes bayesianas (Gomes 2010; Manchao et al. 2011; Sousa e Sousa 2015; Vargas Jr. et al. 2011). As redes bayesianas são uma ferramenta de análise de risco que incorpora bases de dados com métodos de análise e de decisão suportados pela própria base de dados criada. O sistema de análise de informação e de decisão possibilita a modelação de causas comuns e de relações de dependência de eventos. Como auxílio à tomada de decisões é ainda possível construir gráficos de decisão ou diagramas de influência para o modelo de redes bayesianas criado (Gerstenberger et al. 2015; Manchao et al. 2011; Sousa e Sousa 2015). Existem também diversas metodologias que se baseiam em sistemas de regras pré-definidas - *Rule Based Systems* (Carroll et al. 2014; Pawar et al. 2014).

No que diz respeito ao plano de monitorização MMVA, existem requisitos básicos que é preciso prever nesse plano e que se referem a instrumentos de medida de parâmetros cuja monitorização é essencial mesmo após o fim da injeção de CO<sub>2</sub> no reservatório. Os dados relativos à monitorização destes parâmetros essenciais encontra-se no Quadro 30 e inclui métodos de prospeção direta através de amostragem e /ou monitorização em poços construídos para o efeito assim como métodos indiretos geofísicos, sobretudo métodos sísmicos e métodos elétricos e eletromagnéticos.

**Quadro 30. – Parâmetros de monitorização essenciais numa instalação de injeção de CO<sub>2</sub> Referentes ao armazenamento geológico durante os períodos de operação (injeção) e de encerramento da instalação. Baseado em informação obtida de diversas instalações CCS e projetos de demonstração (Jiang et al. 2013; Kazemeini et al. 2010; Manchao et al. 2011; Steeghs et al. 2014; Underschultz et al. 2011).**

<b>Característica, propriedade ou efeito</b>	<b>Instrumentação /Amostragem</b>	<b>Local de medição /amostragem</b>
Caudal de injeção de CO <sub>2</sub>	Sensores de caudal	Cabeça do poço de injeção Fim do furo de injeção: entrada do reservatório
Pressão	Sensores de pressão (fibra óptica) Manómetros Piezómetros	Cabeça do poço de injeção Ao longo dos poços de injeção Em poços de amostragem: No reservatório de armazenamento Em formações vizinhas do reservatório
Temperatura	Sondas de temperatura e termopares	Cabeça do poço de injeção Fim do furo de injeção: entrada do reservatório
Tensões de compressão e de tração	Extensómetros Métodos sísmicos e eletromagnéticos	Ao longo dos poços de injeção Em poços de amostragem/ monitorização À superfície do terreno
Deslizamentos Deslocamento de terrenos	Marcas topográficas Convergenciómetros Inclinómetros	Ao longo dos poços de injeção Em poços de amostragem/ monitorização À superfície do terreno
Fraturas Falhas Atividade sísmica	Sismógrafos	À superfície do terreno
Permeabilidade Porosidade Saturação fluidos	Métodos sísmicos de superfície Métodos elétricos e eletromagnéticos Testemunhos de sondagens	À superfície do terreno Em poços de amostragem / monitorização
Composição química de aquíferos	Amostragem de águas subterrâneas para análise química Traçadores Análise de isótopos	Em poços de amostragem: No reservatório de armazenamento Em formações vizinhas do reservatório
Migração de CO <sub>2</sub>	Amostragem de solos para análise ao teor em CO <sub>2</sub> Traçadores Análise de isótopos	À superfície do terreno Em formações vizinhas do reservatório

O resumo do Quadro 30 contempla, não apenas parâmetros relativos às diferentes fases do ciclo de vida de uma instalação de sequestração geológica, mas também toma em consideração as distintas facetas que o plano de monitorização deve incluir (Steeghs et al. 2014):

- Controlo sobre as propriedades físicas do CO<sub>2</sub> e as condições (P, T, V) de injeção do CO<sub>2</sub> no poço;
- Vigilância do estado de conservação e integridade de poços de perfuração, quer sejam para injeção, amostragem ou estejam abandonados;

- Monitorização das características geológicas do complexo de armazenamento e das formações adjacentes;
- Monitorização das condições ambientais circundantes do complexo de armazenamento, quer no subsolo, quer à superfície (atmosférica ou oceânica).

De tudo o que atrás foi exposto, no Quadro 31, resumem-se de forma qualitativa as vantagens comparativas dos três tipos de formações geológicas analisadas sob o ponto de vista da sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, adicionando o risco às três características funcionais esperadas num reservatório para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub>:

**Quadro 31. – Resumo comparativo das vantagens de formações geológicas analisadas sob a perspetiva da sequestração geológica de CO<sub>2</sub>.**

Tipo de reservatório	Desempenho do reservatório para sequestração geológica de CO <sub>2</sub>			
	Capacidade de armazenamento de CO <sub>2</sub>	Caudal de injeção de CO <sub>2</sub> admissível	Retenção do CO <sub>2</sub> injetado na formação	Riscos associados à sequestração geológica CO <sub>2</sub>
Aquífero salino	✓✓	✓✓✓	✓	✓✓✓
Carvão	✓✓✓	✓✓	✓✓	✓✓
Shale	✓✓✓	✓✓ (? - fraturação)	✓✓✓	✓ (? - fraturação)

Legenda:

cada símbolo ✓ significa um nível de confiança num parâmetro de desempenho;

? significa incerteza na atribuição de um nível de confiança

O desempenho de um determinado reservatório para armazenamento de CO<sub>2</sub> resulta do compromisso entre a capacidade de armazenamento (relativa ao espaço poroso) e a facilidade de acesso a esse espaço, ou seja, o caudal de injeção admissível. Determinada formação rochosa pode apresentar excelentes indicadores relativos à capacidade de sequestração geológica mas, se não for possível injetar aí o caudal necessário de CO<sub>2</sub> (compatível com o caudal da fonte emissora), então a viabilidade desta formação para o armazenamento de CO<sub>2</sub> fica comprometida.

As formações carboníferas apresentam elevada fiabilidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> devido ao mecanismo de sequestração geológica predominante resultar da adsorção química do CO<sub>2</sub> na matéria orgânica processo que é idêntico ao que sucede nos *shales*. Carvões, *shales* e outras formações geológicas com elevado teor em matéria orgânica

adsorvem CO<sub>2</sub> de forma natural e preferencial face a outros gases, concretamente, metano, favorecendo a sua expulsão da rocha.

Por outro lado, a resposta hidráulica e geomecânica de uma formação carbonífera à injeção de CO<sub>2</sub> pode ser mais complexa do que a injeção em aquíferos, em virtude da fraturação natural do carvão, da presença de metano e de água e ainda, devido às alterações estruturais das camadas de carvão que experimentam variações de volume com os processos de adsorção.

Em particular, os riscos associados à injeção de fluidos em formações porosas, das quais os aquíferos salinos são um caso particular, encontram-se perfeitamente identificados por via da experiência adquirida com a recuperação avançada de hidrocarbonetos. Porque os aquíferos salinos são formações porosas e permeáveis não garantem o confinamento do CO<sub>2</sub> injetado, necessitando, para o efeito, de uma rocha selante de cobertura. Inicialmente o CO<sub>2</sub> injetado em aquíferos salinos ficará retido por armadilhas estruturais e, ao longo do tempo, outros mecanismos como a solubilização e a mineralização vão exercendo cada vez mais a sua ação de sequestração geológica. O CO<sub>2</sub> injetado em aquíferos salinos competirá pelo espaço ocupado pelas soluções salinas já existentes nas formações promovendo o seu deslocamento por ação hidrodinâmica e pelo aumento da pressão hidrostática no reservatório. Assim a possibilidade de ocorrerem situações de sobrepressão é maior nos aquíferos salinos do que nas formações carboníferas ou em *shales*.

Enquanto que, no caso dos aquíferos salinos e do carvão, o conhecimento já acumulado permite avaliar com segurança os riscos associados à sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, no caso dos *shales*, os modelos geológicos ainda necessitam de confirmação com situações reais de utilização dos *shales* para esta finalidade.

Pelo contrário, em virtude da reduzida porosidade e permeabilidade dos *shales* e, sobretudo, devido ao mecanismo de sequestração geológica por adsorção do CO<sub>2</sub> no *shale*, há garantias da capacidade de armazenamento e de retenção de CO<sub>2</sub> nestas formações. No entanto, os estudos existentes não são suficientes para permitirem ainda conhecer com pormenor os riscos associados ao armazenamento de CO<sub>2</sub> nos *shales*, principalmente nas formações que foram já sujeitas à intervenção da engenharia pela fraturação hidráulica para a exploração de hidrocarbonetos.

---

O Quadro 31 não se refere à componente económica associada a uma instalação de injeção e sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, dado que não é possível, mesmo por estimativa, especular sobre os custos, quer de investimento, quer de operação de uma unidade CCUS sem conhecer as suas características, dimensão de projeto, o seu contexto geográfico e geológico local. Contudo, é de salientar que, para além dos parâmetros de desempenho do reservatório assinalados no Quadro 31, a componente económica pode justificar por si mesma a inviabilidade da construção e da operação de uma unidade sequestração geológica de CO<sub>2</sub> em determinado local se os custos associados forem desajustados.



**POTENCIAL DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO<sub>2</sub>  
EM PORTUGAL**



O primeiro critério de triagem de locais de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> consiste na compatibilização da proximidade das grandes fontes emissoras estacionárias, ou de agregação de várias fontes emissoras tal como consta da Figura 23.

As zonas geográficas com maior volume de emissões de CO<sub>2</sub> de fontes estacionárias encontram-se preferencialmente localizadas na faixa litoral e sobretudo na região centro, tal como demonstrado na Figura 17 e referido em “15. Caracterização das fontes emissoras de GEE dos setores industriais nacionais identificados com potencial de captação de CO<sub>2</sub>”. Por razões de economia de custos de transporte e de operacionalidade de toda a cadeia processual CCUS, conforme tratado em “17. Transporte e Utilização do CO<sub>2</sub> Captado - opções para Portugal”, adotou-se como critério de pré-seleção de locais potenciais para armazenamento geológico a localização compatível com as fontes estacionárias emissoras num raio máximo de 100 km, ou seja, neste caso a zona alvo de interesse consiste na faixa costeira do território nacional. Considerando ainda e, também por razões económicas relativas à dimensão do país, que até 2050 será razoável admitir apenas uma instalação de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>, então, numa primeira abordagem de avaliação da viabilidade da sequestração geológica, será razoável admitir que a sua localização deverá encontrar-se na região litoral centro situada entre Porto e Setúbal, faixa onde se concentra o maior número de grandes fontes estacionárias.

Tomando em consideração que a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> em basaltos não se encontra ainda demonstrada, a triagem inicial de locais com a perspetiva do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> fica confinada a reservatórios de aquíferos salinos, às camadas de carvão não mineráveis e, eventualmente, à existência de *shales* que possuam indicadores favoráveis ao armazenamento geológico de acordo com os critérios de seleção apresentados em “19.2. Critérios de seleção de formações geológicas para armazenamento de CO<sub>2</sub>”.

Para efetuar a triagem de locais potenciais para o armazenamento de CO<sub>2</sub>, percorreu-se diversa bibliografia sobre as bacias sedimentares mais importantes existentes em Portugal continental. No território não existem explorações de petróleo nem de gás natural e, embora, recentemente a prospeção de *shales* seja alvo de bastante

interesse e de estudos de prospeção em território nacional, tanto quanto se sabe até à data, também não são conhecidos reservatórios de hidrocarbonetos.

A compatibilização da localização das maiores fontes estacionárias de CO<sub>2</sub>, quer com a rede de transporte em gasoduto, quer com locais com potencial de armazenamento geológico foi objeto de estudo de diferentes autores (Carneiro et al. 2011; Gomes 2008; Ioakimidis et al. 2011) que consideraram não apenas a zona entre Porto e Setúbal mas toda a faixa litoral continental ocidental e sul (Algarve).

Nos últimos anos diversas equipas de trabalho têm desenvolvido investigação na possibilidade de aplicação das tecnologias CCUS em Portugal. Os resultados destes trabalhos foram analisados e tomados em consideração neste processo de triagem.

O programa **MIT-Portugal**, dedicado aos Sistemas de Energia Sustentável, procedeu às primeiras estimativas económicas sobre a implantação das tecnologias CCS em território continental (Gerbelová, André et al. 2011; Gerbelová, Ioakimidis et al. 2011; Ioakimidis, Gerbelová et al. 2011).

O projeto **KTEJO** (<http://www.ktejo.cge.uevora.pt/>) estudou a viabilidade de captação das emissões de CO<sub>2</sub> da Central Termoelétrica do Pêgo, uma das duas centrais termoelétricas nacionais a carvão, e incluiu também o estudo da possibilidade de armazenamento do CO<sub>2</sub> captado em formações geológicas na região geográfica de Abrantes (Pereira et al. 2014). O estudo incidiu sobre aquíferos salinos e identificou, na região centro, quatro áreas geográficas possíveis para a sequestração geológica.

O projeto europeu **COMET** (<http://comet.ineg.pt>), financiado pelo 7º Programa Quadro, focou-se nos territórios da Península Ibérica e de Marrocos e teve como objetivo principal avaliar as opções para a sequestração geológica nessa área geográfica (Carneiro et al. 2011; Machado et al. 2011; Martinez et al. 2013). O projeto **COMET** pretendeu também estudar as possibilidades de integração de uma rede de transporte de CO<sub>2</sub> na área em estudo (Boavida et al. 2013; Boavida et al. 2011).

Na continuidade do projeto COMET e no contexto da implementação do programa SET-PLAN em Portugal, a Agência Portuguesa para o Ambiente (APA) e o Comité

Executivo da Comissão para as Alterações Climáticas estabeleceram o projeto “Perspetivas para a Captura e Sequestro de CO<sub>2</sub> em Portugal CCS-PT” (<http://ccsroadmap.pt>). A conjugação dos resultados alcançados deu origem a um *roadmap* para a CCS em Portugal que considera os aquíferos salinos como sendo os únicos reservatórios adequados para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> em Portugal (Seixas et al. 2015). A hipótese de sequestração geológica de CO<sub>2</sub> nos carvões portugueses é rejeitada por razões operacionais não especificadas. Partindo de resultados de trabalhos anteriores, neste *roadmap* são exploradas as possibilidades de armazenamento geológico nos aquíferos salinos de três bacias sedimentares portuguesas: Lusitânica, do Porto e do Algarve.

Recentemente, o LNEG (Laboratório Nacional de Energia e Geologia) participou também no projeto europeu **CO2StoP** - “Assessment of CO<sub>2</sub> storage potential in Europe – CO2StoP” que sucedeu aos trabalhos do projeto CO2GeoNet ([www.co2geonet.com](http://www.co2geonet.com)). De acordo com o relatório final deste projeto (Poulsen et al. 2014) e segundo informação fornecida pelo LNEG para o projeto CO2StoP, no território português identificaram-se 32 aquíferos salinos profundos adequados à sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, que correspondem a uma capacidade de armazenamento máxima de  $5,7 \times 10^9$  ton CO<sub>2</sub> que é equivalente a uma capacidade de armazenamento provável (ou seja, útil) de  $845 \times 10^6$  ton CO<sub>2</sub>, sendo a maior parte (95 %) desta capacidade disponível em zonas *off-shore*. Contudo, a informação cedida pelo LNEG não pode ser confirmada pelos modelos de cálculo do projeto CO2StoP baseados na Equação 37.

Mantendo em perspetiva os resultados alcançados pelos projetos referidos e retomando a metodologia de seleção de locais potenciais para a sequestração geológica preconizada na Figura 23, identificam-se as bacias sedimentares.

Nesta fase do processo de seleção de locais de sequestração geológica lança-se mão em informação pré-existente: ultrapassados os constrangimentos legais, administrativos e económicos, a selecção de um local geológico para estudo do seu potencial de armazenamento inicia-se com a triagem de zonas geográficas baseada em informação geológica resultante de mapas geológicos e com recurso à informação disponível em bases de dados de sondagens e relatórios técnicos. Relativamente ao

---

território nacional o LNEG (<http://www.lneg.pt/>) gere o Geoportal (<http://geoportal.lneg.pt/>) que dispõe de bases de dados de cartografia com mapas geológicos de Portugal em diferentes escalas e outras bases de dados entre as quais se contam a litoteca (<http://www.lneg.pt/servicos/72/>) e a Sondabase com a relação de várias sondagens realizadas em Portugal.

Nesta fase são, de novo, excluídos os locais que não se adequam às disposições dos planos de ordenamento do território, os que estão situados em zonas de sismicidade de risco conhecido e não desprezável, e ainda todos os restantes locais que se encontrem em zonas residenciais, protegidas ou classificadas.

## 21. Bacias sedimentares

Em Portugal as bacias sedimentares têm dimensão modesta e, no conjunto, ocupam cerca de um terço do território situando-se maioritariamente na orla costeira. Na Figura 25 estão identificadas as principais bacias sedimentares em Portugal.

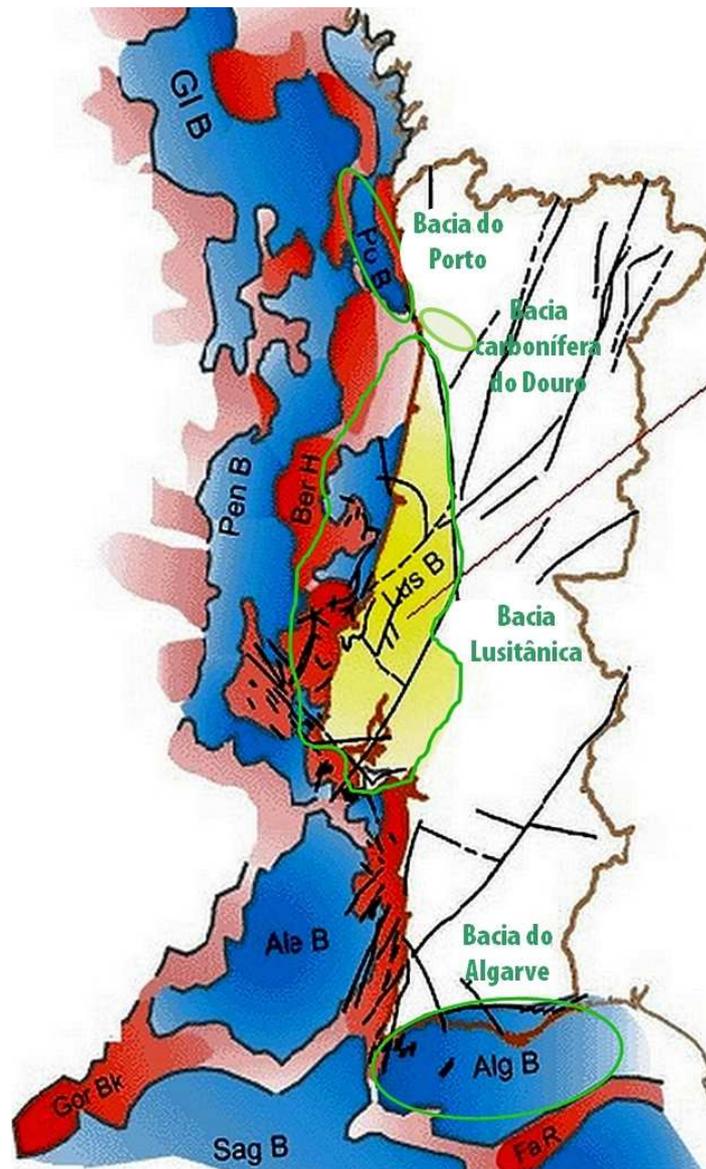


Figura 25. – Bacias sedimentares de Portugal.

Imagem modificada da original constante no artigo “Geologia do Petróleo de Portugal” disponível em ENMC – Entidade Nacional Para o Mercado de Combustíveis ([www.enmc.pt/pt-PT/atividades/pesquisa-e-exploracao-de-recursos-petroliferos/estudos-e-artigos/geologia-do-petroleo-de-portugal](http://www.enmc.pt/pt-PT/atividades/pesquisa-e-exploracao-de-recursos-petroliferos/estudos-e-artigos/geologia-do-petroleo-de-portugal)) e consultado em agosto de 2015.

A Bacia Lusitânica situa-se na margem ocidental do país estendendo-se pela plataforma continental no oceano Atlântico com orientação N-S (Rasmussen et al. 1998). Cerca de 1/3 da área da bacia encontra-se imersa no oceano Atlântico. É a bacia mais extensa desenvolvendo-se ao longo de aproximadamente 225 km de comprimento por cerca de 70 km de largura, totalizando uma área superior a 22000 km<sup>2</sup>. Na zona continental, a Bacia Lusitânica situa-se aproximadamente entre Espinho e Setúbal e encontra-se limitada a este pelo sistema de falhas Porto – Coimbra – Tomar e, a oeste, por relevos estruturais como o *horst* da Berlenga (Guerner Dias 2005; Kullberg et al. 2006).

A Bacia Lusitânica esteve sujeita a diversos eventos geológicos, destacando-se a fragmentação da Pangeia e a abertura do Atlântico Norte (Laurásia) e foi sendo formada e transformada ao longo das eras mesozóica e cenozóica estimando-se a sua idade em cerca de 135 Ma (Kullberg 2000; Pena dos Reis et al. 2010). Ao longo dos vários processos geológicos acumulou-se uma grande espessura de sedimentos, de origem marinha e, em parte, continental, que atingem em média cerca de 5 km. A espessura dos sedimentos da bacia diminui para este, no sentido do Maciço Hespérico, sendo mais profunda para oeste na zona *off-shore*. As formações rochosas da era mesozóica têm idade essencialmente jurássica e cretácica e os depósitos mais antigos são de idade triássica. A Bacia Lusitânica encontra-se bastante bem documentada por diversos autores e existem registos de cerca de 25 sondagens profundas (> 2500 m) realizadas nos últimos 40 anos.

Com base nas variações de fácies e de espessura das unidades litostratigráficas do Jurássico Inferior que afloram à superfície em diversas zonas da bacia, efetuou-se uma divisão da Bacia Lusitânica em três setores representados na Figura 26:

- O setor norte (ou setentrional) está compreendido entre as falhas de Aveiro e da Nazaré e caracteriza-se por grande espessura de sedimentos depositados entre o Jurássico Inferior e o Cretácico Superior.
- O setor central está delimitado a norte pela falha da Nazaré e a sul pelas falhas de Torres Vedras – Montejunto – Arrife.

- O setor sul (ou meridional) é limitado a norte pelas falhas de Torres Vedras – Montejuento – Arrife e, na área emersa da bacia, coincide com a zona geográfica da península de Setúbal.

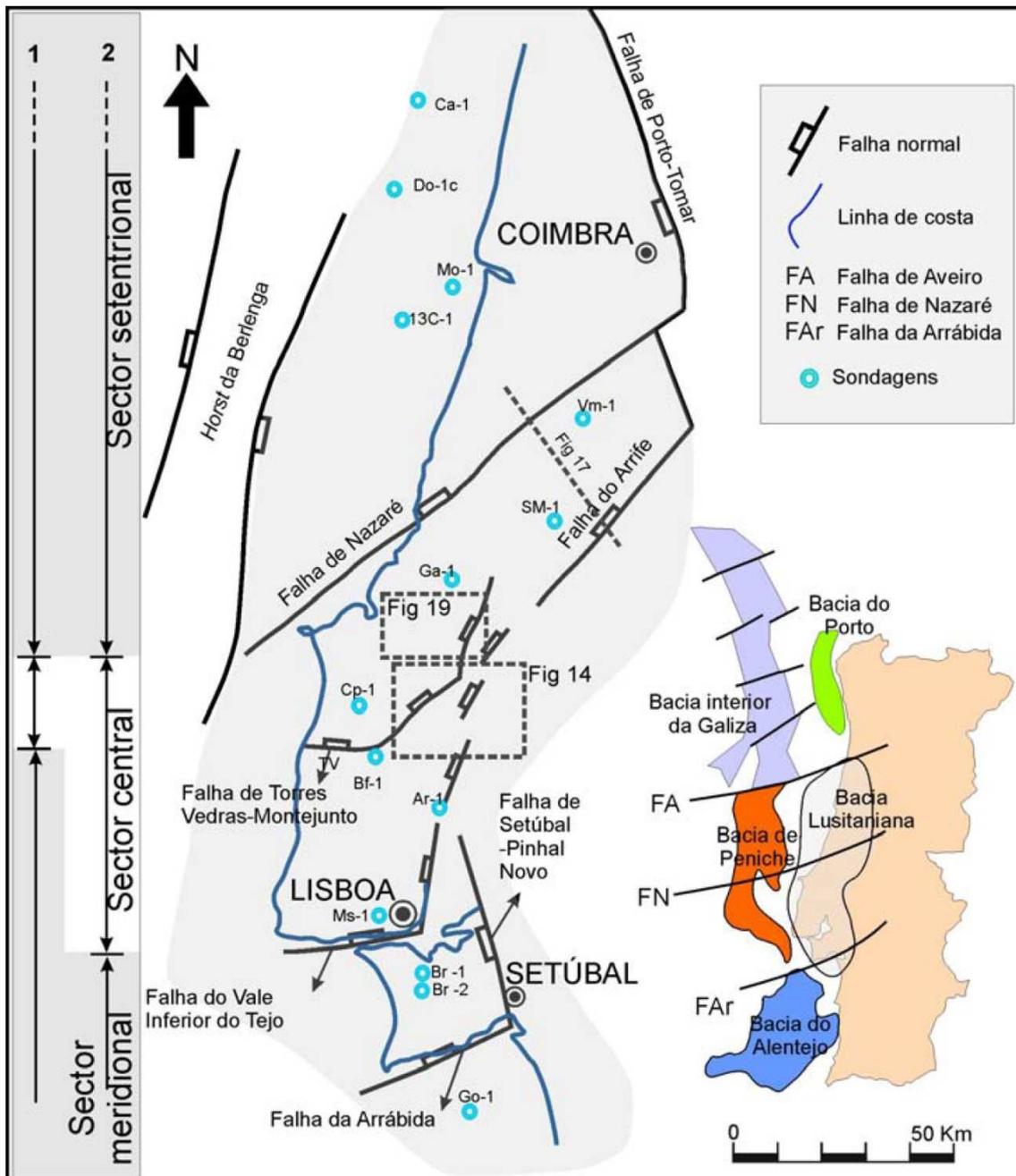


Figura 26. – Setores da Bacia Lusitânica com detalhe de sondagens efetuadas na zona central e sul da bacia

Imagem reproduzida de (Kullberg et al. 2006).

As bacias do Porto e do Algarve também tiveram origem na abertura do Atlântico e da Pangeia e evolução meso-cenozóica.

A Bacia do Porto situa-se totalmente *off-shore* na plataforma continental em águas pouco profundas (inferiores a 200 m profundidade), ao largo da costa a norte da cidade do Porto, confinando com a parte norte da Bacia Lusitânica, e estendendo-se até à Galiza (Kullberg et al. 2013). A Bacia do Porto tem uma área de cerca de 4000 km<sup>2</sup> alongando-se cerca de 100 km segundo a direcção NNW-SSE e com aproximadamente 30 km de largura (Casacão 2015). A sua estratigrafia apresenta evolução muito semelhante à da Bacia Lusitânica, sua contemporânea no processo de formação e evolutivo (Cardoso et al. 2012; Carneiro et al. 2011). Na Figura 27 ilustra-se o paralelismo das sequências estratigráficas entre a Bacia Lusitânica e a Bacia do Porto embora a profundidade e a espessura das formações possa ser distinta.

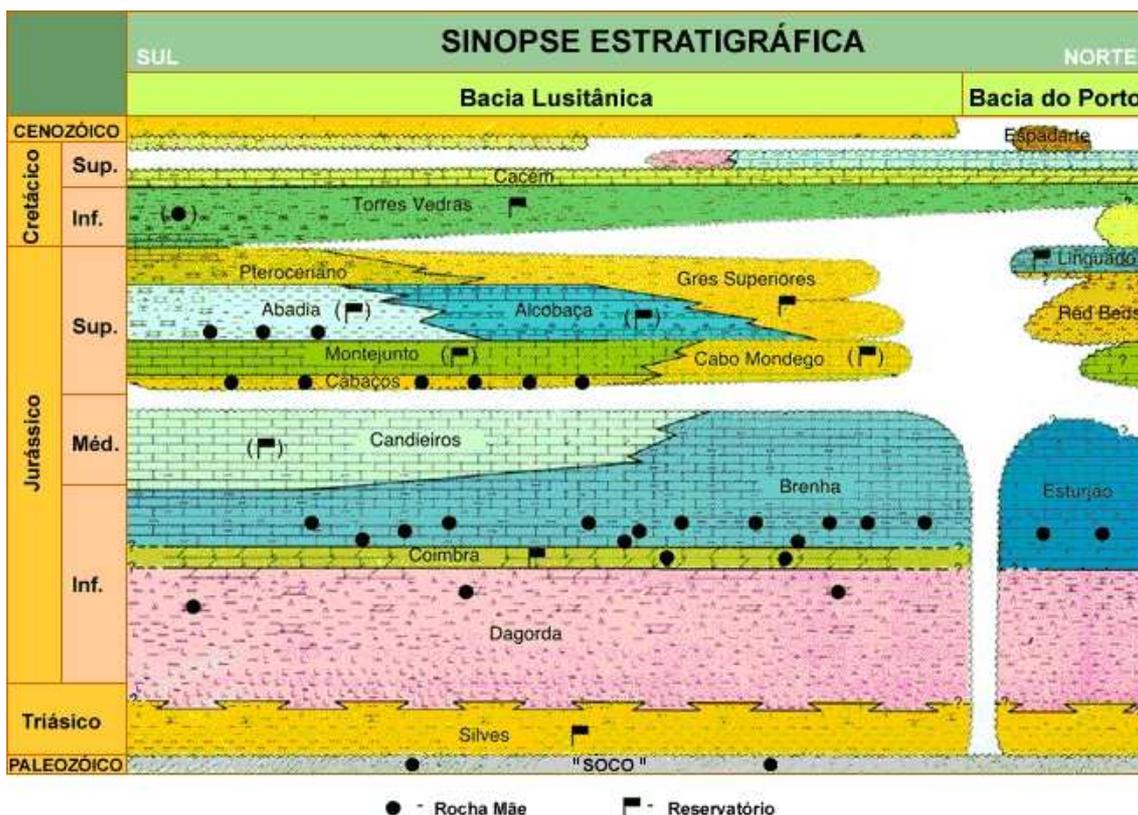


Figura 27. – Comparação do registo estratigráfico (resumido) das bacias Lusitânica e do Porto. Imagem reproduzida do sítio de internet da “DPEP – Divisão para a Pesquisa e Exploração de Petróleo” (DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia 2013).

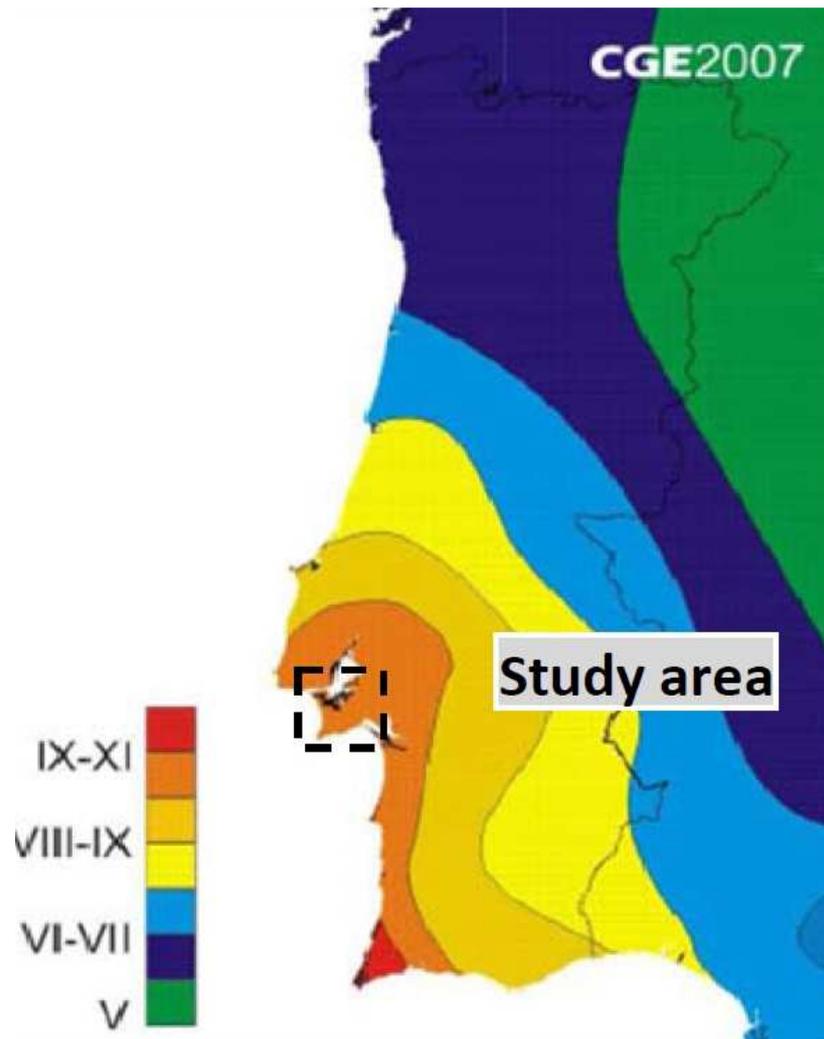
A Bacia do Algarve corresponde à área compreendida entre o Cabo de São Vicente e o rio Guadiana mas estende-se paralelamente à linha de costa por uma área de cerca de

---

8500 km<sup>2</sup>, penetrando também por território espanhol. Na região portuguesa (Algarve) as zonas emersas variam entre os 3 km e 25 km de extensão (Martinez et al. 2013; Terrinha et al. 2013). As formações predominantes são de natureza calcárea ou dolomítica de origens diversas mas também areias, arenitos, arenitos carbonatados e calcoarenitos. A Bacia do Algarve tem sido alvo de várias campanhas de prospeção de hidrocarbonetos, desde a década de 70 (séc. XX), na zona imersa da bacia atingindo profundidades de cerca de 3500m sob o mar. A Bacia do Algarve posiciona-se em zonas de contacto entre as placas litosféricas de África e da Eurásia e, em consequência, é uma zona de eventos sísmicos, vulcânicos e ainda de outros mecanismos tectónicos que se encontram ainda ativos e cujo risco não pode ser considerado insignificante (Terrinha et al. 2013).

Um dos critérios mais importantes no processo de seleção de locais adequados para o armazenamento geológico é a exclusão de áreas com atividade sísmica não negligenciável. Tipicamente estas regiões caracterizam-se pela ocorrência de eventos sísmicos de magnitude significativa (superiores a 8 na escala modificada de Mercalli) e pela existência de falhas e descontinuidades com instabilidade tectónica. Estas características constituem fatores de risco elevado para a contenção do CO<sub>2</sub> injetado ou seja, para segurança do armazenamento, principalmente a longo termo.

De acordo com o mapa de intensidade sísmica representado na Figura 28, os registos instrumentais de eventos sísmicos em Portugal continental demonstram alguma heterogeneidade de ocorrência varrendo quase todo o território para sismos de pequena magnitude ( $\leq 5$ ). Contudo, os dados históricos revelam que os eventos de maior magnitude (sobretudo superior a 8 na escala modificada de Mercalli) tiveram epicentros na zona sul do Algarve e especificamente a sudoeste do Cabo de São Vicente (Pereira et al. 2014). Outros eventos sísmicos importantes de que há registo tiveram epicentro na região de Setúbal (Machado et al. 2011).



**Figura 28.** – Mapa de risco sísmico em Portugal continental com indicação da escala de Mercalli modificada para a probabilidade de 5 % de ocorrência em 975 anos (Machado et al. 2011)

Assim, de acordo com análise de risco sísmico do país, a Bacia do Algarve e a zona sul da Bacia Lusitânica, em particular a península de Setúbal, ficam excluídas das etapas seguintes do processo de seleção de locais de acordo com a metodologia da Figura 23.

Por outro lado, ainda que as falhas presentes em determinada região possam não se encontrar tectonicamente ativas, se o seu posicionamento e orientação contribuir para a heterogeneidade da formação reservatório, compartimentando-a em secções, é necessário proceder a uma análise cuidada sobre a possibilidade de existência de caminhos de acesso à migração do CO<sub>2</sub> por via dessas falhas. Este processo de análise decorre na fase de avaliação das características geológicas de um local pré-identificado.

Na zona sul da Bacia Lusitânica, na sub-bacia do Tejo-Sado (de idade cenozóica) situam-se importantes aquíferos de água potável. Os aquíferos de água potável são recursos geológicos preciosos e prioritários na utilização do subsolo face às atividades de armazenamento geológico fator que, a par da existência de risco sísmico não negligenciável nesta zona, descartam a região como de interesse potencial para estudo da viabilidade de sequestração geológica de CO<sub>2</sub> (Carneiro et al. 2011; Machado et al. 2011).

Perante estas condicionantes, a zona inicialmente definida pela compatibilização da proximidade entre fontes emissoras e locais de sequestração: a faixa litoral entre Porto e Setúbal, correspondente grosso modo à área geográfica da Bacia Lusitânica, fica reduzida até à falha de Torres Vedras – Montejunto, suprimindo-se todo o setor sul da Bacia Lusitânica.

A Bacia Carbonífera do Douro situa-se a sudeste do Porto, estendendo-se desde Ermesinde até Castro Daire por uma extensão de cerca de 90 km em faixa estreita (cerca de 100 m) com orientação NW a SE. As camadas de carvão têm idade Carbonífero mas variável com a sua localização na bacia, datando de Pensilvaniano Inferior a Pensilvaniano Médio (Lemos de Sousa et al. 2010). A Bacia Carbonífera do Douro inclui diversas minas que foram intensivamente exploradas nos sec. XIX e XX, das quais São Pedro da Cova e Pejão foram as principais (Sousa 2006). Atualmente, todas as explorações mineiras encontram-se ao abandono e a última mina, Germunde, foi encerrada em 1994. Para além das dificuldades de rentabilização da exploração mineira devido à orientação e estrutura das camadas de carvão, a principal razão para o encerramento das minas do Douro foi a falta de qualidade do carvão para a queima, por conter teores muito elevados de enxofre. Estima-se que ainda existam no local pelo menos 10 milhões de toneladas de antracite (Lemos de Sousa et al. 2010; Pinto de Jesus 2001). Em estudos preliminares, realizados por Lemos de Sousa e colaboradores (Lemos de Sousa 2008) através da realização de isotérmicas de adsorção de CO<sub>2</sub> com amostras destes carvões, concluiu-se que por cada tonelada de carvão é possível armazenar entre 60 a 87 toneladas de CO<sub>2</sub>. Assim, o potencial de armazenamento da Bacia Carbonífera do Douro está estimado em pelo menos cerca de 60×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>,

ou seja, é um local de capacidade de sequestração geológica mediana segundo os critérios definidos pelo projeto COMET (Martinez et al. 2013).

A evolução tectónica da Bacia Carbonífera do Douro é bastante complexa e, como consequência, encontra-se bastante fraturada e dobrada por diversos eventos tectónicos (Cunha et al. 2012). Os maciços de carvão apresentam-se com orientação quase vertical (ângulos de 18° a 25°) e bastante compartimentados por falhas, sistemas de diaclases, juntas de estratificação e planos de xistosidade. As camadas de carvão têm possanças de cerca de 2 m (Sousa 2006). Apesar destas características pouco favoráveis, foi elaborado um projeto piloto com um plano para injeção de CO<sub>2</sub> através de um furo no maciço de Germunde (Sousa 2006).

Embora a Bacia Carbonífera do Douro esteja próxima de importantes fontes estacionárias, nomeadamente da central termoelétrica a gás natural de ciclo combinado da Tapada do Outeiro, da refinaria de Matosinhos e ainda, dentro limite da área geográfica de 100 km, da unidade de produção de pasta e de papel de Viana do Castelo (relembra-se a Figura 17), a captação das emissões de CO<sub>2</sub> destas fontes estacionárias não foi considerada prioritária numa fase inicial de aplicação das tecnologias CCUS em Portugal pelos motivos apresentados em “15. Caracterização das fontes emissoras de GEE dos setores industriais nacionais identificados com potencial de captação de CO<sub>2</sub>”.

No entanto, se a central termoelétrica da Tapada do Outeiro passar a funcionar regularmente em regime ordinário, ou seja, a operar em carga normal (o que não tem acontecido nos últimos dois anos), então o volume anual total de emissões destas três fontes estacionárias ultrapassará  $3,3 \times 10^6$  ton CO<sub>2</sub> /ano. Considerando a estimativa de armazenamento de CO<sub>2</sub> da Bacia Carbonífera do Douro, calculada em cerca de 60 ton CO<sub>2</sub>, será admissível um período de operação de uma instalação de injeção de CO<sub>2</sub> por cerca de 18 anos até se esgotar a capacidade de armazenamento nestas formações carboníferas. Este valor estimado em 18 anos encontra-se no limiar inferior do período de operação expectável (20 a 40 anos) para uma instalação de injeção de CO<sub>2</sub>, admitido como necessário para garantir a rentabilização dos custos de investimento efetuados na instalação de armazenamento geológico.

---

Tomando ainda em consideração que várias das formações que constituem a Bacia Carbonífera do Douro foram alvo de exploração mineira e que, por isso mesmo, se encontram escavadas por túneis e galerias e, ainda, inundadas por águas subterrâneas e de superfície, a viabilidade económica de utilização destas formações para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub> carece de estudos técnicos adicionais que sejam suportados pela aquisição de dados reais sobre as condições atuais das camadas de carvão remanescentes na Bacia Carbonífera do Douro.

No contexto da compatibilização de fontes emissoras com potenciais locais de armazenamento geológico, nesta fase de estudo, enquanto o volume de CO<sub>2</sub> passível de captação na região norte não o justifique, as duas bacias na região do Porto (Carbonífera do Douro e do Porto) permanecem como “reserva” e não prosseguem para as etapas seguintes de seleção de locais para a sequestração geológica.

Na região sul do país (Algarve) as possibilidades de realizar um projeto de CCUS são limitadas por duas razões fundamentais já mencionadas em “15. Caracterização das fontes emissoras de GEE dos setores industriais nacionais identificados com potencial de captação de CO<sub>2</sub>”:

- As fontes emissoras estacionárias são difusas, de pequena dimensão e de origem variada tornando a captação muito dispendiosa;
- Ainda que se viabilizasse economicamente a captação de CO<sub>2</sub> das fontes emissoras identificadas com potencial de captação, o volume de emissões de CO<sub>2</sub> captadas resultante teria dimensão reduzida o que afetaria os custos de investimento nas infraestruturas de transporte e instalações de sequestração geológica.

No entanto, a razão mais importante é de natureza geológica e resulta do risco sísmico na região do Algarve não ser negligenciável.

Para prosseguir o trabalho de identificação e de caracterização de locais adequados à sequestração geológica, são necessários dados geofísicos e geológicos relativos aos setores norte e central da Bacia Lusitânica. Com estes meios e reunindo também informação sobre a litologia dos terrenos da bacia a profundidade adequada, é

---

possível pré-seleccionar um conjunto restrito de formações com potencial para o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> e avançar para a etapa a pesquisa de pesquisa de informação *in situ*.

## 22. Formações geológicas com potencial de reservatório

Atualmente, várias equipas de investigação nacionais trabalham na pesquisa de locais adequados à sequestração geológica de CO<sub>2</sub> na Bacia Lusitânica (Carneiro et al. 2011; Ioakimidis et al. 2011; Machado et al. 2007; Machado et al. 2011; Martinez et al. 2013; Pereira et al. 2014; Seixas et al. 2015). A maior parte destes estudos baseia-se na informação disponível que resultou das campanhas de prospeção de petróleo e de gás natural e, por isso, encontram-se limitados pelos dados das sondagens existentes, algumas com várias dezenas de anos e com alcance reduzido por serem pouco profundas. Todos os estudos publicados visam os aquíferos salinos como reservatórios de CO<sub>2</sub>. A localização geográfica dos aquíferos salinos no território Português é bem conhecida e, na maioria das situações, a sua caracterização geológica também, todavia, resultando de informação, por vezes já antiga, dos dados das campanhas de prospeção de hidrocarbonetos.

Trabalhos publicados pelo LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia (Carneiro et al. 2011), pelo Programa MIT – Portugal (Ioakimidis et al. 2011) e ainda pelo projeto COMET (Cardoso et al. 2012) localizaram aquíferos salinos situados em zonas *off-shore* promissoras para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub>. Segundo estes trabalhos, em território continental não existem aquíferos salinos que reúnam as características necessárias para a sequestração geológica, quer por razões de segurança do armazenamento devido ao risco sísmico, quer pela competição do espaço subterrâneo com aquíferos de água potável, ou ainda, simplesmente devido à falta de capacidade de armazenamento das formações identificadas. Em relação aos locais potencialmente interessantes localizados *off-shore* são indicadas formações na Bacia sedimentar do Porto (Cardoso et al. 2012; Carneiro et al. 2011). Em território continental, a equipa de trabalho do LNEG identificou formações na Bacia Lusitânica: no setor norte entre as zonas de Aveiro e da Nazaré, e no setor sul, na zona de Sines (Carneiro et al. 2011). Também na zona sul da Bacia Lusitânica, na região do Barreiro, foram identificadas formações geológicas de idade mesozóica (Cretácico Inferior)

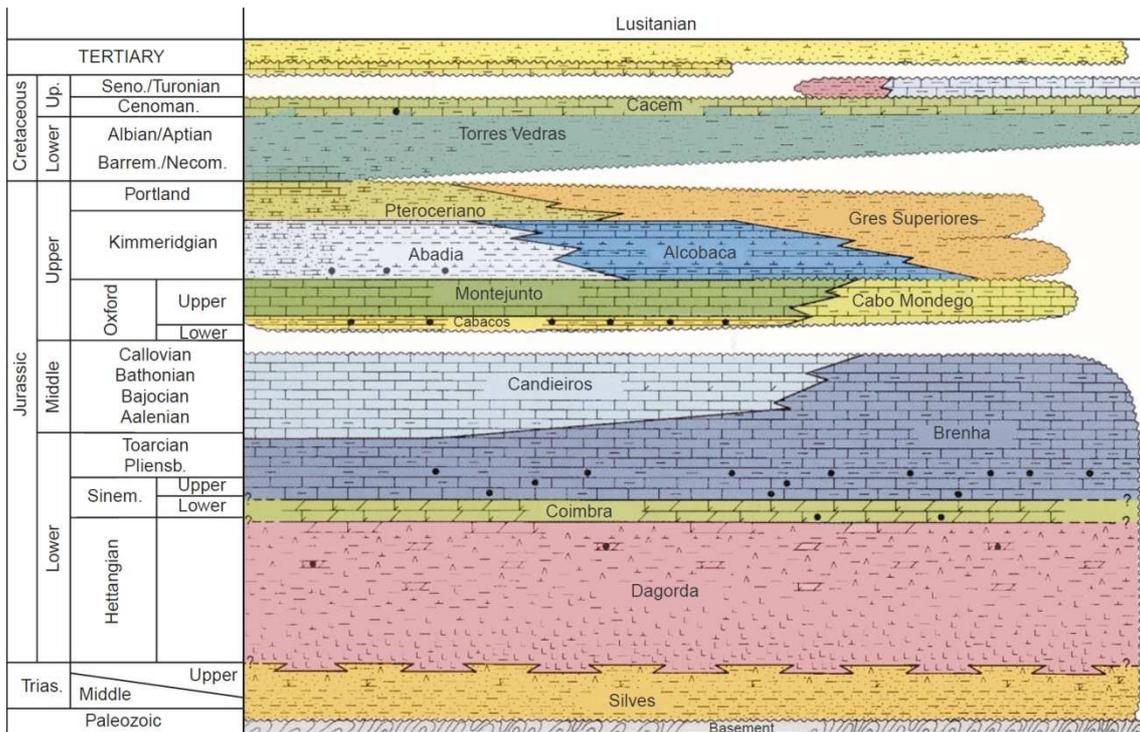
constituídas por depósitos siliciclásticos (arenitos e conglomerados) com argilas, lutitos arenosos, margas e dolomitos situados entre os 1150 e os 1300 m de profundidade, com espessura de sedimentos variável de 100 a 200 m e com uma capacidade de armazenamento estimada em  $42 \times 10^6$  toneladas de  $\text{CO}_2$  (Machado et al. 2011). Adicionalmente, a investigação realizada pelo Programa MIT – Portugal / IST, conduziu à identificação nas zonas de Alcobaça - Arruda dos Vinhos e de Pombal – Ourém, de aquíferos salinos cuja capacidade de armazenamento foi estimada em cerca de  $352 \times 10^6$  toneladas de  $\text{CO}_2$  (Ioakimidis et al. 2011).

### 22.1. Aquíferos salinos profundos

O primeiro estudo efetuado em Portugal sobre aquíferos salinos profundos com potencial de armazenamento geológico de  $\text{CO}_2$  foi publicado em 2007 pelo LNEG (Machado et al. 2007) tendo-se identificado dois pares reservatório – rocha selante na Bacia Lusitânica:

- Grupo de **Silves** (reservatório) - Formação de **Dagorda** (rocha de cobertura);
- Grupo de **Torres Vedras** e Grupo de **Cascais** (reservatórios) - Formação de **Cacém** (rocha de cobertura).

Estas formações ocorrem, quer na Bacia Lusitânica, quer na Bacia do Porto e a sua idade e posicionamento estratigráfico estão representadas na Figura 27 e também na Figura 29.



**Figura 29. – Seção estratigráfica da Bacia Lusitânica**  
 Imagem reproduzida do trabalho de Rasmussen (Rasmussen et al. 1998).

Os diversos estudos consultados e referidos neste trabalho basearam-se em amostras de afloramentos mas também em alguns testemunhos de sondagens de profundidade já existentes. Algumas dessas sondagens encontram-se assinaladas na Figura 26 e outras ainda estão marcadas no mapa da Figura 30, reproduzido do trabalho de Guerner Dias (Guerner Dias 2005).



Figura 30. – Localização de algumas das sondagens de perfuração efetuadas na Bacia Lusitânica. Imagem reproduzida do trabalho de Guerner Dias (Guerner Dias 2005).

Na zona central da Bacia Lusitânica o escoamento hidrogeológico regional está condicionado pela existência de domos de evaporitos (principalmente de halite e de

anidrite) resultantes de movimentações halocinéticas por fenómenos de diapirismo envolvendo estruturas da Formação de Dagorda representada nas Figura 29. Através destes movimentos halocinéticos ascensionais, tipicamente alinhados com as falhas tectónicas, nomeadamente a falha da Nazaré, os evaporitos encontraram caminho de acesso até à superfície. Os domos salinos são impermeáveis a fluidos (tanto gases como soluções aquosas) constituindo uma barreira ao escoamento hidrogeológico das águas subterrâneas. Por vezes, quando encontram um domo salino, o único percurso possível para estas águas subterrâneas é o movimento ascensional, até encontrarem um reservatório com capacidade para o seu armazenamento ou, então, até atingirem a superfície. Por esta razão, na zona central da Bacia Lusitânica conhecem-se diversas fontes hidrotermais e salinas associadas aos diapiros de Caldas da Rainha e de São Pedro de Muel.

### ***22.1.1. Grupo de Silves (reservatório) - Formação de Dagorda (rocha de cobertura)***

O Grupo de Silves ou ainda Grupo de “Grés de Silves”, de idade Triássico Superior, situa-se na base da Bacia Lusitânica, sobrepondo-se imediatamente sobre o soco paleozóico e, pensa-se ser contemporâneo com o início da formação da Bacia Lusitânica (Kullberg 2000). Por esta razão, os arenitos vermelhos do Grupo de Silves ocorrem em diversas zonas da Bacia Lusitânica e também a sul, na Bacia do Algarve onde foi inicialmente identificado, adquirindo o nome da localidade de Silves.

O Grupo de Silves é uma unidade geológica constituída por sedimentos detríticos: conglomerados, arcoses, arenitos e pelitos com porosidade elevada média de cerca de 23 % (verificada em afloramentos) e que oscila entre 15 % e 25 % (Cardoso et al. 2012; Uphoff 2005). Na zona central da Bacia Lusitânica as fácies deste grupo são detritos grosseiros mas variáveis e, em Coimbra, por exemplo; é possível identificar quatro sub-unidades: Formação de Conraria (na base), Formação de Penela, Formação de Castelo-Viegas e Formação de Pereiros, no topo, (Kullberg et al. 2013; Soares et al. 2012). O registo da sondagem de São Mamede (SM-1), datada de 1958, descreve a litologia do

Grupo de Silves como “Arenito fino a grosseiro, ligeiramente margoso, ferruginoso, vermelho, por vezes micáceo, com intercalações de margas vermelhas, arenosas ligeiramente micáceas” (Uphoff 2005). Na Bacia Lusitânica a espessura desta unidade é bastante variável, sendo cerca de 450m na zona de Coimbra, diminuindo até à zona de Tomar, e de cerca de 80 m a 120 m em Santiago do Cacém, já na zona sul da Bacia (Machado et al. 2007). O relatório de poço da sondagem Faneca – 1 (Fa-1) indica níveis de porosidade de cerca de 16 % mas com permeabilidade muito baixa devido à presença de argilitos de grão fino (Uphoff 2005).

A unidade de Grés de Silves tem como rocha de cobertura os evaporitos e as margas da Formação de Dagorda. A Formação de Dagorda é composta por estratos de halite, anidrite, carbonatos, argilitos, siltitos e *shale* e apresenta porosidade muito baixa: inferior a 5 %. Sobretudo na base e no topo da Formação de Dagorda, há alternância entre camadas de dolomite e de anidrite com ocorrências massivas de halite que formam diapiros. Dados sísmicos e de sondagens de perfuração indicam a existência da Formação de Dagorda em toda a extensão da Bacia Lusitânica mas com grande variação de espessura, desde os 138 m na sondagem São Mamede – 1 (SM-1) e atingindo cerca de 2300 m na sondagem Aljubarrota – 2 (Uphoff 2005).

O Grupo de Silves e a Formação de Dagorda exibem grande variabilidade nas suas propriedades químicas e geométricas ao longo da Bacia Lusitânica.

A unidade de Grés de Silves situa-se a profundidades elevadas, sempre superiores a 2400 m e tipicamente a cerca de 3200 m, afundando até aos 4600 m segundo informações obtidas por sondagens da empresa Mohave (Uphoff 2005). Estas profundidades têm valores substancialmente maiores do que o admitido como favorável nos critérios de seleção listados em “19.2. Critérios de seleção de formações geológicas para armazenamento de CO<sub>2</sub>” (ver Quadro 27). No âmbito do projeto COMET, determinaram-se as permeabilidades desta formação para profundidades entre 44 m e 275 m, com resultados muito variáveis entre 67 mD e 783 mD. No entanto, no relatório de poço da sondagem de São Mamede, a 3198 m de profundidade, a Formação Grés de Silves é referida como “sem porosidade” (Cavaco 2013).

Apesar destes constrangimentos, os estudos conduzidos pelo projeto KTEJO, já mencionado, concluíram que a Formação de Grés de Silves é a única formação geológica da Bacia Lusitânica que pode ser considerada como um reservatório potencial para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, sendo, contudo, admitido que esta formação se encontra a profundidades inferiores a 3500 m apenas em quatro zonas: São Mamede, Alcobaça, Alvorninha e São Pedro de Moel (Pereira et al. 2014). Ainda segundo os autores deste estudo, a área de São Mamede é a mais promissora da Bacia Lusitânica, sendo necessário prosseguir para testes hidráulicos *in situ* com vista à determinação da injetividade de CO<sub>2</sub> na formação e da permeabilidade da formação a profundidades entre 2000 m e 3500 m.

De referir ainda que Cardoso e colaboradores estimaram a dimensão da Formação de Silves, na Bacia do Porto, onde se encontra a profundidades favoráveis à sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, concretamente entre 800 m e 2500 m, correspondendo a uma área aproximada de 873 km<sup>2</sup> e a um volume poroso respetivo entre 87,3 km<sup>3</sup> e 378 km<sup>3</sup> (Cardoso et al. 2012).

### **22.1.2. Grupo de Torres Vedras (reservatório) - Formação de Cacém (rocha de cobertura)**

Os Grupos de Torres Vedras e de Cascais incorporam todos os sedimentos da Bacia Lusitânica depositados durante o Cretácico Inferior no intervalo de tempo Berriasiano – Albiano (Kullberg 2000). Os Grupos de Torres Vedras e de Cascais ocorrem regularmente em toda a extensão da Bacia do Porto e também da Bacia Lusitânica, nesta última com espessuras menores entre 200 m e 400 m. Na zona norte da Bacia Lusitânica, aproximadamente entre Nazaré e Alenquer, o Grupo de Torres Vedras é constituído, fundamentalmente por sedimentos siliciclásticos arenosos mas distingue-se em oito formações. Na zona sul da Bacia Lusitânica, o equivalente Grupo de Cascais, situado entre Alenquer e a Arrábida, compõe-se de sedimentos detríticos e carbonatados, individualizando-se em onze formações (Kullberg et al. 2013).

A Formação de Torres Vedras é fundamentalmente constituída por sedimentos de origem fluvial que originaram conglomerados e arenitos pouco consolidados e, por isso apresenta porosidade elevada, tipicamente entre 20 % e 40 % (Cardoso et al. 2012; Casação 2015).

Imediatamente sobreposta aos Grupos de Torres Vedras /Cascais encontra-se a Formação de Cacém constituída por calcários marinhos intercalados com argilitos e margas de idade Cenomaniano-Turoniano inferior do Cretácico Superior (Rasmussen et al. 1998). A Formação de Cacém tem espessura reduzida - cerca de 100 m -, porosidade tipicamente inferior a 6 % e permeabilidade muito baixa (Casação 2015).

Em território continental, na Bacia Lusitânica, dada a ocorrência superficial das dos Grupos de Torres Vedras /Cascais, que se encontram em posições estratigráficas superiores e inferiores às formações de aquíferos salinos, eles constituem a base de importantes aquíferos de água potável (Almeida et al. 2000; Pereira et al. 2014).

No âmbito do projeto COMET e com base em furos com profundidades entre 32,5 m e 244 m foi determinada a permeabilidade dos Grupos de Torres Vedras /Cascais tendo-se obtido valores muito díspares, variando entre 129 e 19570 mD. Todavia, não foi possível verificar a existência de correlação entre a profundidade e a permeabilidade para os Grupos de Torres Vedras /Cascais (Cavaco 2013).

Através dos diversos relatórios de sondagens existentes e de acordo com a informação contida no relatório do Gabinete para a Pesquisa e Exploração de Petróleo sobre a avaliação geoquímica da Bacia Lusitânica e da Bacia do Porto (Beicip-Franlab 1996), enquadrado no projeto MILUPOBAS, constata-se que o Grupo de Torres Vedras se situa a profundidades adequadas à sequestração geológica de CO<sub>2</sub> (ou seja entre 800m e 2000 m) na Península de Setúbal (*on-shore*) e em regiões *off-shore* da zona central da Bacia Lusitânica ou, então na Bacia do Porto.

Na Bacia do Porto, o Grupo de Torres Vedras apresenta espessura considerável variando entre cerca de 400 m no poço 5A – 1 até mais de 1900 m no poço Touro-1Z. Os relatórios de poço indicam ainda que as formações do topo do Grupo de Torres Vedras se encontram totalmente saturadas em água (salinidade não conhecida). Os perfis obtidos pelas linhas sísmicas da Bacia do Porto indicam que, sobre a Formação de Cacém, se posiciona uma sequência de quatro formações, alternando arenitos

(formações de Gândara e Dourada) com calcários (Formação de Carapau) e dolomites (Formação de Espadarte).

No Quadro 32 identificam-se os poços em que o Grupo de Torres Vedras ocorre a profundidades adequadas à sequestração geológica de CO<sub>2</sub>. Os dados baseiam-se em informação obtida pelas sondagens projeto MILUPOBAS (Beicip-Franlab 1996).

**Quadro 32. – Identificação dos poços onde o Grupo de Torres Vedras ocorre a profundidades adequadas (Beicip-Franlab 1996)**

Perfuração /Sondagem	Localização aproximada	Profundidade
Lula – 1 ( <i>off-shore</i> )	Bacia do Porto Ao largo de Viana do Castelo	1172 a 2604 m
5A – 1 ( <i>off-shore</i> )	Bacia do Porto Ao largo da cidade do Porto	1000 a 1182 m
Dourada 1C ( <i>off-shore</i> )	Bacia Lusitânica - centro A norte da Figueira da Foz	887 a 1243 m
16A – 1 ( <i>off-shore</i> )	Bacia Lusitânica - centro São Pedro de Moel	1000 a 1472 m
Barreiro – 1 ( <i>on-shore</i> )	Bacia Lusitânica - sul Península de Setúbal	1166 a 1312 m
Barreiro – 4 ( <i>on-shore</i> )	Bacia Lusitânica - sul Península de Setúbal	1214 a 1432 m

No Quadro 33 resumem-se as características dos grupos de aquíferos salinos nacionais estudados por diversos autores na perspetiva da sequestração geológica de CO<sub>2</sub>.

**Quadro 33. - Aquíferos salinos estudados em território nacional.**

Formação	Características	Localização	Sondagens	Referências
<b>Grés de Silves</b> (reservatório) – Triássico Superior Cobertura <b>Margas de Dagorda</b>	Arenitos argilosos Porosidade: 15 – 25 % Permeabilidade muito baixa Profundidade: 3000m Espessura: 80 a 590 m	Dispersa em todos os setores da Bacia Lusitânica, na Bacia do Porto e na do Algarve	Ca-1 SM-1 Fa – 1 Alj – 1 Alj – 2 Alc - 1	(Carneiro et al. 2011; Kullberg et al. 2006; Kullberg 2000; Machado et al. 2011; Pereira et al. 2014; Uphoff 2005)
<b>Torres Vedras</b> (reservatório) – Cretácico Inferior Cobertura <b>Cacém</b>	Arenitos e conglomerados Porosidade: 20 – 40 % Profundidade <i>off-shore</i> : 887 - 1472m Espessura: 182 a 472 m	<i>Off-shore</i> : • Bacia do Porto • Setor central da Bacia Lusitânica	5A – 1 (Porto) 16A - 1 Do - 1C (Lusitânica)	(Beicip-Franlab 1996; Cardoso et al. 2012; Cavaco 2013; Kullberg 2000; Pereira et al. 2014; Susano 2015)

---

Outra formação com características geológicas e propriedades físicas adequadas à função de reservatório para o CO<sub>2</sub> é a Formação da Lourinhã de idade Kimeridgiano Sup. – Titoniano (Jurássico Sup.) que atinge espessuras de cerca de 1000 m na região do Bombarral. É uma formação de arenitos intercalados por margas que se depositaram em ambientes marinhos e lacustres. A Formação da Lourinhã encontra-se coberta pelas argilas da Formação de Serreira, de natureza pouco permeável. Contudo, a Formação da Lourinhã é extremamente rica em fósseis de vertebrados, incluindo ovos com embriões, sendo que alguns destes fósseis são exemplares muito raros (Kullberg et al. 2013; Kullberg et al. 2006). De igual modo, a Formação de Alcobaça, com características geológicas favoráveis à função de reservatório para o CO<sub>2</sub>, constitui também uma das mais importantes jazidas de mamíferos de idade Jurássica. Recordando a metodologia de seleção de locais adequados à sequestração geológica de CO<sub>2</sub> do diagrama da Figura 23, verifica-se que, apesar destas características favoráveis, a necessidade de preservação do património paleontológico não permite a utilização da Formação da Lourinhã nem da Formação de Alcobaça para outros fins.

## 22.2. Formações geológicas com matéria orgânica

De acordo com o exposto em “19.1. Mecanismos de sequestração geológica de CO<sub>2</sub>”, um dos mecanismos de sequestração geológica geoquímica mais importante é a adsorção química de CO<sub>2</sub> na matéria orgânica, principalmente cerogéneo, existente nas estruturas rochosas. Especificamente, constata-se que mais de 95 % do CO<sub>2</sub> armazenado em camadas de carvão fica quimicamente adsorvido no cerogéneo ocupando espaços onde existia metano ou água. O mecanismo de sequestração geológica por adsorção química no cerogéneo tem também um papel muito importante nos *shales*, conforme referido anteriormente em “19.5. Armazenamento de CO<sub>2</sub> em *shales*”. Para além da quantidade de CO<sub>2</sub> capaz de ser adsorvida num *shale* ser cerca de cinco vezes superior à quantidade de metano aí armazenado, existe uma relação de proporcionalidade direta entre a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> e o teor em matéria orgânica num *shale*.

Adicionalmente, a injeção de CO<sub>2</sub> em formações geológicas com a expectativa de, eventualmente, recuperar algum petróleo e gás aí existente, é bem mais apelativa do que de ter de tratar as águas de formação de aquíferos salinos e que, com elevada probabilidade, serão naturalmente expelidas em resultado da injeção de CO<sub>2</sub> nesses aquíferos salinos.

Em face da dificuldade de encontrar outro tipo de reservatórios adequados ao armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> resultante, quer das limitações das minas de carvão existentes em Portugal, por serem de dimensão reduzida e se encontrarem há vários anos ao abandono, quer pela ausência de formações de aquíferos salinos a profundidades adequadas em localizações geográficas favoráveis à compatibilização das fontes emissoras de CO<sub>2</sub>; coloca-se a hipótese de armazenamento em formações rochosas que contenham teores de matéria orgânica significativos.

Tendo em perspetiva as três funções primordiais que um reservatório geológico deve cumprir – capacidade de armazenamento, injetividade e retenção do CO<sub>2</sub> - e ainda os critérios de seleção indicados no Quadro 27 e no Quadro 28, tomou-se como objetivo procurar formações geológicas que correspondam, em simultâneo, às seguintes condições:

- Situar-se a profundidades compreendidas entre 800 m e 2000 m;
- Possuir teor em matéria orgânica, expresso em COT - Carbono Orgânico Total, considerável, superior a 2 % (equivalente ao critério utilizado para *shales*);
- Demonstrar valores de porosidade superiores a 6 % (critério para *shales*);
- Apresentar permeabilidade compatível com o caudal de injeção necessário, parâmetro que apenas se poderá determinar por ensaios laboratoriais. Recordar-se que se admitem como valores mínimos para o critério de permeabilidade:  $5 \times 10^{-3} D$  para o carvão e de  $25 \times 10^{-9} D$  para *shales*.

Não se tratando de formações carboníferas, a ocorrência de formações geológicas com teores significativos de matéria orgânica está, normalmente, associada a sistemas petrolíferos. Um sistema petrolífero integral é composto por:

- Uma “**rocha-mãe**” que é uma formação rochosa com matéria orgânica em quantidade suficiente para produzir hidrocarbonetos por ação conjunta da pressão e da temperatura ao longo do tempo de subsidência dos sedimentos. A presença de matéria orgânica insolúvel, ou seja, de cerogéneo, é fundamental para a identificação de uma formação rochosa como sendo uma rocha-mãe.
- Uma “**rocha-reservatório**” ou simplesmente reservatório onde se acumulam os hidrocarbonetos gerados pela rocha-mãe. Os fluidos armazenados na rocha-reservatório poderão ter migrado de outra formação ou, então, ter sido gerados na rocha-reservatório que, neste caso, é também rocha-mãe. A rocha-reservatório caracteriza-se por ter porosidade e permeabilidade elevadas para permitir o movimento, transporte e acumulação de hidrocarbonetos.
- Uma **armadilha** ou estrutura geológica que estabelece uma barreira física impedindo a migração dos hidrocarbonetos e garantindo a sua retenção no reservatório. A definição de armadilha inclui a existência de uma rocha de

cobertura sobreposta à rocha-reservatório e também anticlinais e descontinuidades laterais como sejam dobras e falhas (armadilhas estruturais e /ou tectónicas). A rocha de cobertura de um sistema petrolífero é uma formação com permeabilidade reduzida aos hidrocarbonetos.

Os sistemas petrolíferos apresentam a vantagem de, à partida, possuírem naturalmente as características geológicas e os mecanismos de retenção de fluidos que são também necessários para a finalidade de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. Assim, a pesquisa de sistemas de formações geológicas com as características descritas acima envolve a análise dos sistemas petrolíferos existentes em Portugal.

Em Portugal não existem explorações de petróleo nem de gás natural, contudo, ao longo do século XX e ainda recentemente, efetuaram-se vários estudos que incluíram sondagens de perfuração com recolha de amostras e também várias sondagens por métodos geofísicos que demonstraram a existência de sistemas petrolíferos na Bacia Lusitânica (DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia 2013). Os indícios da existência de sistemas petrolíferos na Bacia Lusitânica resultam da ocorrência de acumulações de petróleo em amostras de sondagens de perfuração e também da presença de exsudações e impregnações de betumes em amostras de afloramentos. De forma a investigar a possibilidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> em formações dos sistemas petrolíferos nacionais conhecidos, procedeu-se à revisão bibliográfica de estudos anteriores sobre o potencial petrolífero da Bacia Lusitânica (Baptista 2011; Gonçalves 2014; Guerner Dias 2005; Uphoff 2005; Uphoff et al. 2010; Uphoff et al. 2002; Veiga de Oliveira et al. 2006). De acordo com estes estudos e ainda outros que incidiram apenas em amostras de afloramentos ao longo da costa portuguesa (Duarte et al. 2013a; Duarte et al. 2013b; Duarte et al. 2012; Poças Ribeiro et al. 2013) identificaram-se formações de idade Jurássica Inferior (Sinemuriano-Pliensbachiano e também Oxfordiano) que apresentam indícios de presença de hidrocarbonetos e de betumes sólidos. De entre as formações estudadas destacam-se as que evidenciaram níveis de matéria orgânica razoáveis (Beicip-Franlab 1996) e que se encontram representadas nas anteriores Figura 27 e Figura 29:

- Grupo de Coimbra (Sinemuriano) - Formação Água de Madeiros;
- Grupo de Brenha (Pliensbachiano – Caloviano) - Formação Vale das Fontes;

- Formação de Cabaços (Oxfordiano);
- Formação de Montejunto (Oxfordiano).

Eventualmente existirá também um sistema petrolífero com origem em rochas de idade Paleozóico (Uphoff 2005), no entanto, a profundidade a que se encontram as formações correspondentes a este sistema são demasiado elevadas (em média > 3000 m) para terem aproveitamento na sequestração geológica de CO<sub>2</sub>.

### **22.2.1. Grupo de Coimbra**

O Grupo de Coimbra, de idade Jurássico Inferior (Sinemuriano) assenta sobre a Formação de Dagorda, é constituído por dolomitos, calcários dolomíticos e calcários resultantes da deposição de sedimentos em meio marinho e que apresenta variação de fácies entre os bordos este e oeste da Bacia Lusitânica (Guerner Dias 2005). Segundo sondagens realizadas *off-shore* na Bacia do Porto e na Bacia Lusitânica (perfurações 5A-1; 13C-1; 13E-1; 14A-2; 17C-1) e *on-shore* o grupo de Coimbra apresenta valores médios de espessura de 400 m e de 250 m, respetivamente. A assimetria de fácies é também vertical: na base, com cerca de 70 a 80 m de espessura, situa-se a Formação de Coimbra em que predominam dolomitos, calcários dolomíticos com poucos fósseis e argilitos, e no topo, em camadas mais espessas (superiores a 110m) apresenta-se a Formação de S. Miguel, essencialmente calcário (Kullberg et al. 2013). No topo do Grupo de Coimbra, sobre as Camadas de Coimbra, apenas nas zonas ocidentais da Bacia Lusitânica, pode-se observar a Formação de **Água de Madeiros**, com espessura média de cerca de 120 m. A Formação de Água de Madeiros é um intervalo essencialmente margoso, com fácies dolomíticas e calcárias, mais ou menos bioclásticas e fossilíferas, ricas em matéria orgânica (Duarte et al. 2012). Com base na análise biostratigráfica, geoquímica orgânica e estratigráfica sequencial, a Formação de Água de Madeiros subdivide-se nos Membros Polvoeira e Praia da Pedra Lisa (Duarte et al. 2009; Duarte et al. 2010; Duarte e Soares 2002). O Membro Polvoeira é constituído por calcários micríticos e bioclásticos e apresenta níveis betuminosos

(*black shales*) com alguns centímetros de espessura e bons teores de COT (superiores a 20 %) medidos em afloramentos (Correia et al. 2012), enquanto que o Membro Praia da Pedra Lisa é predominantemente calcário (Duarte et al. 2009). Análises geoquímicas efetuadas à Formação de **Água de Madeiros** levam a considerá-la como uma das rochas geradoras de hidrocarbonetos na Bacia Lusitânica (Correia et al. 2012; Duarte et al. 2010; Veiga de Oliveira et al. 2006).

### 22.2.2. Grupo de Brenha:

É o grupo de idade Jurássico Inferior - Médio que apresenta maior espessura e continuidade lateral e vertical na Bacia Lusitânica. O Grupo de Brenha assenta em discordância sobre o Grupo de Coimbra e é fundamentalmente composto por margas e calcários margosos que tiveram origem em sedimentos depositados em ambiente marinho profundo (Guerner Dias 2005). Atualmente a classificação do Grupo de Brenha sugere a sub-divisão em várias unidades litológicas que incluem *shales* betuminosos, calcários argilosos de grão fino, margas, calcários margosos, calcários dolomíticos (9 a 12 % de porosidade) e argilitos (*paper shales*) ricos em matéria orgânica e cuja ocorrência varia entre a zona norte e a sul da Bacia Lusitânica (Duarte e Soares 2002; Kullberg et al. 2013; Kullberg 2000).

A Formação de **Vale das Fontes** é uma unidade integrante do Grupo de Brenha com idade Pliensbaquiano e é composta por alternâncias de margas e de calcários em camadas muito finas depositadas em ambiente de sedimentação predominantemente continental. Encontra-se presente em toda a extensão da Bacia Lusitânica, embora com espessura muito variável e que atinge cerca de 90 m em afloramentos na zona de S. Pedro de Moel, região onde tem sido mais estudada (Duarte et al. 2009; Duarte e Soares 2002; Kullberg et al. 2013). A unidade Vale das Fontes é dividida em três membros particularmente bem desenvolvidos e observáveis em afloramentos no sector ocidental da Bacia Lusitânica (Correia et al. 2012; Duarte et al. 2009; Duarte et al. 2010):

- Membro Margas e Calcários com *Uptonia* e *Pentacrinus* (**MCUP**): composto por alternâncias de margas e calcários margosos, por vezes, com níveis ricos de matéria orgânica. A espessura é variável, atingindo cerca de 35 m em afloramentos em Montemor-o-Velho.
- Membro Margas e Calcários Grumosos (**MCG**): composto por margas, margas calcárias, margas e calcários grumosos, com intercalações de margas laminadas betuminosas ricas de matéria orgânica. A espessura média ronda cerca de 20 m em Peniche.
- Membro Margo-calcários com Níveis Betuminosos (**MCNB**) corresponde ao nível mais superior da formação e é essencialmente margoso, rico em matéria orgânica incluindo a ocorrência de *black shales*. A espessura máxima deste membro ronda 30 m em Peniche.

Na zona norte da Bacia Lusitânica e na base do Grupo de Brenha, correspondente ao Membro MCNB da Formação Vale das Fontes, identificaram-se, quer em sondagens, quer em afloramentos, camadas correspondentes a *shales* argilosos com cerogénio do tipo II e algum potencial produtor de hidrocarbonetos líquidos, embora a rocha se encontre imatura (Correia et al. 2012; Veiga de Oliveira et al. 2006). As análises geoquímicas efetuadas a amostras do membro MCNB colhidas no setor norte da Bacia Lusitânica revelaram espessuras de rocha geradora entre 140 m a 190 m, valores de COT entre 0,2 e 5,8 % e valores de reflectância média de vitrinite (Ra) entre 0,7 % e 2,0 %. O valor médio de 7,3 % obtido na determinação da porosidade, enquadra-se com o expectável para um eventual jazigo de *shale gas*.

### **22.2.3. Formação de Cabaços**

A Formação de Cabaços (Oxfordiano) encontra-se representada apenas nos setores central e sul da Bacia Lusitânica e constitui os primeiros sedimentos de idade Jurássico Superior assentando sobre o Grupo de Brenha em discordância. Os depósitos são carbonatos lacustres com intercalações de anidrite, *shales* ricos em matéria orgânica, margas betuminosas e calcários betuminosos e, por vezes, surgem camadas de lignite.

Esta litologia resultou da sedimentação em ambientes variáveis de lagunar a costeiro – deltaico e marinho pouco profundo. Na Bacia do Porto, o equivalente lateral da Formação de Cabaços tem o nome de Formação de Cabo Mondego (Figura 27).

Análises geoquímicas a amostras, quer de sondagens de perfuração quer em afloramento, de calcários betuminosos da Formação de Cabaços, recolhidos na zona centro da Bacia Lusitânica (região de Torres Vedras) revelaram espessuras de rocha geradora entre 20 m a 110 m com valores médios de COT de 3 % a 5 % (Teixeira 2012; Veiga de Oliveira et al. 2006). Nas sondagens de perfuração as espessuras são mais significativas com cerca de 390 m no poço de Campelos-1 (Kullberg et al. 2013) que é representativo da zona de maior afundimento e onde as formações se encontram a profundidades mais elevadas.

#### **22.2.4. Formação de Montejunto**

A Formação de Montejunto não ocorre no sector norte da Bacia Lusitânica e exhibe espessura muito variável da ordem de 200 m a 600 m. A Formação de Montejunto tem idade Oxfordiano médio a superior e, estratigraficamente, situa-se sobre a Formação de Cabaços e subjacente à Formação de Abadia. Trata-se de uma formação depositada em ambiente marinho, composta por calcários micríticos compactos com algumas intercalações de camadas finas de margas (inferiores a 1 m de espessura). Na sondagem Aldeia Grande – 2 da empresa Mohave (Uphoff et al. 2010), estas finas camadas de margas exibem porosidades elevadas (cerca de 23 %) e porosidade também elevada (cerca de 1D) com indícios de hidrocarbonetos. Na sondagem de Freixial a espessura da formação é de cerca de 470 m a profundidades compreendidas entre 1412 m a 1885 m (Beicip-Franlab 1996).

A Formação de Abadia, de idade Kimmeridgiano, é uma formação detrítica composta por margas com alternância de arenitos grosseiros que são por vezes conglomerados (Guerner Dias 2005).

Através dos dados geoquímicos publicados e referidos conclui-se que as três formações: Água de Madeiros, Vale das Fontes e Cabaços foram, ou ainda são, rochas

geradoras de hidrocarbonetos (Beicip-Franlab 1996). No entanto, as formações de Água de Madeiros e de Vale das Fontes revelam que a matéria orgânica é imatura enquanto que, na Formação de Cabaços a matéria orgânica se encontra sobrematura. Embora o nível de maturação da matéria orgânica não seja relevante, sob o ponto de vista da sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, a presença de matéria orgânica em quantidade significativa é um facto importante porque é indicador da capacidade de adequação geoquímica destas formações à sequestração geológica de dióxido de carbono pelo mecanismo de adsorção química do CO<sub>2</sub>. Recorda-se que este é o mecanismo, de atuação imediata, mais favorável para a retenção de CO<sub>2</sub> numa formação geológica. Convém também ter presente que o CO<sub>2</sub> é o produto final, a forma de carbono mais oxidada, resultante da degradação completa da matéria orgânica, ou seja, existe naturalmente em formações rochosas com matéria orgânica sobrematura.

Embora as formações referidas ocorram de forma regular em toda a extensão da Bacia Lusitânica, as suas características - a profundidade e a espessura das camadas e também a sua litologia - são variáveis ao longo da posição geográfica na Bacia. De um modo geral, devido às condições de deposição de sedimentos na Bacia Lusitânica, a profundidade das camadas aumenta de este para oeste e de sul para norte, encontrando-se a níveis mais profundos, mas também com maior espessura nas sondagens de *off-shore* e da zona norte da Bacia Lusitânica.

No Quadro 34 resumem-se algumas características e posicionamento geográfico favorável, ou seja, apenas nas seções norte e central da Bacia Lusitânica, das formações geológicas contendo matéria orgânica mencionadas atrás. É de referir a dificuldade encontrada para reunir a informação presente no Quadro 34, resultante de diversas razões relacionadas com os relatórios de poço: aqueles relatórios que se encontram disponíveis sob domínio público são insuficientes e, como contam com várias décadas, nem sempre apresentam a mesma nomenclatura estratigráfica. Concretamente, as formações Água de Madeiros e Vale das Fontes apenas foram definidas já no séc. XXI e, como consequência não foi possível situá-las, por meio dos relatórios de poço, a profundidades adequadas sob o ponto de vista da sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, em vários desses relatórios de poço. Sobre estas formações

específicas é de salientar o trabalho de Correia e colaboradores (Correia et al. 2012) que estabelece a relação de parâmetros entre amostras de afloramentos e amostras de profundidade dos poços 14A-1 e Alj-2.

**Quadro 34. – Formações geológicas com teores de matéria orgânica significativos (Baptista 2011; Beicip-Franlab 1996; Correia et al. 2012; Guerner Dias 2005; Kullberg et al. 2013; Sousa 2014)**

Formação	Litologia	Características	Localização - sondagens
<b>Montejunto</b> - Oxfordiano	Calcários micríticos com intercalações margosas (calcários argilosos)	COT: 0,7 % – 4 % Espessura: 180m – 470m Porosidade: 10 - 22 % Profundidade máx. até 2500 m (Campelos-1)	AG-2: 1200m – 1400m; Bf-1: 1136m – 1399m; Fx-1: 1412m – 1885m; NM-1: 1104m – 1313m
<b>Cabaços</b> - Oxfordiano	Margas betuminosas, alternadas com <i>shales</i> carbonatados e camadas de lignite	COT: 0,7 % – 3 % Espessura: 150m a 400m Porosidade: 10 - 18 % Profundidade máx. até 2500 m (Campelos-1)	AG-2: 1400m – 1600m; Ab-2: 1050m – 1350m; Bf-1: 1399 – 1585m; Fx-1: 1885m – 2184m
<b>Vale das Fontes</b> - Pliensbaquiano a Torciano Inferior <b>Grupo de Brenha</b>	Margas, margas calcárias e margas laminadas cinzentas - <i>Black shales</i> - (MCNB)	COT: 4 % – 15 % Espessura: 80-260 m Porosidade média: 7 % Permeabilidade 0,1 mD	<i>Off-shore:</i> 14A-1: 2185m - 2260m; 17C-1: 900m - 1058m (?); <i>On-shore:</i> Alj-2: 2555m – 2615m
<b>Grupo de Brenha</b> Pliensbaquiano - Caloviano	Calcários (80 %) com dolomites (20 %) e intercalações de <i>shales</i> betuminosos	COT: 2,5 % – 10 % Espessura: 44-1500 m (140 – 190 m na zona norte) Porosidade: 9 - 12 % Profundidade máx. até 3850 m (Campelos-1)	<i>Off-shore:</i> 13C-1: 1082m - 1394m; Mo-1: 1350m – 1790m; <i>On-shore:</i> Ve-1: 1000m – 1400m; Vm-1: 1550m – 2176m; MR-W9: 1067m – 1358m;
<b>Água de Madeiros</b> - Sinemuriano <b>Grupo de Coimbra</b>	Intercalações de margas e de calcários margosos <i>Black shales</i> - (Membro Polvoeira)	COT: 2 % – 22 % Espessura: 75-160m	<i>Off-shore:</i> 14A-1: 2340m - 2380m; 14A-2: 1200m - 1362m (?); 17C-1: 900m - 1058m (?) <i>On-shore:</i> Alj-2: 2720m – 2770m
<b>Grupo de Coimbra</b> - Sinemuriano	Calcários bioclásticos e dolomites	COT: 0,2 % – 3,6 % Espessura: 250 m a 400 m Profundidade máx. até 4000m (Campelos-1)	<i>Off-shore:</i> 13E-1: 1060m - 1175m; 14C-1A: 1145m - 1248m; 17C-1: 1058m - 1230m;

Atualmente, embora esteja disponível diversa informação sobre a geoquímica das formações que são encaradas como pertencem a sistemas petrolíferos, outros dados sobre as características geológicas destas formações ainda não se encontram divulgados, como é o caso da porosidade e da permeabilidade de amostras de profundidade. A porosidade de uma rocha de origem sedimentar é o resultado, por um lado da compactação e cimentação das partículas sedimentares, e, por outro lado, da

dissolução e recristalização dos minerais por ação geoquímica e ainda, influenciado pelo efeito conjunto da pressão litostática e da temperatura ao longo do tempo geológico. A porosidade e a permeabilidade dependem da microestrutura de uma formação, ou seja, resultam de fatores como a dimensão e geometria dos poros e o tamanho e arranjo das partículas de sedimentos. Esta microestrutura é influenciada pelas ações de pressão litostática sofridas em profundidade que contribuem para a compactação da estrutura. Assim, o aumento de profundidade com o consequente aumento da pressão litostática são fatores que contribuem diretamente para a diminuição da permeabilidade e, em certa medida, também da porosidade, sobretudo ao nível de macro e mesoporos.

Sousa avaliou o potencial de exploração de gás da Formação de Vale das Fontes através de análises a amostras recolhidas em afloramentos, determinando a porosidade e a permeabilidade destas amostras cujos valores se incluíram no Quadro 34 (Sousa 2014).

No entanto, para se poder avaliar com alguma confiança o potencial de armazenamento e de injetividade de CO<sub>2</sub> das formações Água de Madeiros, Vale das Fontes, Cabaços e Montejunto é necessário proceder à determinação da permeabilidade e porosidade destas formações em amostras de profundidade, especificamente em níveis de profundidade correspondentes às referidas no Quadro 34. Posteriormente, as formações com os valores mais favoráveis, ou seja, mais elevados no conjunto dos parâmetros porosidade e permeabilidade, devem ser submetidas a testes de injeção de CO<sub>2</sub> nas condições de pressão e temperatura correspondentes às condições reais das formações nas profundidades adequadas. Estes testes de injeção de CO<sub>2</sub> em amostras de profundidade correspondem a isotérmicas de adsorção de CO<sub>2</sub>, e permitirão determinar a capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> nessas amostras e ainda, descobrir se existe algum potencial para recuperação de gás natural nas formações analisadas, por via da sequestração geológica de CO<sub>2</sub>.

Segundo a análise geoquímica efetuada por Guerner Dias (Guerner Dias 2005), é possível que os hidrocarbonetos formados na rocha-mãe de Cabaços tenham migrado, vindo a acumular-se parcialmente no reservatório carbonatado de Montejunto e

---

também no reservatório detrítico de Abadia. Ainda segundo o mesmo autor, é também provável que tenha havido geração e acumulação de hidrocarbonetos nos níveis mais ricos em matéria orgânica da Formação de Montejunto, no entanto, esta formação é também encarada com sendo, possivelmente, um reservatório da rocha-mãe de Cabaços (Uphoff et al. 2002).

Sob o ponto de vista estrito da sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, a Formação de Montejunto, hipoteticamente, tomada como sendo um reservatório de hidrocarbonetos da rocha-mãe de Cabaços, é a formação do Quadro 34 que apresenta melhores indicadores para o armazenamento de CO<sub>2</sub> por ser a que tem maior porosidade e espessura de camada, o que, em princípio, indicia maior volume disponível para armazenamento. Sobre a Formação de Montejunto assenta a Formação de Abadia com espessura considerável, variando entre 150 m e 600 m. Embora na base seja composta por conglomerados e arcoses grosseiras, no topo é predominante constituída por siltitos e argilitos que poderão funcionar como uma camada impermeável.

Não obstante, o setor norte da Bacia Lusitânica é aquele em que o risco de atividade sísmica, sendo negligenciável, é ainda mais reduzido do que no setor central da Bacia e, por isso, as determinações analíticas atrás sugeridas deverão incidir, preferencialmente, em amostras de sondagens profundas das formações de Água de Madeiros e Vale das Fontes, dessa região da Bacia e, sobretudo, amostras provenientes de poços da orla costeira ou mesma da zona central *off-shore*.



## **CONCLUSÕES**



O objetivo primordial deste trabalho foi estabelecer um roteiro tecnológico para aplicação das tecnologias CCUS em Portugal. A Captação, Utilização e Sequestração de Carbono é uma cadeia de processos tecnológicos de âmbito multidisciplinar que pode distinguir-se em três etapas sequenciais:

- **CAPTAÇÃO:** do dióxido de carbono de efluentes gasosos de origem industrial por meio de processos de separação físicos ou físico-químicos, seguido de compressão e acondicionamento da corrente de CO<sub>2</sub> captada;
- **TRANSPORTE:** da corrente de CO<sub>2</sub> captada e comprimida através, ou de uma rede de gasodutos, ou por transporte marítimo, ou ainda, por caminho-de-ferro ou transporte rodoviário (nestes casos apenas viável para curtas distâncias e pequenas quantidades) até ao destino onde será dada uma utilização industrial ao CO<sub>2</sub> ou para um local onde será armazenado em formações geológicas;
- **UTILIZAÇÃO:** industrial do CO<sub>2</sub> captado como matéria-prima em processos industriais;

Ou, em alternativa:

- **ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO:** sequestração geológica permanente da corrente de CO<sub>2</sub> por injeção, em formações geológicas adequadas e em condições de segurança para a saúde humana e para o ambiente.

Por inerência, o empreendimento de uma unidade CCUS exige um projeto de engenharia complexo, que reúna uma equipa multidisciplinar de técnicos e especialistas em diversas áreas da engenharia (química, mecânica, minas, ambiente) e da geologia. Tomando em linha de conta os condicionamentos da indústria e da geologia nacionais, de forma a dar corpo ao roteiro tecnológico para a CCUS em Portugal, procurou-se conjugar, num único trabalho, informação sobre estas mesmas áreas de especialidade tão distintas, tarefa que constituiu um desafio, materializado na dissertação aqui apresentada.

As tecnologias envolvidas numa cadeia processual CCUS não são novas e, de modo individualizado, fazem parte de processos produtivos rotineiros em diversos setores industriais, seja na produção de hidrocarbonetos, seja na indústria química. A

novidade e o desafio tecnológico da cadeia CCUS encarada no seu todo e de forma integrada reside em dois fatores fundamentais:

- É necessário que ocorra a compatibilização logística e tecnológica entre os processos produtivos da unidade industrial onde a captação é instalada e as diferentes etapas sequenciais da cadeia processual CCUS, o que exige uma perfeita sinergia entre distintos operadores e intervenientes;
- O ciclo de vida de uma cadeia processual CCUS em que ocorre armazenamento geológico distingue-se do ciclo de vida dos restantes processos industriais por não ter fim: o CO<sub>2</sub> injetado nas formações geológicas deverá permanecer infinitamente armazenado nessas formações.

A maioria das tecnologias envolvidas em cada etapa CCUS encontra-se comercialmente disponível desde há várias décadas ou, pelo menos, comprovada mas, a implantação industrial da cadeia processual CCUS num conjunto, teve início apenas no século XXI e contabiliza menos de meia centena de projetos em todo o mundo. Para além da revisão bibliográfica efetuada sobre as diferentes tecnologias, processos industriais e estratégias atualmente existentes e o seu nível de maturidade tecnológica, entendeu-se ser também essencial proceder ao levantamento das instalações CCUS existentes, independentemente de serem unidades à escala piloto ou industrial, fazendo-o da forma mais detalhada possível, embora limitada à informação disponibilizada pela indústria e pelas entidades operadoras dessas instalações.

Com base em informação recolhida dos relatórios NIR (National Inventory Report), do Plano Nacional de Alocação de Licenças de Emissão, associado ao sistema CELE (Comércio Europeu de Licenças de Emissão de GEE) e das Declarações Ambientais de diversas empresas relevantes no tecido industrial nacional, identificou-se a origem das maiores fontes emissoras estacionárias de CO<sub>2</sub>. Esta caracterização conduziu à estimativa do volume de emissões industriais de CO<sub>2</sub> que é, teoricamente, possível de captar em Portugal, efetuada com base em critérios pré-definidos e já estabelecidos na literatura e adotados às condicionantes nacionais. Assim, no que diz respeito à captação de CO<sub>2</sub> em Portugal, identificaram-se três casos de estudo: produção de cimento, de pasta de papel e centrais termoelétricas a carvão. Para cada um destes setores de atividade, efetuou-se uma análise exploratória da adequação dos diferentes

---

dos métodos de captação conhecidos quer aqueles que se encontram comercialmente disponíveis quer os que ainda se encontram em fase de demonstração. Esta análise preliminar, sobre a viabilidade de adaptação dos diferentes métodos de separação do CO<sub>2</sub> de misturas gasosas de diferentes origens industriais, tomou em consideração as características dessa mistura gasosa, assim como o contexto industrial e o processo produtivo correspondente. No entanto, na ausência de dados reais que permitiriam estudar a viabilidade técnica e, mesmo económica, das hipóteses avançadas como os processos de captação mais adequados a cada setor de atividade industrial para cada um dos três casos de estudo, este exercício resultou em cenários de carácter exploratório e inicial.

Na cadeia CCUS, a etapa subsequente à captação é a referente ao transporte das emissões captadas. Neste âmbito, o país já dispõe de uma rede de gasodutos para o transporte de gás natural e das infraestruturas de apoio associadas, o que constitui um cenário altamente favorável à criação de um sistema de transporte para o CO<sub>2</sub> por gasoduto. Em termos técnicos as condições de transporte de CO<sub>2</sub> em segurança estão perfeitamente estabelecidas. Adicionalmente, no âmbito do projeto internacional COMET, foram identificadas as necessidades reais de transporte de CO<sub>2</sub> no país e ainda as sinergias possíveis com os países vizinhos com vista à criação de uma rede de transporte de CO<sub>2</sub> de cobertura geográfica que abrange a Península Ibérica e Marrocos.

As possibilidades de utilização industrial do CO<sub>2</sub> sujeito à captação no país foram tratadas neste trabalho de forma genérica dado que a identificação de oportunidades reais para a utilização de correntes de CO<sub>2</sub> captadas carece da caracterização prévia das propriedades dessas correntes (pelo menos em caudal, em pressão e em concentração) e exige uma análise de compatibilização das necessidades efetivas de utilização de CO<sub>2</sub> por parte de potenciais utilizadores industriais. Por conseguinte, este é um tipo de análise muito específico e que pressupõe o interesse mútuo de diferentes intervenientes: agentes emissores de CO<sub>2</sub>, operadores de transporte e, principalmente, do interesse de potenciais utilizadores de CO<sub>2</sub> como matéria-prima,

---

solvente de extração supercrítico, agente corretor de pH, ou outra das aplicações possíveis identificadas para o CO<sub>2</sub> captado.

Prosseguindo na cadeia CCUS, a última etapa de análise neste estudo consistiu na avaliação das possibilidades de armazenamento geológico do país. Esta fase envolveu a identificação das bacias sedimentares nacionais e das tipologias de formações geológicas que são reconhecidas, pela comunidade científica, como sendo capazes de armazenar CO<sub>2</sub> de forma permanente e em segurança. Na perspetiva de otimização de meios e de recursos, a identificação de locais geológicos adequados seguiu a metodologia preconizada por organizações internacionais aplicando à situação nacional, critérios de seleção e de segurança que se encontram reconhecidamente definidos. Este processo iterativo de pré-seleção conduziu à identificação de algumas formações geológicas cuja adequação para o armazenamento de CO<sub>2</sub> terá que ser comprovada por estudos adicionais que complementem os dados já existentes sobre as características geológicas destas formações e, mais importante ainda, por testes laboratoriais e ensaios de injeção de CO<sub>2</sub> que possam fornecer informação concreta para estimar a capacidade de sequestração e de retenção de CO<sub>2</sub> nestas formações e estabelecer os modelos geológicos armazenamento. Sem este tipo de estudo pormenorizado e aplicado a amostras representativas das condições geológicas reais (numa fase posterior serão necessários ensaios piloto) nas eventuais formações de armazenamento, não é possível sequer, extrapolar sobre a capacidade de armazenamento geológico das formações identificadas.

Assim, do trabalho exposto salientam-se as conclusões principais, aqui alinhadas por tópicos, e se que detalham mais adiante:

- As tecnologias CCUS podem contribuir para a redução imediata e eficaz das emissões de CO<sub>2</sub> oriundas de grandes fontes estacionárias de determinados setores industriais;
- Com base nos dados oficiais do último Relatório Nacional de Inventários de Emissões de GEE submetido às Nações Unidas, estimou-se o potencial para a

captação de quase  $20 \times 10^6$  ton CO<sub>2</sub> (ano de 2013) oriundo de fontes industriais em Portugal;

- Este conjunto de emissões industriais de CO<sub>2</sub> tem origem em três setores de atividade industrial: setor cimenteiro, produção de pasta de papel e duas termoelétricas a carvão. No conjunto, as emissões de GEE destes das unidades produtivas destes setores de atividade representou cerca de 47 % das emissões nacionais no ano de 2013;
- As duas unidades petroquímicas existentes no país não foram consideradas neste estudo por incluírem diversos processos geradores de emissões de CO<sub>2</sub> e ainda de outros GEE, particularmente CH<sub>4</sub>, o que conduziria a uma análise de processos complexa, que não é enquadrável num trabalho académico desta dimensão e que justificaria, por si mesma outros trabalhos de investigação;
- Estes setores de atividade industrial: produção de cimento, pasta de papel e termoelétricas a carvão, são de extrema relevância estratégica no tecido industrial nacional, a dimensão das unidades produtivas é significativa, constituem as maiores fontes emissoras estacionárias do país, com grandes volumes de emissões por unidade e utilizam as melhores tecnologias de produção disponíveis;
- Em Portugal, apesar de terem sido realizados vários projetos de investigação relacionados com as tecnologias CCUS, até à data, a captação de CO<sub>2</sub> a partir de fontes industriais não foi ainda implementada;
- Como critério de compatibilização da proximidade das fontes emissoras de CO<sub>2</sub> com potenciais locais para ao armazenamento geológico das correntes captadas, adotou-se a distância máxima de 100 km, considerada adequada perante a dimensão do território nacional e também perante as características modestas do tecido industrial nacional;
- O cruzamento deste critério de proximidade com a definição de “grande fonte estacionária” que corresponde a níveis de emissão superiores a  $1 \times 10^5$  ton CO<sub>2</sub>/ano, limita o território continental, alvo de apreciação nesta tese, à região geográfica litoral entre Aveiro e Sines, por ser a área onde se encontra o maior número de fontes emissoras estacionárias correspondentes a ambos os critérios;

- 
- O país já dispõe de uma rede de gasodutos para transporte de gás natural que, sendo uma substância combustível e tóxica, permitirá antecipar algumas dificuldades que possam vir a existir na perspetiva de elaboração de um projeto técnico para um sistema nacional de transporte de CO<sub>2</sub>, também em gasoduto. A este respeito, o projeto europeu COMET contribuiu de forma significativa para a identificação das necessidades e oportunidades para o transporte de CO<sub>2</sub> em gasoduto e, até, das sinergias possíveis para o transporte partilhado com os países vizinhos, abrangendo a região mediterrânea oeste;
  - Numa perspetiva conservadora de reduzir ao mínimo essencial as modificações, que se torna necessário introduzir num processo produtivo, pela inclusão da etapa de captação de CO<sub>2</sub> nesse processo produtivo, a estratégia mais adequada, para todos os casos de estudo identificados, é a de adicionar a captação no final do processo produtivo, no enquadramento que vulgarmente se designa por após a combustão;
  - Nos três casos de estudo identificados, as emissões de CO<sub>2</sub> têm origem em diferentes processos:
    - Caldeiras de combustão a carvão nas duas centrais termoelétricas e nas cinco unidades de produção de clínquer e de cimento;
    - Caldeiras de combustão de resíduos de biomassa (e outros) nas seis unidades de produção de pasta de papel
    - Fornos de calcinação das unidades de produção de clínquer de pasta de papel;
    - Caldeiras de recuperação do licor negro nas fábricas de pasta de papel;
  - O conjunto das fontes emissoras mencionados no ponto anterior representam com um volume significativo de emissões de CO<sub>2</sub>, correspondendo a um número reduzido de unidades industriais (13 no total);
  - Embora a tecnologia de captação de referência, para garantir eficiências de captação que resultem em correntes de CO<sub>2</sub> de pureza superior a 95 %, seja a absorção química com soluções de aminas este método pode originar emissões de compostos com toxicidade reconhecida;
  - Embora sem possibilidade de concretizar soluções pela ausência de dados reais concretos sobre os efluentes gasosos no ponto de origem, apresentaram-se hipóteses de métodos de separação que têm menor impacto ambiental;

- 
- Se o destino final a dar ao CO<sub>2</sub> captado não for o armazenamento geológico e para o efeito se efetuar o transporte em gasoduto, então as opções para a captação de CO<sub>2</sub> alargam-se a métodos que originam correntes de CO<sub>2</sub> com menor pureza mas que tem menor impacto ambiental incluindo o consumo energético específico;
  - A seleção do método de captação mais adequado para cada unidade industrial obriga a uma análise cuidadosa do processo produtivo da unidade em que a captação se insere, e das possibilidades de integração energética da captação nesse processo;
  - O escrutínio de potenciais locais geológicos para o armazenamento geológico incidiu sobre as bacias sedimentares existentes no país: a Bacia do Porto, a Bacia Lusitânica e a Bacia do Algarve;
  - Devido à existência de risco sísmico não negligenciável, a Bacia do Algarve e o setor sul da Bacia Lusitânica foram excluídos da etapa seguinte do processo de pré-seleção de locais potenciais para o armazenamento geológico;
  - Não havendo explorações de hidrocarbonetos em Portugal, as opções de formações geológicas adequadas para o armazenamento geológico reduzem-se a três tipos de situação: aquíferos salinos profundos, camadas de carvão abandonadas e outras formações geológicas com teores elevados em matéria orgânica e que sejam parte integrante de sistemas petrolíferos;
  - A hipótese de armazenamento geológico nas camadas de carvão da Bacia Carbonífera do Douro foi explorada há algum tempo com a estimativa do seu potencial de armazenamento, contudo, no atual cenário de emissões nacional, a localização da Bacia Carbonífera do Douro para além de indiciar uma capacidade de armazenamento geológico bastante modesta, não corresponde ao critério de compatibilização de proximidade entre fontes emissoras e locais de sequestração adotado neste estudo;
  - No que respeita à localização dos aquíferos salinos, a revisão da literatura existente sobre o assunto confirma o que havia sido já afirmado por outros grupos de investigação: o potencial de armazenamento geológico estimado em aquíferos salinos é considerável para as formações geológicas com indicadores

favoráveis à sequestração geológica encontram-se em áreas *off-shore* dos setores norte e central da Bacia Lusitânica e, principalmente na Bacia do Porto;

- No que respeita à possibilidade de armazenamento geológico noutra tipo de formações geológicas, foi efetuado um levantamento das formações que estando identificadas como pertencendo a sistemas petrolíferos, possuem características geológicas que revelam bons indicadores para a sequestração geológicas;
- Sugere-se que amostras de profundidade destas formações, que sejam representativas das condições reais a profundidades adequadas para a injeção de CO<sub>2</sub> prossigam para estudos que permitam avaliar quer a capacidade de injeção de CO<sub>2</sub> nessas formações, quer a capacidade de retenção do CO<sub>2</sub> injetado e o desempenho dos mecanismos de sequestração geológica existentes.

### **23. Importância das tecnologias CCUS na mitigação das emissões de CO<sub>2</sub>**

A utilização de combustíveis fósseis tem sido o suporte fundamental do desenvolvimento tecnológico e do crescimento económico da Europa e, em geral dos países industrializados e em vias de industrialização. A industrialização é uma componente essencial do desenvolvimento económico e social, permitindo a melhoria das condições de vida das populações e o acesso a bens e serviços essenciais. O investimento na industrialização tem sido um pilar de sustentação da economia e até de alívio de certas formas de pobreza, mas, por outro lado, tem contribuído também para o crescimento acentuado da utilização de energia e dos impactos ambientais dessa utilização intensiva da energia.

Não é possível obter energia através da combustão de matérias-primas fósseis sem gerar produtos indesejados, mas inerentes à reação, ou seja, sem gerar poluição. Nos métodos convencionais de combustão, para além dos gases de queima resultantes das matérias-primas fósseis, em que os constituintes principais são o azoto (inerte)

proveniente do ar atmosférico e o vapor de água (o produto pretendido), obtêm-se substâncias indesejadas: dióxido de carbono, óxidos de azoto e de enxofre, monóxido de carbono, cinzas, entre outros resíduos.

O dióxido de carbono é o gás com efeito de estufa mais abundante na atmosfera e, desde a época pré-industrial, a sua concentração aumentou 142 %. Existem fortes evidências científicas que demonstram que o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera resulta da atividade humana, nomeadamente, da alteração da utilização do solo, da desflorestação para obtenção de terrenos para produção agrícola, para a construção ou para a indústria, dos incêndios, da exploração intensiva dos recursos naturais e, também, das emissões de gases da combustão de carvão e dos hidrocarbonetos líquidos e gasosos. É um facto inquestionável que o desenvolvimento industrial e a utilização da energia contribuem de forma inequívoca para o aumento das emissões de CO<sub>2</sub> e de outros GEE e, conseqüentemente, para o aumento da concentração destas substâncias na atmosfera.

O efeito das emissões de GEE é cumulativo e, no presente, as concentrações de CO<sub>2</sub> na atmosfera resultam, não apenas das emissões atuais, mas da acumulação das emissões verificadas ao longo dos últimos anos, dado que o tempo médio de residência do CO<sub>2</sub> na atmosfera pode variar entre 5 e 200 anos. Vários estudos apontam para o perigo de não ser possível limitar a subida da temperatura do planeta apenas em 2°C se não existir uma redução efetiva das emissões de GEE de origem antropogénica. A Agência Internacional de Energia reconhece que **a aplicação global das tecnologias CCUS poderá contribuir entre 13 % e 20 % para a redução das emissões globais de GEE.**

Posicionando-se neste cenário global, quer como membro da União Europeia, quer como signatário da Convenção Quadro, da Revisão de Doha ao Protocolo de Kyoto e do recente Acordo de Paris, Portugal tem a ambição de reduzir as suas emissões de GEE de acordo com as metas estabelecidas nos acordos referidos: em 40 % até 2030 e em 80 % até 2050, face aos valores de 1990.

Segundo os dados estatísticos existentes sobre as emissões nacionais de GEE e as previsões das emissões futuras obtidas de diversos modelos, nomeadamente do modelo de otimização do sistema energético nacional TIMES-PT, é expectável que se alcancem importantes reduções das emissões de GEE pela adoção, cada vez mais intensa, de tecnologias de transformação de energia a partir de fontes renováveis e

pela melhoria da eficiência energética. Segundo estimativas do mesmo modelo nacional TIMES-PT, é provável que as emissões nacionais de GEE desçam cerca de 37 % até 2030 e cerca de 41 % até 2050, como resultado da aplicação das medidas previstas no Plano Energético Nacional, sobretudo pela via do aumento da eficiência da utilização da energia e também pelo incremento de tecnologias de transformação de energias renováveis. Contudo, ainda assim, possivelmente, os níveis de redução de emissões de GEE que poderão ser alcançados com estas medidas, não serão suficientes para se cumprirem as metas acordadas pois em 2050, mesmo com este nível significativo de redução, as emissões nacionais de GEE ficarão ainda aquém dos objetivos estabelecidos pelas políticas ambientais nacionais. Desta forma, **as tecnologias CCUS constituem uma opção que permite a redução, a curto prazo e com efeitos imediatos, dos níveis de emissão de CO<sub>2</sub> de fontes estacionárias através da sua captação na origem industrial e posterior utilização noutra atividade industrial ou armazenamento geológico.** Assim, o Roteiro Nacional de Baixo Carbono para 2050 prevê a implementação das tecnologias CCUS em Portugal em setores industriais preferenciais, nomeadamente, a indústria cimenteira e o setor eletroprodutor.

Em síntese:

- **A CCUS é necessária para que o país consiga cumprir as metas de redução de emissões de GEE estabelecidas;**
- **A CCUS é compatível com a utilização de combustíveis fósseis enquanto se desenvolvem as tecnologias de transformação de energia de fontes renováveis e se procura resolução para o problema do armazenamento de energia;**
- **As tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> poderão aplicadas em Portugal, até 2050, em determinados setores industriais: cimenteiro, produção de pasta de papel e centrais termoelétricas.**

## 24. Potencial de captação, transporte e utilização de CO<sub>2</sub> em Portugal

No estado atual de desenvolvimento tecnológico, a **captação de CO<sub>2</sub> apenas se pode realizar em fontes emissoras estacionárias**, uma vez que os processos de separação existentes, ou não são tecnologicamente adaptáveis a fontes emissoras móveis e de capacidade reduzida (veículos, por exemplo), ou não é economicamente viável essa adaptação. Neste trabalho e, de acordo com o estabelecido pelo IPCC, foram consideradas como grandes fontes emissoras estacionárias as **fontes industriais com emissões anuais superiores a 1×10<sup>5</sup> ton CO<sub>2</sub>**.

A captação de CO<sub>2</sub> de efluentes gasosos, prevenindo a sua emissão para a atmosfera e transformando-o num produto com aplicação industrial (ou outra qualquer) é um problema de engenharia química e uma área de investigação em constante desenvolvimento e, como consequência, atualmente, contabilizam-se mais de uma centena de métodos de separação de CO<sub>2</sub> em misturas gasosas. Alguns destes processos encontram-se comercializados desde há cerca de meio século porque foram desenvolvidos para outros setores de atividade, nomeadamente para o processamento de gás natural, a gasificação de combustíveis e, ainda, para outros processos industriais específicos. Deste modo, os métodos atualmente disponíveis para a captação de CO<sub>2</sub> surgiram, em primeira linha, pela necessidade de efetuar a separação do CO<sub>2</sub> de outros gases, nomeadamente na indústria de produção de gás natural onde o CO<sub>2</sub> é um contaminante natural que precisa de ser removido para que seja possível o transporte em gasoduto e a comercialização do gás natural.

Integrados na cadeia global CCUS, os processos tecnológicos para a captação de CO<sub>2</sub> estão em utilização industrial desde 1991. A necessidade de expandir a aplicação da CCUS, adotando-a a diversos tipos de indústrias, sobretudo a grandes fontes emissoras (cimenteiras, refinarias, siderurgias), motivou o desenvolvimento de novas soluções tecnológicas para a separação de CO<sub>2</sub>, bem como a adaptação de tecnologias já existentes noutras aplicações industriais.

Para a elaboração deste roteiro tecnológico foi necessário efetuar a revisão bibliográfica das tecnologias atualmente existentes destinadas à captação de CO<sub>2</sub> de misturas gasosas. Neste levantamento consideraram-se os métodos de separação disponíveis à escala comercial e também em desenvolvimento tecnológico avançado, correspondentes à categoria de maturidade tecnológica TRL 6 (ou de nível superior).

Para além da revisão da literatura disponível sobre as tecnologias de separação de CO<sub>2</sub> de misturas gasosas, efetuou-se também o levantamento das condições de operação de várias instalações CCUS existentes por todo o mundo, independentemente destas serem consideradas unidades à escala industrial ou à escala de demonstração. Da análise destas situações reais distinguem-se três tipos de aplicações:

- Captação de CO<sub>2</sub> em misturas do tipo CO<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub> correspondentes a unidades de processamento de gás natural;
- captação de CO<sub>2</sub> de misturas do tipo CO<sub>2</sub> /N<sub>2</sub> que se caracterizam por temperaturas moderadamente elevadas, pressões próximas da ambiente e concentrações diluídas em CO<sub>2</sub>. Estas condições resultam de gases de exaustão de unidades de combustão de produtos energéticos fósseis e /ou biomassa e /ou resíduos;
- Captação de CO<sub>2</sub> de misturas gasosas do tipo CO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub> que se encontram a pressões e temperaturas elevadas e que têm origem em instalações de gasificação de produtos energéticos fósseis e /ou biomassa e/ou resíduos.

**A facilidade de separar o CO<sub>2</sub> de uma mistura gasosa é dependente da pressão e da concentração de CO<sub>2</sub> nessa corrente.** A captação de CO<sub>2</sub> é tanto mais simples e, em consequência, com menor consumo energético (e por isso também menos dispendiosa) quanto maior for a concentração e a pressão do CO<sub>2</sub> no efluente industrial a separar. Por sua vez, quanto mais complexa for a composição química de uma mistura gasosa, podendo até incluir substâncias poluentes (como compostos de enxofre, mercúrio, azoto, etc.), maior número de etapas de purificação ou processos que poderá ser exigido ao método de separação do CO<sub>2</sub> para que se atinjam as especificações necessárias para a corrente captada.

Os aspetos que afetam as decisões a tomar na procura de soluções para a captação de CO<sub>2</sub> em cada caso real relacionam-se diretamente com as seguintes vertentes:

**1. Escala ou dimensão do projeto de captação necessário:** é dependente da quantidade de mistura gasosa a separar, das condições da mistura gasosa em termos de pressão, temperatura, concentração de CO<sub>2</sub> e da presença de outras substâncias. Neste contexto é de extrema importância a questão de se tratar de um projeto novo, criado de raiz ou, por outro lado, se trata de uma unidade de captação que se deve adaptar a uma instalação industrial já em funcionamento. Na maior parte dos casos, a maior dificuldade prática na captação de CO<sub>2</sub> reside no facto do volume de mistura gasosa a processar ser muito grande e / ou a mistura ser muito diluída em CO<sub>2</sub>, exigindo equipamentos de grande dimensão e conseqüentemente consumos energéticos correspondentes.

**2. Energia associada ao processo de captação:** depende diretamente das condições da escala do projeto referidas no anterior ponto 1 mas, é também extremamente influenciada pela tecnologia de captação utilizada. A energia elétrica e térmica necessária para a operação dos equipamentos de uma instalação de captação tem duas componentes fundamentais:

- a) Uma componente intrínseca à própria tecnologia de captação e que é consequência da existência de processos de: transferência de massa, transferência de calor, solubilização, reação química, adsorção, liquefação, etc.) e,
- b) Uma outra componente que se relaciona, quer com a escala do projeto (dimensão e características da mistura gasosa a separar), quer com a envolvente industrial em que se insere o projeto, ou seja, com as especificidades do setor de atividade industrial. A disponibilidade de energia gerada pelo próprio processo produtivo (por exemplo, vapor excedentário) pode condicionar as opções tecnológicas para a captação se houver interesse em utilizar, reaproveitar ou integrar meios energéticos, eventualmente, excedentes do processo produtivo.

Nesta perspetiva de avaliação do impacto energético de um método de captação num processo produtivo, a opção mais adequada poderá não ser a óbvia, ou seja, aquela que corresponde ao método de separação que, à partida, demonstra a maior razão

---

entre a massa de CO<sub>2</sub> captado / consumo de energia específico mas, antes, o processo que resulta no melhor aproveitamento dos meios energéticos e outros recursos (matérias-primas ou subprodutos) já disponíveis na unidade industrial em que se integra. A possibilidade de efetuar a integração energética do processo de captação com outros processos de uma determinada unidade industrial poderá resultar em aproveitamentos energéticos, eventualmente negligenciados, mas que, numa visão de conjunto contribuem para a diminuição da energia global consumida em toda a instalação industrial incluindo a captação. Concretamente, a captação por meio de processos de absorção química é uma tecnologia que exige um consumo de energia significativo para a regeneração química dos solventes, mas que poderá demonstrar-se a mais indicada na situação de aproveitamento de vapor excedentário.

**3. Avaliação do risco e do impacto ambiental:** as tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> não poderão transformar o problema das emissões gasosas de CO<sub>2</sub> num outro tipo de problema ambiental. Apesar de se encontrarem em diversas aplicações industriais, várias tecnologias de captação comerciais baseiam-se em processos de absorção com solventes de toxicidade reconhecida como o metanol, o amoníaco e diversas formulações de aminas. A opção por este tipo de solução para a captação de CO<sub>2</sub> constitui uma desvantagem ambiental e deverá ser preterida em face de métodos menos poluentes como a separação por membranas ou a absorção química com absorventes sólidos como os carbonatos de sódio ou de potássio, por exemplo. A seleção do método mais adequado para a separação de CO<sub>2</sub> deverá também tomar em linha de conta o setor de atividade industrial em que se irá incluir e o tipo de sistemas de tratamento de efluentes e resíduos já existentes ou que são habitualmente necessários no enquadramento dessa atividade industrial.

**4. Custos associados ao processo de captação:** são globalmente resultantes de todas as vertentes mencionadas nos pontos anteriores mas decompõem-se em duas parcelas fundamentais:

a) custos de investimento em projeto, construção de infraestruturas, aquisição de equipamentos, montagem de instalações e,

b) custos de operação da instalação de captação e de unidades auxiliares (por exemplo para fornecimento de energia).

**5. Destino final da corrente de CO<sub>2</sub> captada:** a seleção de um método de captação deve também tomar em consideração a aplicação do CO<sub>2</sub>, nomeadamente no que respeita à sua pureza. Tendo em vista o transporte em gasoduto, as especificações técnicas aconselham a reduzir o máximo possível o conteúdo em água e também que a **pureza da corrente de CO<sub>2</sub> seja superior a 95 %**. A Diretiva CCS 2009/31/CE indica nível de pureza idêntico (mas não especificado) para correntes de CO<sub>2</sub> com o propósito de injeção em formações rochosas para a sequestração geológica.

A viabilidade para a implementação de um sistema integral CCUS depende essencialmente de dois fatores:

- Origem da(s) fonte(s) emissora(s) e das características das correntes gasosas de onde se pretende captar o CO<sub>2</sub>;
- Proximidade geográfica entre a(s) fonte(s) emissora(s) e:
  - Um sistema de transporte para o CO<sub>2</sub> captado;Ou,
  - Utilizadores industriais capazes de escoar toda a quantidade de CO<sub>2</sub> captada;Ou,
  - Um reservatório geológico apropriado para armazenar o CO<sub>2</sub> ao ritmo a que é captado.

No presente trabalho, tomando em consideração a dimensão geográfica reduzida do país, estabeleceu-se como **limite máximo de proximidade geográfica entre fontes emissoras e locais de sequestração geológica um raio de 100 km**.

No que respeita à análise das fontes emissoras, apenas se tomaram em consideração as fontes industriais em **território continental**. A possibilidade de aplicação das tecnologias CCUS, na perspetiva da cadeia integral do sistema, não foi encarada como possível de implementar nos arquipélagos dos Açores e da Madeira por razões que se relacionam, quer com a expressão muito reduzida do tecido industrial nessas regiões,

quer com as dificuldades geográficas e geológicas dos arquipélagos e principalmente com razões de segurança, nomeadamente com a elevada atividade sísmica nos Açores.

Da análise do panorama atual da indústria portuguesa (referente aos dados oficiais mais recentes e que são do ano de 2013), identificaram-se os seguintes setores de atividade industrial como sendo os que mais contribuem para as emissões de CO<sub>2</sub>, quer em quantidade de emissões, quer em número de grandes fontes estacionárias de CO<sub>2</sub>:

- **Produção de energia elétrica e térmica, quer para a rede elétrica nacional, quer para apoio a atividades industriais, em centrais termoelétricas e de cogeração;**
- **Indústria de produção de *clínquer* e de cimentos;**
- **Setor de produção de pasta de celulose e de papéis.**

No ano de 2013, as emissões oriundas das grandes fontes estacionárias destes setores de atividade totalizaram **47 % das emissões totais nacionais de CO<sub>2</sub>**.

A grande maioria das fontes emissoras dos setores referidos situa-se na orla costeira da zona centro do país, especificamente entre o sul de Aveiro e Sines. Na maior parte das situações as fontes emissoras localizam-se em parques industriais, perto de outras unidades industriais e de infraestruturas de apoio vitais para o transporte de CO<sub>2</sub>, concretamente próximo do percurso da rede de gasodutos de gás natural

As duas grandes fontes emissoras com potencial de captação de CO<sub>2</sub> localizadas na zona norte do país, a unidade de produção de pasta de papel de Viana do Castelo e a central termoelétrica a gás natural da Tapada do Outeiro, encontram-se a distâncias superiores a 100 km de outras unidades industriais com grande volume de emissões. Por essa razão, nesta fase inicial de planeamento das tecnologias CCUS em Portugal, não se considerou ser estratégico, para a mitigação das emissões nacionais, a captação de CO<sub>2</sub> destas duas fontes emissoras. Se no futuro se vier a demonstrar que é preciso adicionar as reduções de emissões resultantes da captação destas fontes para atingir as metas nacionais, as soluções tecnológicas estudadas para outras unidades industriais dos mesmos setores (pasta de papel e termoelétricas), poderão adaptadas às especificidades de cada uma destas unidades industriais.

---

Presumindo que a existência de uma eventual futura rede de gasodutos para transporte de CO<sub>2</sub> poderá fazer uso do benefício resultante da atual rede de gasodutos para transporte de gás natural, e considerando apenas a viabilidade de captação das grandes fontes estacionárias que correspondem também ao critério de compatibilização de proximidade de 100 km, então, o volume de emissões industriais de CO<sub>2</sub> com potencial de captação corresponde a **cerca de 40 % das emissões totais nacionais**, ou seja, a quase 20 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> referidas ao ano de 2013, valor que se considera ser bastante representativo, dado que se incluem apenas três setores de atividade industrial.

O território continental dispõe de uma rede de transporte de gás natural à qual poderia ser associada uma rede paralela para transporte de CO<sub>2</sub> que beneficiaria, quer dos estudos de impacto ambiental já efetuados para o transporte do gás natural, quer das infraestruturas de apoio à rede de transporte já existentes. Em termos de segurança do processo, o transporte de CO<sub>2</sub> tem menores exigências e constrangimentos do que o transporte de gás natural por se tratar de uma substância não inflamável, não comburente e com toxicidade reduzida.

Adicionalmente, o projeto europeu COMET estudou as possibilidades de integração de uma rede de transporte de CO<sub>2</sub> mediterrânica com abrangência da Península Ibérica e de Marrocos, de forma a potenciar as sinergias, tirando partido da flexibilidade e da rentabilização de tal rede mediterrânica.

Um dos argumentos que tem sido comumente usado para tentar justificar a falta de investimento em tecnologias de captação de CO<sub>2</sub> é o custo elevado associado aos processos, quer no que diz respeito ao investimento em equipamentos e instalações, quer nos custos de operação das unidades de separação. Uma forma possível de aliviar os custos associados à captação é a possibilidade de rentabilizar o CO<sub>2</sub> captado para valorização noutras aplicações industriais, nomeadamente como matéria-prima para a indústria química, de gases especiais ou para utilização em estufas de floricultura ou de hortifruticultura (tratando nestes casos de biofixação do CO<sub>2</sub> em tecidos vegetais por fotossíntese.) Em Portugal, devido às condições climatéricas favoráveis, sobretudo

no Algarve, outra possibilidade identificada para dar uso ao CO<sub>2</sub> captado é a biofixação de CO<sub>2</sub> pela fotossíntese na produção intensiva de microalgas.

A utilização industrial, ou por biofixação, de CO<sub>2</sub> não permitirá escoar grandes quantidades de substância como o armazenamento geológico permite e carece também de uma rede de transporte que ligue as fontes emissoras onde se faz a captação e os locais de utilização. À partida, não existem indicações para que a rede de transporte que conduz o CO<sub>2</sub> para locais de armazenamento geológico não possa ser a mesma via para o escoamento de CO<sub>2</sub> para a utilização industrial ou para a biofixação por cultivo agrícola ou de microalgas. Contudo, há que tomar em consideração que as características da corrente de CO<sub>2</sub> dependem do seu destino final. Assim, enquanto que as especificações para a composição da corrente de CO<sub>2</sub> exigidas pelo transporte em gasoduto são também vantajosas para a situação de armazenamento geológico (que não são tão rigorosas), no que respeita à utilização industrial as especificações requeridas para o CO<sub>2</sub> poderão ser muito menos constrangedoras e mais permissivas quer para a pressão e estado físico do CO<sub>2</sub> que, provavelmente, não precisará de se encontrar no estado supercrítico, quer para os limites impostos para as impurezas permitidas. No que se refere à utilização de CO<sub>2</sub> para biofixação, então as condições necessárias para o CO<sub>2</sub> são ainda mais distintas uma vez que, neste tipo de utilização a forma adequada de utilização é em misturas gasosas diluídas em CO<sub>2</sub> (ou ar enriquecido em CO<sub>2</sub> em concentrações de 3-4 %) e à pressão atmosférica.

A avaliação da adequação das tecnologias de captação tem sido sistematicamente tratada na literatura sob o enfoque do armazenamento geológico como destino final a dar ao CO<sub>2</sub> captado e, sob esta perspetiva, tomando em consideração as quantidades envolvidas, torna-se necessário o transporte em gasoduto. As especificações requeridas para transportar CO<sub>2</sub> no estado supercrítico em gasoduto são compatíveis e até vantajosas para o armazenamento geológico, mas poderão ser excessivamente exigentes e desnecessárias para certas formas de utilização de CO<sub>2</sub>.

No país, se forem identificadas formas para a utilização de CO<sub>2</sub> captado, ainda que se trate de quantidades menores que as que é possível escoar pelo armazenamento geológico, então poderá ser preferível o transporte por outras vias, por exemplo, por

comboio-cisterna ou camião-cisterna. A complexidade da integração das diferentes etapas numa cadeia CCUS exige que em cada uma das etapas haja encontro de objetivos e de propósitos com as etapas precedentes e subsequentes. Este facto é bem evidente quando se trata de integrar a captação de CO<sub>2</sub> com a sua utilização como destino final, uma vez que, nestas circunstâncias, o leque de opções tecnológicas possíveis é mais alargado porque estão envolvidas menores quantidades de CO<sub>2</sub>: poderá não ser necessário obter uma corrente de CO<sub>2</sub> com concentração mínima de 95 % como produto final da captação e, poderá ainda ser possível efetuar a captação apenas parcial do caudal de efluente num ponto emissor.

Estima-se que existam mais de cem opções tecnológicas para a captação de CO<sub>2</sub> de fontes industriais, que se podem agrupar em cinco classes distintas de processos de separação:

- Absorção do CO<sub>2</sub> numa solução absorvente sem ou com reação química;
- Adsorção de CO<sub>2</sub> em sólidos adsorventes sem reação química;
- Separação criogénica do CO<sub>2</sub>;
- Sistemas de membranas;
- Processos de carbonatação de substâncias por reação com o CO<sub>2</sub>.

Existem ainda processos híbridos que resultam da associação de mecanismos de vários processos das classes referidas.

A absorção por reação química com a amina MEA é considerada como sendo a tecnologia de referência (*benchmarking*) para comparação de outros processos de captação ou de melhorias processuais aplicadas a sistemas já existentes. A captação de CO<sub>2</sub> com aminas contabiliza várias décadas de utilização industrial e, estes sistemas, têm demonstrado eficiência na capacidade de remoção do CO<sub>2</sub>, sobretudo nas circunstâncias em que a concentração e pressão do CO<sub>2</sub> na mistura gasosa são reduzidas.

No entanto, os sistemas de absorção com aminas estão longe de serem isentos de problemas, principalmente a dois níveis importantes: custos operacionais e impacto ambiental. A experiência de utilização industrial de sistemas de absorção com aminas identifica como problemas mais significativos:

- Perda de reagente por evaporação durante o processo de regeneração da solução absorvente o que aumenta o consumo de amina por unidade de CO<sub>2</sub> captado;
- Degradação das aminas devido à ocorrência de reações paralelas ao processo de absorção de CO<sub>2</sub> resultando em substâncias tóxicas cujo risco de emissão para a atmosfera poderá não ser desprezável;
- Ocorrência de corrosão nos equipamentos de absorção originada por produtos de reação secundária ou de degradação das aminas;
- Contaminação da corrente de CO<sub>2</sub> purificada com incorporação de vapor de água na coluna de desabsorção durante o processo de regeneração da solução absorvente;
- Consumo elevado de energia para regeneração do absorvente e libertação do CO<sub>2</sub> captado resultante da elevada entalpia de absorção do CO<sub>2</sub>, o que torna os custos operacionais destes processos significativos.

Apesar de se encontrarem implantadas em diversas situações industriais, por todas as razões apresentadas considera-se que os processos de absorção com aminas constituem uma tecnologia com risco ambiental moderado, cuja a investigação tecnológica prossegue no sentido de ultrapassar as dificuldades mencionadas e de procurar métodos de separação alternativos que providenciem a mesma eficiência de separação sem acarretar os problemas mencionados.

A estratégia mais adequada para a integração de um sistema de captação de CO<sub>2</sub> num dado processo produtivo depende se a unidade industrial já se encontra em laboração ou se está a ser projetada de novo.

A captação após-combustão corresponde a um sistema operacional em que a etapa de captação é adicionada na fase final da cadeia produtiva o que não se traduz na necessidade de efetuar alterações significativas aos processos de produção existentes.

Os processos de cogeração de energia são normalmente comuns a diversos setores industriais quer por serem parte integrante do processo produtivo quer por permitirem, às unidades industriais, uma certa autonomia na disponibilidade de energia para laboração. Nas unidades projetadas de raiz com a inclusão de captação de

CO<sub>2</sub>, as estratégias tecnológicas disponíveis são mais alargadas e permitem, para além da opção após combustão, vias alternativas à combustão convencional como:

- Gasificação
- Oxicombustão,
- Combustão por ciclos de oxidação- redução química;
- Gasificação por ciclos de oxidação- redução química;
- Processos reacionais com a inclusão de ciclos de calcinação-carbonatação.

A adoção de qualquer uma das alternativas anteriores em unidades industriais em funcionamento obriga à reconversão dos processos produtivos existentes com substituição de instalações, de equipamentos e de vias processuais para outros métodos e, por essa razão, a escolha por estas opções alternativas não se encontra facilitada, quer sob o ponto de vista técnico, quer pelos custos associados à substituição de equipamentos e de materiais.

O exercício de análise dos métodos de separação de CO<sub>2</sub> mais adequados a cada um dos setores nacionais, identificados como tendo potencial de captação de CO<sub>2</sub>, foi feito apenas sob o ponto de vista tecnológico, à luz das melhores tecnologias existentes, não tendo sido ponderado o fator económico pois, para o efeito, teria sido necessário o acesso a informação concreta sobre dados reais de atividade produtiva das empresas dos setores tratados e que habilitasse a análise do impacto da captação de CO<sub>2</sub> nesses processos produtivos. Estes dados reais necessários dizem respeito às características dos efluentes gasosos, principalmente caudal, pressão, temperatura, composição química da corrente gasosa, especificamente nos pontos de emissão em que têm origem. No que respeita às emissões gasosas a informação presente nos relatórios oficiais e públicos (os únicos a que foi possível o acesso), indica valores globais de emissão de determinada substância por fonte emissora (unidade produtiva) e não por ponto de emissão nessa unidade. Isto acarreta que, muitas vezes, as concentrações de CO<sub>2</sub> referidas a determinada fonte emissor, são valores médios agregados de vários pontos de emissão na mesma unidade produtiva e não representam os valores reais efetivos de cada um dos pontos emissores nessa unidade. A informação relativa às características específicas dos pontos de emissão é imprescindível para possibilitar a análise objetiva dos métodos de separação de CO<sub>2</sub> mais adequados, com base em

parâmetros relevantes: caudal a tratar, a temperatura e a pressão parcial do CO<sub>2</sub> no efluente gasoso, os tratamentos ou processos a que a corrente gasosa a separar é submetida antes da captação.

Nos setores industriais identificados com potencial de captação de CO<sub>2</sub> todas as unidades industriais existentes já se encontram em funcionamento há alguns anos. Foi adotada uma abordagem conservadora dos processos de fabrico, com a inclusão da captação na estratégia após combustão, sem equacionar as consequências resultantes da reconversão dos sistemas produtivos para a gasificação ou oxidação, por exemplo, nesses processos industriais.

Mantendo em perspetiva que se trata de unidades industriais já em funcionamento, a maturidade tecnológica dos métodos de separação equacionados como viáveis para cada setor industrial deve enquadrar-se, não apenas na sua exequibilidade no momento presente mas, antes, considerando um horizonte temporal mais alargado, pelo menos até 2025. Este enquadramento temporal justifica-se por duas razões fundamentais: a 1ª relaciona-se com o facto de os compromissos políticos estabelecidos e as metas de redução de emissões de GEE acordadas terem como horizontes temporais os anos de 2030 e de 2050 e, a 2ª razão, que decorre da 1ª, relaciona-se com o facto de, no momento, se perspetivar a evolução tecnológica de vários métodos de separação de CO<sub>2</sub>, sobretudo em tecnologias híbridas, associadas à utilização de membranas e de ciclos de regeneração química (*chemical looping*), que envolvem novos materiais e associações de materiais.

Por outro lado, o caminho nacional a percorrer até que se concretize a implementação prática da CCUS em Portugal é ainda incerto pois carece de apoio político e de reconhecimento institucional. Pode afirmar-se com o maior pragmatismo que, no momento presente, todo o exercício analítico efetuado ao longo deste trabalho é, por um lado, meramente hipotético, dada a já referida falta de enquadramento, de modo vinculativo, na estratégia ambiental e energética nacional e, por outro lado, chegando efetivamente a concretizar-se a CCUS em Portugal, posiciona-se num cenário temporal 2025-2030 pois, previsivelmente, 10 a 15 anos será o tempo que levará a desenvolver um projeto integral CCUS no país, assim seja assumido o compromisso político e a vontade de implementação por parte das empresas industriais.

Nos três setores de atividade identificados: cimento, pasta de papel e termoelétricas, todas as fontes emissoras de CO<sub>2</sub> resultam de processos de combustão convencional em ar que é comum às três atividades e ainda de processos de calcinação que ocorrem na indústria cimenteira e na de pasta de papel. Por esta razão, todas as correntes de onde pode captar CO<sub>2</sub> se enquadram na categoria de separação de misturas gasosa do tipo CO<sub>2</sub> /N<sub>2</sub>. No entanto as misturas gasosas resultantes destas fontes caracterizam-se por se encontrarem à pressão atmosférica mas, terem concentração em CO<sub>2</sub> variável:

- Cerca de 4 % em CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão das centrais termoelétricas a gás natural que representam a maioria das centrais nacionais;
- Cerca de 14 % em CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão nas duas únicas centrais a carvão existentes no país.
- Variando entre 22 % e 30 % em CO<sub>2</sub> nos efluentes dos fornos de calcinação da indústria de cimento e de papel;
- Variando de 18 % a 20 % nos gases de queima das caldeiras de recuperação do licor negro na produção de pasta de papel.

O setor eletroprodutor nacional encontra-se sobejamente sobredimensionado, atualmente com algumas centrais fechadas e outras em laboração apenas residual. Devido a este excedente de capacidade produtiva instalada, verifica-se grande variabilidade anual de emissões gasosas, uma vez que as centrais termoelétricas funcionam como sistema de apoio à produção elétrica oriunda de fontes renováveis e não em regime ordinário de produção. Assim, torna-se difícil prever o nível de emissões gasosas oriundas deste setor e, será difícil obter dados para projeto e dimensionamento de instalações CCUS orientadas para as termoelétricas. Neste cenário e com base nos dados oficiais das emissões de GEE oriundas deste setor, o potencial de captação de CO<sub>2</sub>, na perspetiva integrada da cadeia processual CCUS, corresponde apenas às emissões das duas centrais termoelétricas a carvão, perfazendo quase 10×10<sup>6</sup> ton de CO<sub>2</sub> emitidas no ano de 2013, uma vez que estas duas centrais são as que se mantêm em funcionamento regular mais estável.

A captação de CO<sub>2</sub> dos gases de exaustão de centrais termoelétricas tem sido amplamente estudada por, neste setor, se contabilizarem as maiores fontes

estacionárias emissoras de CO<sub>2</sub> e porque, na União Europeia, o setor eletroprodutor não é contemplado com licenças de emissão de GEE gratuitas, salvo raras exceções em países que gozam de protecionismo como é o caso da Polónia. Em Portugal nenhuma unidade termoelétrica foi beneficiada com licenças gratuitas. A combustão convencional de combustíveis fósseis em ar atmosférico gera grandes quantidades de gases de exaustão nos quais o CO<sub>2</sub> se encontra bastante diluído pelo azoto do ar. Para a captação de CO<sub>2</sub> deste tipo de mistura gasosa, gases de exaustão da combustão de carvão em ar, as tecnologias de separação mais eficazes para remover 95 % do CO<sub>2</sub> destes gases de exaustão são os processos de absorção com reação química pois permitem obter correntes de CO<sub>2</sub> com elevada pureza: 95 % - 99 %. Entre os processos de separação por absorção com reação química destacam-se os sistemas de absorção por reação química com carbonato de sódio ou de potássio por serem os que revelam menor impacto ambiental, serem mais simples de incluir nos processos das centrais e serem mais facilmente adaptáveis às condicionantes decorrentes dos períodos de laboração intermitentes.

Embora a utilização de membranas para a separação gases de exaustão da combustão de carvão em ar ainda se encontre em fase de demonstração à escala industrial, a exemplo dos testes efetuados na central de Sines no âmbito do projeto NanoGlowa; os sistemas de captação de CO<sub>2</sub> por membranas tem particular interesse pela sua facilidade de adaptação a unidades industriais já existentes e que exijam versatilidade de operação em termos dos caudais de mistura gasosa a processar. Os sistemas por membranas são de todos os sistemas de captação de CO<sub>2</sub> aqueles que mais se adequam à versatilidade do caudal gasoso a tratar e inclusive da intermitência de operação, devido à vantagem de poderem funcionar por módulos que podem ser ativados, em maior ou menor número, adaptando-se à capacidade de carga a separar. No entanto, a taxa de captação de CO<sub>2</sub> por sistemas de membranas é fortemente limitada pela pressão parcial do CO<sub>2</sub> na corrente a separar que deverá ser superior a 0,3 – 0,5 bar para permitir, num único estágio de separação por membranas, taxas de captação de CO<sub>2</sub> comparáveis às da absorção com reação química: 95 % de remoção com pureza superior a 95 %. Nestas circunstâncias é necessário efetuar mais do que um estágio de separação por membranas, submetendo a corrente permeada, ou seja, já enriquecida em CO<sub>2</sub>, a separação noutra módulo de membranas para incremento da

concentração em CO<sub>2</sub>. Em todas as situações em que seja aceitável uma corrente de CO<sub>2</sub> com menor nível de pureza em CO<sub>2</sub> (por exemplo 80 %), a separação com membranas será sempre um método a tomar em consideração.

Para uma central termelétrica nova, concebida de raiz, um dos métodos de captação de CO<sub>2</sub> possíveis poderá ser a opção pela aplicação de ciclos de reação – regeneração (*chemical looping*) se mantiver o critério de pureza da corrente de CO<sub>2</sub> superior a 95 %.

Os sistemas de gasificação ou de oxidação constituem alternativas mais eficientes de conversão de energia para obtenção de energia elétrica do que a combustão convencional com ar atmosférico. Nas centrais termoelétricas ou de cogeração a construir no futuro, os sistemas de combustão convencional em ar serão substituídos por tecnologias de gasificação ou de oxidação o que permitirá captar o CO<sub>2</sub> desses sistemas com maior facilidade e a menor custo uma vez que os efluentes gasosos gerados nestes processos são correntes de CO<sub>2</sub> mais concentradas e com pressões mais elevadas. No entanto, considerando o panorama nacional no setor eletroprodutor, estas opções não se vislumbram como uma possibilidade visto que a tendência será para acentuar a situação atual e incentivar cada vez mais a produção de energia elétrica exclusivamente por fontes renováveis.

**No setor dos cimentos**, para além dos processos de combustão convencional que fornecem energia (principalmente térmica) para o processo de fabrico, a produção de *clínquer* resulta de reações de descarbonização, por ação térmica, de minérios de calcite e /ou de dolomite com a resultante libertação de CO<sub>2</sub> por decomposição dos carbonatos existentes nessas rochas. Como resultado, os efluentes gasosos emitidos dos fornos de clínquer no setor cimenteiro caracterizam-se por terem pressão próxima da atmosférica e concentração moderada em CO<sub>2</sub>, atingindo valores de cerca de 30 %, situação interessante para a captação de CO<sub>2</sub>. Neste setor e na visão integrada da cadeia CCUS, o potencial de captação de CO<sub>2</sub>, abrange cinco das seis unidades industriais existentes no país uma vez que a fábrica de Loulé se encontra geograficamente afastada da maioria das outras fontes emissoras industriais não correspondendo ao critério de compatibilização de proximidade de fontes e de locais de armazenamento de 100 km. No futuro, se vier a demonstrar-se vital a captação de

CO<sub>2</sub> desta unidade como forma de atingir metas nacionais de redução de emissões de GEE, as soluções técnicas encontradas para outras unidades produtoras de clínquer poderão, em princípio, ser transpostas para esta unidade, tomando em conta a sua dimensão, uma vez que se trata do mesmo processo produtivo. No entanto, no que respeita ao destino a dar ao CO<sub>2</sub> eventualmente aí captado, pela impossibilidade de armazenamento geológico na região algarvia devido ao risco sísmico aí existente, a melhor solução será a sua utilização, quer como matéria-prima para outras atividades industriais como, por exemplo a síntese de polímeros, quer para a biofixação por atividades comuns na zona sul da Península Ibérica (Algarve e Andaluzia) como são a produção hortofrutícola intensiva em estufas ou a cultura de microalgas.

No setor de produção de clínquer, o potencial de captação de CO<sub>2</sub> das **cinco unidades industriais ultrapassa 4×10<sup>6</sup> ton de CO<sub>2</sub> referidas ao ano de 2013.**

Uma das tecnologias promissoras para a separação de CO<sub>2</sub> na indústria cimenteira é a oxidcombustão cujas vantagens são reconhecidas pela ECRA e que se encontra em demonstração à escala piloto em algumas unidades industriais. A captação de CO<sub>2</sub> por ciclos de carbonatação-calцинаção poderá demonstrar vantagens na aplicação aos efluentes dos fornos de calcinação, sobretudo se for conseguida a integração energética do processo produtivo com o sistema de captação de CO<sub>2</sub>. A separação de CO<sub>2</sub> por membranas constitui uma das soluções tecnológicas possíveis para a captação de CO<sub>2</sub> dos fornos de calcinação da indústria cimenteira.

O impacto ambiental da captação de CO<sub>2</sub> numa unidade industrial assim como a análise da integração energética da captação nos processos já existentes releva-se cada vez mais importante no desenho, projeto e operação das tecnologias de captação e, neste contexto, os sistemas de captação por membranas apresentam diversas vantagens:

- O impacto ambiental dos processos de separação por membranas é menor do que a tecnologia de referência por absorção química porque as tecnologias de membranas não envolvem substâncias com toxicidade química como é o caso das aminas, do metanol ou do amoníaco;

- Os módulos de separação por membranas são soluções “de fim de linha” que podem ser adicionadas no fim de uma cadeia processual já em funcionamento e, por conseguinte, não exigem alterações do processo produtivo já existente;
- A operação dos sistemas de membranas é bastante mais simples do que a operação de sistemas por absorção, adsorção ou por ciclos de regeneração química, pois não requerem a recuperação de absorventes ou de sólidos adsorventes e ou de reagentes;
- Mesmo que o custo associado às membranas ainda seja atualmente elevado, pelo valor dos materiais envolvidos, a ausência da etapa de regeneração de absorventes / sólidos adsorventes, resulta na redução do consumo operacional de energia o que converte os sistemas de membranas em processos com custos de operação mais reduzidos face a outros processos de separação;
- Os sistemas de membranas permitem modificar a dimensão de uma unidade de separação (*scale-up*) por simples adição de um número maior de módulos de separação;
- A operação de sistemas de separação com membranas não gera resíduos ou efluentes que necessitem de tratamento posterior como sucede com diversos sistemas de separação por absorção ou por adsorção.

**Na setor de produção de pasta de papel,** a emissão de CO<sub>2</sub> tem as seguintes origens:

- Caldeiras auxiliares de combustão, que envolvem, sobretudo, resíduos de biomassa florestal gerados pela própria indústria,
- Caldeiras de regeneração do licor negro,
- Processos de cozimento das fibras de celulose que é o núcleo do processo de fabrico da pasta de papel.

Estes efluentes gasosos encontram-se a pressões próximas da pressão atmosférica e apresentam concentrações de CO<sub>2</sub> variáveis entre 18 % e 20 %. Os efluentes gasosos das unidades de produção de pasta de celulose experimentam diversos processos de tratamento para remoção de poluentes que são também usados no setor eletroprodutor: despoeiramento, desnitrificação e dessulfuração. Não contabilizando as emissões da unidade industrial situada em Viana do Castelo pela sua posição

---

geográfica distanciada, o potencial de captação de CO<sub>2</sub> das restantes seis unidades, situadas maioritariamente na região de Aveiro - Leiria e em Setúbal (onde se encontra a maior unidade) corresponde a emissões globais no valor de **5,3×10<sup>6</sup> ton de CO<sub>2</sub> com base nos dados de 2013.**

Na indústria de pasta de papel as possibilidades de melhoria da eficiência energética dos processos produtivos atuais, com a correspondente redução das emissões de CO<sub>2</sub>, através da aplicação da gasificação aos resíduos de biomassa, em substituição pelas caldeiras de combustão convencional, para a cogeração de eletricidade e vapor estão bem identificadas por diversos trabalhos de investigação nos países nórdicos. Adicionalmente, com a adoção da gasificação, o aproveitamento de matérias-primas e subprodutos gerados no próprio processo produtivo (como é o caso do licor negro) poderá ser feito de forma mais eficiente do que a atual, através de diferentes processos reativos e de separação que, no seu conjunto, são atualmente designados genericamente pelo termo “biorefinação” e que tornam fácil a integração direta da etapa de captação de CO<sub>2</sub> na biorefinaria.

Uma vez que o processo de produção pasta de papel também envolve fornos de calcinação, uma das possibilidades para a captação de CO<sub>2</sub> destes efluentes poderá consistir nos ciclos de carbonatação-calcinação, sobretudo se for conseguida a integração energética do processo produtivo com o sistema de captação de CO<sub>2</sub>. Por outro lado, a separação de CO<sub>2</sub> por membranas constitui, de novo, uma das soluções tecnológicas possíveis para a separação de CO<sub>2</sub> das caldeiras de recuperação do licor negro. Parte do CO<sub>2</sub> captado na indústria de pasta de papel poderá ser utilizado na própria indústria nos sistemas de tratamento dos efluentes líquidos para arejamento e correção de pH dos tanques de lamas.

## 25. Possibilidades de sequestração geológica de CO<sub>2</sub> em Portugal

A injeção de CO<sub>2</sub> em formações geológicas efetua-se desde há várias décadas como meio auxiliar para a extração de petróleo e de gás natural que não seriam exploráveis de outra forma e, por isso, as tecnologias para a injeção de CO<sub>2</sub> a grandes profundidades são bem conhecidos no setor de exploração de hidrocarbonetos.

O armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> envolve a injeção do CO<sub>2</sub> no estado supercrítico em formações geológicas adequadas a profundidades de cerca de 1 km. Uma formação geológica adequada é aquela que apresenta evidências de que o CO<sub>2</sub> injetado ficará sequestrado nessa formação de modo seguro e por tempos indefinidamente longos. As características de uma formação geológica que se traduzem nas evidências referidas, oferecem simultaneamente; capacidade de armazenamento, ou seja, espaço de acomodação suficiente, capacidade de injeção a caudais compatíveis com as taxas de captação e ainda capacidade de retenção do CO<sub>2</sub> aí injetado. Formações geológicas com estas características podem ser encontradas em determinados aquíferos salinos, reservatórios de hidrocarbonetos, camadas de carvão, outras formações que contenham níveis consideráveis de matéria orgânica e, ainda, basaltos.

O armazenamento geológico em basaltos é um processo ainda em teste à escala piloto e, por conseguinte, a pesquisa de locais adequados para o armazenamento geológico em Portugal tomou em consideração apenas rochas sedimentares dos tipos mencionados. Por outro lado, em Portugal não existe exploração de petróleo nem de gás natural e por isso, no território nacional, as opções possíveis para a sequestração geológica ficam restringidas à pesquisa de formações de **aquíferos salinos, de camadas de carvão e ainda de outras formações geológicas que contenham matéria orgânica em teores significativos.**

Quando se injetam grandes quantidades de CO<sub>2</sub> numa formação geológica desencadeiam-se vários fenómenos que, ou não acontecem de forma espontânea ou que, mesmo que existam naturalmente, ocorrerão com maior intensidade e amplitude que o habitual. Estes fenómenos são consequência de processos de transferência de

massa (transporte de CO<sub>2</sub> na formação rochosa), transferência de calor, reações biogeoquímicas e ainda processos geomecânicos de interação entre o CO<sub>2</sub> injetado e a formação rochosa. Os mecanismos de sequestração e retenção de CO<sub>2</sub> nestas formações geológicas são diversos e, consoante o tipo de formação, a influência exercida por uns mecanismos é mais relevante por uns do que por outros, quer se exerça no processo de sequestração, quer no processo de confinamento do CO<sub>2</sub> injetado.

No processo de investigação para a identificação de locais geológicos adequados ao armazenamento analisam-se diferentes propriedades litológicas, estruturais e geomorfológicas de uma formação, que possa desempenhar a função de reservatório para o CO<sub>2</sub>, e do espaço envolvente desta formação reservatório. O conjunto destas propriedades permite avaliar e tirar conclusões sobre a existência e a prevalência de diversos **mecanismos de sequestração geológica** nessa formação. A atuação no tempo e a importância relativa de cada um dos mecanismos de sequestração geológica no armazenamento de CO<sub>2</sub> e na segurança desse armazenamento é distinta e dependente das características da formação. Contudo, duas condições são nucleares: a **capacidade** de armazenamento geológico compatível com o ritmo necessário para o escoamento do CO<sub>2</sub> captado e a segurança **do armazenamento** efetuado o que se traduz na evidência de condições para o **confinamento** do CO<sub>2</sub> injetado numa formação. A identificação destas características numa formação geológica segue metodologias internacionalmente definidas e está também condicionada pela **Diretiva Europeia 2009/31/CE relativa ao armazenamento geológico**.

Na avaliação integral de um projeto CCUS, a segurança do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> é um assunto sensível, não apenas sob o ponto de vista técnico mas, sobretudo, sociológico e, a importância da **aceitação por parte da opinião pública** não deve ser, de modo algum, descurada sob pena de se por em risco a viabilidade de execução do projeto. Garantir **a segurança do armazenamento é um objetivo contínuo** e sempre presente em todas as etapas de conceção, planeamento, de execução e de operação de um projeto CCUS. O processo de seleção de um local de armazenamento geológico deverá seguir os critérios definidos internacionalmente e na Diretiva Europeia 2009/31/CE, o projeto, construção e operação da instalação de

---

armazenamento devem ser bem executados e deverão estabelecer-se sistemas de monitorização adequados à estrutura geológica da instalação, suportados num plano de medição, monitorização, verificação e controlo desenvolvido especificamente para as condições locais. Se todas as condições anteriores se verificarem e forem desenvolvidas segundo as boas práticas estabelecidas, então é muito provável que mais do que 99 % do CO<sub>2</sub> injetado fique confinado no complexo de armazenamento durante cem anos e é também provável que mais do que 99 % do CO<sub>2</sub> injetado aí permaneça durante mil anos.

O escrutínio de locais geológicos com potencial de armazenamento é um processo multidisciplinar e iterativo que se inicia com a **identificação de bacias sedimentares**, preferencialmente, em localização geográfica próxima das fontes emissoras onde o CO<sub>2</sub> é captado.

A **Bacia Lusitânica** é a principal bacia sedimentar nacional situada, entre Espinho e Setúbal, ao longo da orla costeira ocidental, contemplando área marítima e continental. As maiores fontes emissoras nacionais sobrepõem na mesma área continental coincidente com a mesma área geográfica continental da Bacia Lusitânica. A Bacia sedimentar do Porto, situada apenas em zona *offshore*, encontra-se a norte da cidade do Porto e estende-se até à Galiza. Na orla costeira Sul situa-se a Bacia sedimentar do Algarve. As características gerais de cada uma destas bacias sedimentares foram analisadas sob o ponto de vista do potencial de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>.

Um dos primeiros critérios de exclusão de locais geológicos para armazenamento de CO<sub>2</sub> é a **evidência de risco sísmico** que possa colocar em perigo o confinamento do CO<sub>2</sub> armazenado e possibilitar a sua fuga para outras formações geológicas e para o meio ambiente (ar ou oceano). Com base no critério da intensidade e frequência da atividade sísmica, a Bacia sedimentar do Algarve e a zona sul da Bacia Lusitânica (correspondente, grosso modo e apenas na área continental, à península de Setúbal) foram excluídas do processo de seleção de locais adequados ao armazenamento geológico em Portugal. Esta conclusão baseou-se nos trabalhos de investigação desenvolvidos no LNEG no projeto europeu COMET.

A Diretiva Europeia 2009/31/CE relativa ao armazenamento geológico prevê a possibilidade de efetuar a sequestração geológica em todo o território nacional de um país incluindo a zona económica exclusiva, contudo, a pesquisa, prospeção e caracterização de formações *offshore* envolve maiores dificuldades técnicas, não apenas na fase inicial de avaliação do potencial de armazenamento mas, sobretudo, na fase de armazenamento que requer infraestruturas para o transporte e para a injeção de CO<sub>2</sub> adequadas ao ambiente oceânico, ou seja, com maior resistência mecânica e química. Para além disso, a confirmar-se a viabilidade técnica de armazenamento na plataforma continental ou fundo oceânico, os custos envolvidos na operação e manutenção das instalações de transporte e injeção de CO<sub>2</sub>, e de monitorização, medição, verificação e controlo das condições de armazenamento poderão revelar-se demasiado dispendiosas face às possibilidades de armazenamento em locais continentais.

Apesar disto, a **Bacia do Porto** (totalmente em situação *offshore*) foi avaliada para identificação de locais para armazenamento geológico, tendo-se identificado duas formações geológicas que, numa primeira fase de avaliação, dão indicações de se encontrarem a profundidades adequadas, terem porosidade e permeabilidade favoráveis à injeção e sequestração geológica, e ainda apresentarem geometria da estrutura do complexo de armazenamento com extensão lateral considerável e confinamento vertical assegurado pela existência de várias estruturas geológicas subjacentes. Entre outras propriedades de uma formação, estas características revelam-se da maior importância na pré-seleção de locais geológicos e foram identificadas de forma bem evidente na Bacia do Porto. As duas formações geológicas identificadas na Bacia do Porto, o **Grupo de Torres Vedras e o Grupo de Silves**, são aquíferos salinos de idade Mesozoica que também se encontram na Bacia Lusitânica. No entanto, na Bacia Lusitânica, estas formações de aquíferos salinos, não se encontram em localizações compatíveis com os critérios de seleção adotados: 1) as formações referidas localizam-se a profundidades muito elevadas, por vezes a cerca de 3km; 2) em locais onde foram identificadas a profundidades inferiores a 2 km, ou o risco sísmico não é negligenciável, ou as formações situam-se na proximidade de aquíferos de água potável de extrema relevância.

O potencial de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> no Grupo de Torres Vedras e no Grupo de Silves tem sido estudado por diversas equipas de investigação nacionais que estimaram e a capacidade de armazenamento nestes **aquíferos salinos em cerca de 845×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>**, mas localizada maioritariamente (95 %) em posições geográficas *offshore*, pelas razões expostas.

O armazenamento de CO<sub>2</sub> em camadas de carvão é outra possibilidade para ao armazenamento geológico. A sequestração em carvão apresenta vantagens face aos aquíferos salinos uma vez que o CO<sub>2</sub> é um constituinte natural do carvão onde é adsorvido de forma preferencial perante o metano. As explorações de carvão em Portugal foram abandonadas na última década do séc. XX mas, na **Bacia Carbonífera do Douro** ainda restam quantidades interessantes de carvão que não têm utilidade industrial. O potencial de armazenamento das camadas de carvão da Bacia Carbonífera do Douro foi estimado, por testes de adsorção em simulações laboratoriais, em cerca de 60×10<sup>6</sup> ton CO<sub>2</sub>.

A possibilidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> em formações geológicas contendo teores consideráveis de matéria orgânica e constituintes de sistemas petrolíferos foi também avaliada neste trabalho. Por meio do levantamento bibliográfico da literatura disponível e de relatórios de sondagens identificou-se a Formação de Água de Madeiros (pertencente ao Grupo de Coimbra), a Formação de Vale das Fontes (incluída no Grupo de Brenha) e a Formação de Cabaços como tendo níveis de matéria orgânica e características que as classificam como sendo rochas geradoras de hidrocarbonetos. A Formação de Montejunto foi também identificada como possuindo níveis consideráveis de matéria-orgânica e situando-se a profundidades adequadas para a injeção de CO<sub>2</sub>. A presença de matéria orgânica numa formação geológica, encarada como um potencial reservatório para o CO<sub>2</sub> é de extrema importância sob o ponto de vista da adequação ao armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> uma vez que a adsorção química de CO<sub>2</sub> na matéria orgânica existente numa rocha é reconhecido como sendo o mecanismo de sequestração geológico mais eficaz de todos. Embora as formações referidas se encontrem bem estudadas sob o ponto de vista das suas características geológicas, os estudos publicados têm incidido em amostras, sobretudo, de

afloramentos e com ênfase nas características litológicas, palinológicas e geoquímicas destas amostras. Por estas razões não foi possível encontrar dados relativos às propriedades geomecânicas (porosidade, permeabilidade, saturação em fluidos, etc.) destas formações em profundidade que permitissem efetuar uma aproximação prévia sobre a avaliação do potencial de armazenamento geológico. Para prosseguir estes estudos é essencial obter amostras de profundidade, de testemunhos de sondagens, que se encontrem em bom estado de conservação, e proceder à determinação experimental, quer dos parâmetros geomecânicos referidos quer efetuar ensaios de injeção de CO<sub>2</sub> nestas amostras de profundidade simulando as condições reais de pressão e temperatura na formação.

## **26. Desenvolvimento futuro na perspetiva da aplicação das tecnologias CCUS em Portugal**

O desenvolvimento das tecnologias CCUS em Portugal deverá ser encarado numa perspetiva regional que envolva, não apenas a Espanha mas também os países do norte de África (Marrocos, Argélia) devido não só à proximidade geográfica mas também pelas relações comerciais existentes no setor da energia. Esta mesma visão foi já adotada no projeto europeu COMET que teve como objetivo avaliar a possibilidade de implantação de uma rede de transporte de CO<sub>2</sub> mediterrânea. Esta estratégia regional integradora das tecnologias CCUS está também em curso num conjunto de países nórdicos – Dinamarca, Finlândia, Islândia, Noruega e Suécia – que globalmente, se caracterizam por terem economias robustas, elevado nível de industrialização em setores altamente especializados e ainda por terem uma forte componente de abastecimento de energia primária de fontes renováveis, quer hídrica (Noruega), quer de biomassa (Finlândia). Através do consórcio NORDICCS, este conjunto de países reconhece o potencial acrescido resultante da conjugação das sinergias e dos pontos fortes inerentes a cada país com o objetivo de desenvolvimento das tecnologias CCUS

com vantagens multilaterais. A colaboração em projetos conjuntos possibilita, não apenas a economia de escala, mas também a repartição dos custos de investimento pelos diferentes beneficiários e intervenientes num determinado projeto CCUS. Os consórcios permitem ainda o desenvolvimento tecnológico mais célere por ser possível testar diferentes situações práticas em simultâneo e em ambientes industriais reais, contudo, a mais-valia dos consórcios será certamente a difusão do conhecimento e experiências com a possibilidade de articular e integrar soluções que provavelmente não seriam possíveis com o esforço unitário, isolado.

De facto, ao nível da Península Ibérica, adivinham-se também mais oportunidades de desenvolvimento das tecnologias CCUS através da integração regional das potencialidades de Portugal e de Espanha. A título de ilustração desta perspetiva, refiram-se os dois exemplos:

- Na região norte de Portugal, o tecido industrial caracteriza-se por unidades de dimensão modesta em setores de atividade distintos e, por isso, as fontes emissoras são muito difusas e com volumes de emissão de CO<sub>2</sub> reduzidos mas, a região vizinha da Galiza conta um nível de industrialização significativo. É altamente provável que a associação das emissões de CO<sub>2</sub> da região norte de Portugal com as emissões da Galiza, cruzada com a adoção de uma rede de transporte conjunta, possa justificar um projeto de sequestração geológica em parceria. A verificar-se esta hipótese de integração de esforços bilaterais, seria possível partilhar também o mesmo local de armazenamento geológico: a Bacia sedimentar do Porto que se estende *offshore* em território nacional e espanhol e que revela a existência de formações geológicas com bons indicadores para a sequestração geológica de CO<sub>2</sub>.
- Na região sul do país, na Bacia do Algarve, não se verificam condições de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em segurança devido ao risco sísmico da região não desprezável. Contudo, na região de Setúbal /Sines existem as maiores unidades industriais do país correspondentes às maiores fontes emissoras de CO<sub>2</sub> e, por conseguinte, a um potencial de captação de CO<sub>2</sub> significativo. A vizinha região espanhola de Andaluzia caracteriza-se por ter grande intensidade de

produção de produtos hortofrutícolas em estufas onde o CO<sub>2</sub> captado das fontes emissoras da região de Setúbal /Sines poderia, eventualmente, ser utilizado.

Face a outras regiões do mundo, América do Norte, Austrália, Noruega, Japão, onde o nível de desenvolvimento tecnológico é elevado, a União Europeia está atrasada no número de iniciativas e de projetos para a aplicação das tecnologias CCUS, apesar de, prontamente, ter existido a iniciativa de legislar sobre sequestração geológica de CO<sub>2</sub>, criando em 2009 a Diretiva CCS. Volvidos sete anos desde a entrada em vigor da Diretiva CCS, o número de unidades CCUS atualmente existentes na Europa é inferior ao número de projetos que, entretanto, ou foi abandonado, ou se mantém estagnado. O mercado europeu CELE, das licenças de emissão de CO<sub>2</sub>, não funciona de acordo com as expectativas para as quais foi concebido e projetado pois, os preços das licenças de emissão de CO<sub>2</sub> mantêm-se muito aquém dos valores inicialmente estimados em 20€ /ton de CO<sub>2</sub>. Refugiando-se no argumento do perigo da “fuga de carbono”, os decisores políticos da UE têm cedido aos *lobbies* de diversos setores industriais e recuado na definição de um enquadramento legislativo que deveria forçar a adoção da captação de CO<sub>2</sub> em determinadas indústrias altamente poluentes (cimenteiras, siderurgias, refinarias, outras indústrias químicas) e com elevados níveis de emissão de CO<sub>2</sub>. As dificuldades no estabelecimento do pacto internacional, englobando um número significativo de países, sobretudo os maiores emissores, com o objetivo concertado de redução efetiva das emissões de CO<sub>2</sub> e que conduziu ao Acordo de Paris, concretizado apenas no final de 2015, também contribuíram para este cenário. Contudo, é convicção da autora que, enquanto a emissão industrial de CO<sub>2</sub> para a atmosfera não for encarada da mesma forma poluente como a emissão de partículas, de óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>) ou de enxofre (SO<sub>x</sub>), e legislada com a quantificação de limites máximos de emissão, como acontece com os poluentes mencionados, o panorama atual não se modificará e as soluções adotadas, baseadas meramente em mecanismos de mercado, como os que foram estabelecidos pelo Protocolo de Kyoto, não passarão de meros exercícios de camuflagem ambientalista e de artifícios de administração política. O grave problema da alteração da composição da atmosfera da Terra, pela presença de GEE em quantidades cada vez maiores é um problema global que afeta toda a biosfera e cuja resolução é eminentemente tecnológica e sociológica

(porque afeta o bem-estar das populações) mas não é um problema de resolução económica nem simplesmente política. No presente, todos os políticos e decisores responsáveis admitem a gravidade do problema das alterações climáticas e a urgência de atuar em conformidade mas, depois, passando das palavras aos atos, recuam no momento de intervenção porque “como o problema é global”, universal até, a “atuação também terá que ser universal”. Este não é um argumento credível para justificar a inércia perante a progressão significativa da degradação da composição do ar atmosférico: na história da humanidade não existe registo de alguma vez ter existido unanimidade de opiniões e convergência de atuação em assuntos que poderiam, até eventualmente, nutrir maior simpatia ou compaixão e, por isso, usar como justificação, para a inação, a necessidade do acordo universal trata-se de demagogia política.

Assim, é imperativo criar um novo quadro legislativo que elimine a indefinição atual do conceito de GEE e que reveja o conceito da emissão de CO<sub>2</sub>, e dos outros GEE para a atmosfera, transformando-o em emissão poluente porque, efetivamente, é disso que se trata.

Tecnologicamente, em termos de tipologia de equipamentos, de sistemas operativos (colunas de absorção e de regeneração) e de nível de investimento, não existe diferença entre os atuais processos de captação de SO<sub>2</sub> e a captação de CO<sub>2</sub> por absorção química com aminas. A diferença reside no facto de ser obrigatória a captação de SO<sub>2</sub> sem a qual a central termoelétrica não estaria autorizada a funcionar mas, pelo contrário, não existir limitação para as emissões de CO<sub>2</sub>: é sempre possível adquirir mais licenças no mercado CELE e, por isso, o problema resume-se a uma questão de preço do produto final que é imputado ao consumidor. Enquanto o CO<sub>2</sub> não for tratado como um poluente, no que se refere ao contexto das emissões industriais, haverá sempre a desculpa de não se aplicarem as tecnologias de captação por razões económicas. Quando uma substância é considerada como um poluente as imposições legais obrigam à adoção de medidas de restrição das emissões independentemente das tecnologias em questão serem ou não dispendiosas.

Para além disso, é também necessário investir na informação do público em geral e na formação de técnicos especializados, para que as empresas possam contar mais apoio

---

na adoção de medidas diretas de redução as emissões de GEE mas também, numa perspetiva abrangente, na implementação de medidas indiretas, relacionadas com a eficiência energética, com a redução do consumo de matérias-primas, com a valorização de resíduos e de subprodutos, entre outras possibilidades de melhorar o processo produtivo.

Num futuro próximo, as tecnologias CCUS representarão uma forma eficaz de reduzir substancialmente as emissões de CO<sub>2</sub> das grandes fontes estacionárias e experimentarão ainda maior desenvolvimento tecnológico e grande disseminação geográfica sendo também aplicadas no país.

A cadeia processual CCUS criou um novo paradigma que envolve simultaneamente:

- Novas associações de processos tecnológicos para a captação de CO<sub>2</sub>,
- Novas formas de analisar, numa perspetiva integradora o consumo de energia, de matérias-primas e o seu reaproveitamento em unidades industriais e,
- Novos modos de encarar a utilização dos recursos geológicos e do espaço do subsolo.

A magnitude do investimento necessário para a aplicação de uma cadeia CCUS integral é substancial e, este facto tem sido a causa da falta de implementação destas tecnologias. Mas também a falta de vontade política para criar regulamentação que obrigue à colocação em prática destas tecnologias que se reconhecem terem uma importância fundamental para estabilizar a composição química da atmosfera da Terra.

## REFERÊNCIAS



- Aarnes, J., Carpenter, M., Flach, T., Solomon, S., Sollie, O. K., Johnson, K., Røsnes, O., e Selmer-Olsen, S. (2010). "CO2QUALSTORE Guideline for Selection and Qualification of Sites and Projects for Geological Storage of CO<sub>2</sub>." DNV - Det Norske Veritas.
- Aarnes, J. E., Selmer-Olsena, S., Carpenter, M. E., e Flach, T. A. (2009). "Towards guidelines for selection, characterization and qualification of sites and projects for geological storage of CO<sub>2</sub>." *Energy Procedia*, 1, 1735-1742.
- Abanades, J. C. (2002). "The maximum capture efficiency of CO<sub>2</sub> using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO<sub>3</sub>." *Chemical Engineering Journal*, 90(3), 303-306.
- Abas, N., e Khan, N. (2014). "Carbon conundrum, climate change, CO<sub>2</sub> capture and consumptions." *Journal of CO2 Utilization*, 8, 39-48.
- Aboudheir, A., e Elmoudir, W. (2013). "Design Parameters Affecting the Commercial Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture Plants." *Energy Procedia*, 37(0), 1517-1522.
- Abu-Zahra, M. R. M., Abbas, Z., Singh, P., e Feron, P. (2013). "Carbon Dioxide Post-Combustion Capture: Solvent Technologies Overview, Status and Future Directions." In: *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments*, A. Mendez-Vilas, ed., Formatex Research Center, 923-934.
- Abunowara, M., e Elgarni, M. (2013). "Carbon Dioxide Capture from Flue Gases by Solid Sorbents." *Energy Procedia*, 37, 16-24.
- Adeosun, A., Abbas, Z., e Abu-Zahra, M. R. M. (2013). "Screening and Characterization of Advanced Amine Based Solvent Systems for CO<sub>2</sub> Post-Combustion Capture." *Energy Procedia*, 37(0), 300-305.
- ADNOC - Abu Dhabi National Oil Company, e Masdar - Abu Dhabi Future Energy Company. (2013). "Adnoc and Masdar project (slide presentation)." Global CCS Institute, 11.
- Agência Portuguesa do Ambiente. (2013). "Tabela de Alocação Nacional (NAT) para o período 2013-2020. Disponível em <http://www.apambiente.pt/zdata/DPAAC/CELE/NAT%20PT-final.pdf>. Consultado em dezembro de 2015." In: *Alocação de licenças de emissão gratuitas no período 2013-2020*, APA, <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=17&subref=295&sub2ref=549&sub3ref=552>, 8.
- Agência Portuguesa do Ambiente (APA), Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL), e Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (DAO-UA). (2015). "Estratégia Nacional para o Ar 2020 (ENAR 2020) – Cenários e Projeções para 2020. Versão para consulta pública." Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia, Lisboa.
- Agência Portuguesa do Ambiente (APA), e Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e Energia. (2015a). "Estratégia Nacional de Adaptação às Alterações Climáticas (ENAAC 2020)." Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia, Lisboa.
- Agência Portuguesa do Ambiente (APA), e Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e Energia. (2015b). "PNAC Programa Nacional para as Alterações Climáticas." Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia, Lisboa.
- Agência Portuguesa do Ambiente (APA), e Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e Energia. (2015c). "Quadro Estratégico da Política Climática (QEPIC)." Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia, Lisboa.

- Agência Portuguesa para o Ambiente (APA). (2012). "CELE - Lista Nacional de instalações abrangidas e alocação preliminar de licenças de emissão gratuitas no período 2013-2020 (t CO<sub>2</sub>), (alínea o) do n.º 1 do art.º 4 DL 30/2010)."
- Agência Portuguesa para o Ambiente (APA), e Comité Executivo da Comissão para as Alterações Climáticas. (2012). "Roteiro Nacional de Baixo Carbono 2050 - Análise técnica das opções de transição para uma economia de baixo carbono competitiva em 2050." Agência Portuguesa para o Ambiente, Amadora, Portugal.
- Ainsworth, B., Allinson, G., Berly, T., Causebrook, R., Chirinos, A., Cinar, Y., Cook, P., Dance, T., Daniel, R., Dodds, K., Esterle, J., Faiz, M., Funnell, R., Gibson-Poole, C., Golab, A., Gurba, L., Hennig, A., Kaldi, J., Kirste, D., Paterson, L., Sherlock, D., Tingate, P., Underschultz, J., Vakarelov, B., van Ruth, P., e Watson, M. (2008). "Storage Capacity Estimation, Site Selection and Characterisation for CO<sub>2</sub> Storage Projects ", Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies (CO2CRC), Canberra.
- Al-Meshari, A. (2013). "Uthmaniyah CO<sub>2</sub>-EOR Demonstration Project. Saudi Aramco presentation at Projects Interaction and Review Team (PIRT) Meeting." In: *2013 CSLF Technical Group Meeting*, CSLF, Rome.
- Albarracin Zaidiza, D., Billaud, J., Belaissaoui, B., Rode, S., Roizard, D., e Favre, E. (2014). "Modeling of CO<sub>2</sub> post-combustion capture using membrane contactors, comparison between one- and two-dimensional approaches." *Journal of Membrane Science*, 455(0), 64-74.
- Alfredsson, H. A., Wolff-Boenisch, D., e Stefánsson, A. (2011). "CO<sub>2</sub> sequestration in basaltic rocks in Iceland: Development of a piston-type downhole sampler for CO<sub>2</sub> rich fluids and tracers." *Energy Procedia*, 4(10<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies), 3510-3517.
- Almeida, C., Mendonça, J. J. L., Jesus, M. R., e Gomes, A. J. (2000). "Sistemas Aquíferos de Portugal Continental." Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos-SNIRH, Lisboa.
- Alonso, M., Rodríguez, N., Grasa, G., e Abanades, J. C. (2009). "Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO<sub>2</sub> from a combustion flue gas." *Chemical Engineering Science*, 64(5), 883-891.
- Alves, D. A. d. P. (2008). "Sequestro e armazenamento de CO<sub>2</sub>: aplicação da tecnologia em Portugal," Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Andersen, A., Divekar, S., Dasgupta, S., Cavka, J. H., Aarti, Nanoti, A., Spjelkavik, A., Goswami, A. N., Garg, M. O., e Blom, R. (2013). "On the development of Vacuum Swing adsorption (VSA) technology for post-combustion CO<sub>2</sub> capture." *Energy Procedia*, 37(0), 33-39.
- Anderson, C., Harkin, T., Ho, M., Mumford, K., Qader, A., Stevens, G., e Hooper, B. (2013). "Developments in the CO2CRC UNO MK 3 Process: A Multi-component Solvent Process for Large Scale CO<sub>2</sub> Capture." *Energy Procedia*, 37(0), 225-232.
- Anderson, C., Ho, M., Harkin, T., Wiley, D., e Hooper, B. (2014). "Large scale economics of a precipitating potassium carbonate CO<sub>2</sub> capture process for black coal power generation." *Greenh. Gases*, 4(1), 8-19.
- Andrus, H. E., Burns, G., Chiu, J. H., Liljedahl, G. N., Stromberg, P. T., e Thibeault, P. R. (2008). "ALSTOM Hybrid Combustion-Gasification Chemical Looping Coal Power Technology Development. Phase III - Final Report (DOE/NETL Cooperative Agreement No. DE-FC26-03NT41866)." U.S. Department of Energy - National Energy Technology Laboratory, Alstom Power Inc. , Pittsburgh, U.S.A.

- Anthonsen, K. L., Aagaard, P., Bergmo, P. E. S., Gislason, S. R., Lothe, A., Mortensen, G. M., e Snæbjörnsdóttir, S. Ó. (2014). "Characterisation and selection of the most prospective CO<sub>2</sub> storage sites in the Nordic region." Nordic CCS Competence Centre (NORDICCS).
- Arasto, A. (2015). "CCS and Pulp and Paper Industry." In: *CCS in Process Industries - State-of-the-Art and Future Opportunities*, [www.ieaghg.org](http://www.ieaghg.org), Lisboa, Portugal.
- Assembleia da República Portuguesa. (2007). "Lei n.º 58/2007 de 4 de Setembro: Aprova o Programa Nacional da Política de Ordenamento do Território (PNPOT)." Diário da República, 1.ª série, N.º 170, 6126 - 6181.
- Assembleia da República Portuguesa. (2015). "Lei n.º 54/2015 de 22 de Junho: Bases do regime jurídico da revelação e do aproveitamento dos recursos geológicos existentes no território nacional, incluindo os localizados no espaço marítimo nacional." Diário da República, 1.ª série, N.º 119, 4296-4308.
- Azzolina, N. A., Nakles, D. V., Gorecki, C. D., Peck, W. D., Ayash, S. C., Melzer, L. S., e Chatterjee, S. (2015). "CO<sub>2</sub> storage associated with CO<sub>2</sub> enhanced oil recovery: A statistical analysis of historical operations." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 37, 384-397.
- Baade, W. F., Farnand, S. G., Hutchison, R. L., e Welch, K. (2012). "CO<sub>2</sub> capture from SMRs: A demonstration project." *Hydrocarbon Processing* (september 2012), 63-68.
- Bachu, S. (2000). "Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change." *Energy Conversion and Management*, 41(9), 953-970.
- Bachu, S. (2002). "Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO<sub>2</sub> phase space." *Energy Conversion and Management*, 43(1), 87-102.
- Bachu, S. (2003). "Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change." *Environmental Geology*, 44(3), 277-289.
- Bachu, S. (2007). "Carbon dioxide storage capacity in uneconomic coal beds in Alberta, Canada: Methodology, potential and site identification." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(3), 374-385.
- Bachu, S. (2015). "Review of CO<sub>2</sub> storage efficiency in deep saline aquifers " *International Journal of Greenhouse Gas Control* (doi:10.1016/j.ijggc.2015.01.007).
- Bachu, S., Bonijoly, D., Bradshaw, J., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N. P., e Mathiassen, O. M. (2007). "CO<sub>2</sub> storage capacity estimation: Methodology and gaps." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(4), 430-443.
- Bachu, S., e Brant Bennion, D. (2009). "Dependence of CO<sub>2</sub> -brine interfacial tension on aquifer pressure, temperature and water salinity." *Energy Procedia*, 1(1), 3157-3164.
- Balfe, M. C., Augustsson, O., Tahoces-soto, R., e Bjerge, L.-M. H. (2014). "Alstom's Regenerative Calcium Cycle - Norcem Derisking Study: Risk Mitigation in the Development of a 2<sup>nd</sup> Generation CCS Technology." *Energy Procedia*, 63, 6440-6454.
- Baptista, J. P. M. M. d. S. (2011). "Caracterização de Formações da Bacia Lusitaniana (zona emersa) para a produção de gás natural (não convencional)," MSc tese, Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Barker, D. (2010). "Global Technology Roadmap for CCS in Industry - Sectoral Assessment: cement." Mott MacDonald Ltd., Brighton.

- Barker, D. J., Turner, S. A., Napier-Moore, P. A., Clark, M., e Davison, J. E. (2009). "CO<sub>2</sub> Capture in the Cement Industry." *Energy Procedia*, 1(1 GHGT-9), 87-94.
- Barzagli, F., Lai, S., e Mani, F. (2013). "CO<sub>2</sub> Capture by Liquid Solvents and their Regeneration by Thermal Decomposition of the Solid Carbonated Derivatives." *Chemical Engineering & Technology*, 36(11), 1847-1852.
- Beaubien, S. E., Jones, D. G., Gal, F., Barkwith, A. K. A. P., Braibant, G., Baubron, J. C., Ciotoli, G., Graziani, S., Lister, T. R., Lombardi, S., Michel, K., Quattrocchi, F., e Strutt, M. H. (2013). "Monitoring of near-surface gas geochemistry at the Weyburn, Canada, CO<sub>2</sub>-EOR site, 2001 - 2011." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16, Supplement 1(0), S236-S262.
- Beicip-Franlab. (1996). "Geochemical Evaluation of the Lusitanian and Porto basins." DGEG-DPEP, Ministério da Economia - Secretaria de Estado da Indústria e Energia - Gabinete para a Pesquisa e Exploração de Petróleo, Paris.
- Berner, R. A., e Kothavala, Z. (2001). "GEOCARB III: A revised model of atmospheric CO<sub>2</sub> over Phanerozoic time." *American Journal of Science*, 301, 182 - 204.
- Berry H. Tew, J., Pashin, J. C., Carroll, R. E., Jr, R. H. G., Raymond, D. E., McIntyre, M., e Payton, J. W. (2004). "Geological Screening Criteria for Sequestration of CO<sub>2</sub> in Coal: Quantifying Potential of the Black Warrior Coalbed Methane Fairway, Alabama." *submitted to the U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory in partial fulfillment of contract DE-FC26-00NT40927*, Geological Survey of Alabama.
- Berstad, D., Anantharaman, R., Blom, R., Jordal, K., e Arstad, B. (2014). "NGCC post-combustion CO<sub>2</sub> capture with Ca/carbonate looping: Efficiency dependency on sorbent properties, capture unit performance and process configuration." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 24(0), 43-53.
- Berstad, D., Anantharaman, R., e Nekså, P. (2013). "Low-temperature CO<sub>2</sub> capture technologies - Applications and potential." *International Journal of Refrigeration*, 36(5), 1403-1416.
- BEST - Bellona Environmental CCS Team. (2011). "CCS projects worldwide - status per November 2011. Database accessed in September 2014." The Bellona Foundation.
- Beurden, P. v. (2004). "On the catalytic aspects of steam-methane reforming - A Literature Survey." *ECN-I-04-003*, Energy research Centre of the Netherlands (ECN), Petten, the Netherlands.
- Bjerge, L.-M., e Brevik, P. (2014). "CO<sub>2</sub> Capture in the Cement Industry, Norcem CO<sub>2</sub> Capture Project (Norway)." *Energy Procedia*, 63(0), 6455-6463.
- Blackford, J., Beaubien, S., Foekema, E., Gemeni, V., Gwosdz, S., Jones, D., Kirk, K., Lions, J., Metcalfe, R., Moni, C., Smith, K., Steven, M., West, J., e Ziogou, F. (2014a). "A Guide to potential impacts of leakage from CO<sub>2</sub> storage." RISC Consortium 2010–2013 of EU 7<sup>th</sup> FP Project n.240837.
- Blackford, J., Beaubien, S., Foekema, E., Gemeni, V., Gwosdz, S., Jones, D., Kirk, K., Lions, J., Metcalfe, R., Moni, C., Smith, K., Steven, M., West, J., e Ziogou, F. (2014b). "A guide to potential impacts of leakage from CO<sub>2</sub> storage: Research into impacts and safety in CO<sub>2</sub> storage (RISC)." RISC consortium: European Union's 7<sup>th</sup> Framework Programme grant agreement no. 240837.
- Blasing, T. J. (2015). "Recent Greenhouse Gas Concentrations. CDIAC - Carbon Dioxide Information Analysis Center." <[http://cdiac.ornl.gov/pns/current\\_ghg.html](http://cdiac.ornl.gov/pns/current_ghg.html)  
<[http://cdiac.ornl.gov/ftp/trends/co2\\_emis/Preliminary\\_CO2\\_emissions\\_2012.xlsx](http://cdiac.ornl.gov/ftp/trends/co2_emis/Preliminary_CO2_emissions_2012.xlsx)> (October 2015).

- Blue Source. (2008). "Blue Source's Greenhouse Gas Emission Reduction Protocol for SandRidge CO<sub>2</sub> LLC's capture of Vent-Stack CO<sub>2</sub> at Pikes Peak in Combination with Enhanced Oil Recovery Operations." SandRidge Energy Inc.
- Boavida, D., Carneiro, J., Martinez, R., van den Broek, M., Ramirez, A., Rimi, A., Tosato, G., e Gastine, M. (2013). "Planning CCS Development in the West Mediterranean." *Energy Procedia*, 37(0), 3212-3220.
- Boavida, D., Carneiro, J. F., Ramirez, A., Martinez, R., Czernichowski-Lauriol, I., Tosato, G., Rimi, A., Zarhloule, Y., Simões, S., e Cabal, H. (2011). "Integrated infrastructure for CO<sub>2</sub> transport and storage in the west Mediterranean." *Energy Procedia*, 4, 2440-2447.
- Boden, T., Marland, G. H., e Andres, B. (2015). "Global CO<sub>2</sub> Emissions from Fossil-Fuel Burning, Cement Manufacture and Gas Flaring: 1751-2011." Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, <http://cdiac.ornl.gov/>.
- Bosoaga, A., Masek, O., e Oakey, J. E. (2009). "CO<sub>2</sub> Capture Technologies for Cement Industry." *Energy Procedia*, 1(1), 133-140.
- Bouc, O., Bellenfant, G., Dubois, D., Guyonnet, D., Rohmer, J., Wertz, F., Gastine, M., Jacquemet, N., Vong, C. Q., Grataloup, S., Picot-Colbeaux, G., e Fabriol, H. (2011). "Safety criteria for CO<sub>2</sub> geological storage: Determination workflow and application in the context of the Paris Basin." *Energy Procedia*, 4(0), 4020-4027.
- BP - British Petroleum. (2015). "BP Statistical Review of World Energy - June 2015." BP - British Petroleum, London.
- Bradshaw, J., Bachu, S., Bonijoly, D., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N. P., e Mathiassen, O. M. (2007). "CO<sub>2</sub> storage capacity estimation: Issues and development of standards." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(1), 62-68.
- Brennan, S. T. (2014). "The U. S. Geological Survey carbon dioxide storage efficiency value methodology: Results and observations." *Energy Procedia*, 63, 5123-5129.
- Brennecke, J. F., Ashfeld, B. L., Maginn, E. J., Schneider, W. F., e Stadtherr, M. A. (2012). "Novel Ionic Liquids for Pre-Combustion CO<sub>2</sub> Capture." In: *GCEP Program 73*, Global Climate & Energy Project.
- Brown, J., Graver, B., Gulbrandsen, E., Dugstad, A., e Morland, B. (2014a). "Update of DNV Recommended Practice RP-J202 with Focus on CO<sub>2</sub> Corrosion with Impurities." *Energy Procedia*, 63(0), 2432-2441.
- Brown, S., Martynov, S., Mahgerefteh, H., Fairweather, M., Woolley, R. M., Wareing, C. J., Falle, S. A. E. G., Rutters, H., Niemi, A., Zhang, Y. C., Chen, S., Besnebat, J., Shah, N., Dowell, N. M., Proust, C., Farret, R., Economou, I. G., Tsangaris, D. M., Boulougouris, G. C., e Van Wittenberghe, J. (2014b). "CO<sub>2</sub>QUEST: Techno-economic Assessment of CO<sub>2</sub> Quality Effect on Its Storage and Transport." *Energy Procedia*, 63, 2622-2629.
- Bucklin, R. W., e Schendel, R. L. (1984). "Comparison of Fluor Solvent and Selexol Processes." *Energy Progress*, 4(3), 137-142.
- Budisa, N., e Schulze-Makuch, D. (2014). "Supercritical Carbon Dioxide and Its Potential as a Life-Sustaining Solvent in a Planetary Environment." *Life*, 4, 331-340.
- Buit, L., Ahmad, M., Mallon, W., Hage, F., Zhang, X., e Koenen, M. (2011). "Standards for CO<sub>2</sub>. D3.1.2 - WP3.1 Report. CO<sub>2</sub>Europe Project: Towards a transport infrastructure for large-scale CCS in Europe." EU CO<sub>2</sub>Europe Consortium 2009-2011.

- Burr, B., e Lyddon, L. (2008). "A comparison of physical solvents for acid gas removal." In: *87<sup>th</sup> Annual Gas Processors Association (GPA) Convention*, The Gas Processors Association, Grapevine, Texas, 14.
- Burton, E. (2015). "International activities on NGCC-CCS." In: *Staff Workshop on Research Opportunities for Application of Carbon Capture Technologies to California Natural Gas Power Plants*, California Energy Commission Sacramento, California.
- Busch, A., Alles, S., Gensterblum, Y., Prinz, D., Dewhurst, D. N., Raven, M. D., Stanjek, H., e Krooss, B. M. (2008). "Carbon dioxide storage potential of shales." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(3), 297-308.
- Busch, A., Alles, S., Krooss, B. M., Stanjek, H., e Dewhurst, D. (2009). "Effects of physical sorption and chemical reactions of CO<sub>2</sub> in shaly caprocks." *Energy Procedia*, 1(1), 3229-3235.
- Calm, J. M. (2008). "The next generation of refrigerants - Historical review, considerations, and outlook." *International Journal of Refrigeration*, 31(7), 1123-1133.
- Capture Power Ltd. (2012). "White Rose Carbon Capture and Storage Project - Environmental Scoping Report." Capture Power Ltd.
- Carbon Sequestration Leadership Forum. (2010). "2010 CSLF Technology Roadmap: a global response to the challenge of climate change." CSLF.
- Carbon Sequestration Leadership Forum. (2011). "Strategic Plan Implementation Report." CSLF.
- Carbon Sequestration Leadership Forum, e CSLF Task Force to Examine Risk Assessment Standards and Procedures. (2009). "Phase I Final Report from CSLF Risk Assessment Task Force." Carbon Sequestration Leadership Forum.
- Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF). (2011). "inFocus Carbon Capture & Storage: CO<sub>2</sub> Transportation - is it Safe and Reliable?" Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF).
- Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF). (2013). "Carbon Sequestration Leadership Forum Technology Roadmap 2013 ", Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF).
- Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF), e CSLF Technical Group. (2013). "2013 Annual Report by the CSLF Task Force on Reviewing Best Practices and Standards for Geologic Storage and Monitoring of CO<sub>2</sub> - Initial Compilation of Standards, Best Practices and Guidelines for CO<sub>2</sub> Storage and Monitoring." Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF).
- Cardoso, F. M. C., Cunha, T. A., Terrinha, P., Carneiro, J., e Ribeiro, C. (2012). "The Potential for CO<sub>2</sub> geological storage in the Porto basin (offshore North Portugal)." In: *Para conhecer a Terra: Memórias e notícias de geociências no espaço lusófono*, F. C. Lopes, A. I. Andrade, M. H. Henriques, M. Quinta-Ferreira, M. T. Barata, and R. Pena dos Reis, eds., Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, 69-77.
- Carneiro, J. F., Boavida, D., e Silva, R. (2011). "First assessment of sources and sinks for carbon capture and geological storage in Portugal." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(3), 538-548.
- Carpenter, M., Kvien, K., e Aarnes, J. (2011). "The CO<sub>2</sub>QUALSTORE guideline for selection, characterisation and qualification of sites and projects for geological storage of CO<sub>2</sub>." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 942-951.
- Carpenter, S. M., e Koperna Jr, G. (2014). "Development of the First Internationally Accepted Standard for Geologic Storage of Carbon Dioxide utilizing Enhanced Oil Recovery (EOR) under the

- International Standards Organization (ISO) Technical Committee TC-265." *Energy Procedia*, 63, 3447-3455.
- Carroll, S. A., Keating, E., Mansoor, K., Dai, Z., Sun, Y., Trainor-Guitton, W., Brown, C., e Bacon, D. (2014). "Key factors for determining groundwater impacts due to leakage from geologic carbon sequestration reservoirs." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 29(0), 153-168.
- Casacão, J. P. M. (2015). "Tectono-estratigrafia e modelação de sistemas petrolíferos da Bacia do Porto," master Thesis, Universidade de Lisboa, Lisboa.
- Cavaco, L. E. (2013). "Definição de reservatórios geológicos para armazenamento de energia em ar comprimido e sinergias com produção de energia," MSc, Universidade de Évora, Évora.
- Celia, M. A., Nordbotten, J. M., Court, B., Dobossy, M., e Bachu, S. (2011). "Field-scale application of a semi-analytical model for estimation of CO<sub>2</sub> and brine leakage along old wells." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(2), 257-269.
- Celulose Beira Industrial (Celbi) S. A. (2015). "CELBI - Declaração Ambiental 2014." Grupo Altri, SGPS, S. A., Figueira da Foz.
- Chabanon, E., Bounaceur, R., Castel, C., Rode, S., Roizard, D., e Favre, E. (2015). "Pushing the limits of intensified CO<sub>2</sub> post-combustion capture by gas - liquid absorption through a membrane contactor." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 91(0), 7-22.
- Chadwick, A., Arts, R., Bernstone, C., May, F., Thibeau, S., e Zweigel, P. (2008). "Best practice for the storage of CO<sub>2</sub> in saline aquifers: Observations and guidelines from the SACS and CO2STORE projects." British Geological Survey, Nottingham, U. K., 277.
- Chang, M.-H., Chen, W.-C., Huang, C.-M., Liu, W.-H., Chou, Y.-C., Chang, W.-C., Chen, W., Cheng, J.-Y., Huang, K.-E., e Hsu, H.-W. (2014). "Design and Experimental Testing of a 1.9MWth Calcium Looping Pilot Plant." *Energy Procedia*, 63, 2100-2108.
- Chang, M. H., Huang, C. M., Liu, W. H., Chen, W. C., Cheng, J. Y., Chen, W., Wen, T. W., Ouyang, S., Shen, C. H., e Hsu, H. W. (2013). "Design and Experimental Investigation of Calcium Looping Process for 3-kW<sub>th</sub> and 1.9-MW<sub>th</sub> Facilities." *Chemical Engineering & Technology*, 36(9), 1525-1532.
- Chapel, D. G., Mariz, C. L., e Ernest, J. (1999). "Recovery of CO<sub>2</sub> from Flue Gases: Commercial Trends." In: *Canadian Society of Chemical Engineers annual meeting*, FluorDaniel, Saskatchewan, Canada.
- Chen, S., Lior, N., e Xiang, W. (2015a). "Coal gasification integration with solid oxide fuel cell and chemical looping combustion for high-efficiency power generation with inherent CO<sub>2</sub> capture." *Applied Energy*, 146(0), 298-312.
- Chen, W.-H., Chen, S.-M., e Hung, C.-I. (2013a). "Carbon dioxide capture by single droplet using Selexol, Rectisol and water as absorbents: A theoretical approach." *Applied Energy*, 111(0), 731-741.
- Chen, W., van der Ham, L., Nijmeijer, A., e Winnubst, L. (2015b). "Membrane-integrated oxy-fuel combustion of coal: Process design and simulation." *Journal of Membrane Science*, 492, 461-470.
- Chen, Y., Cao, Y., Sun, X., Yan, C., e Mu, T. (2013b). "New criteria combined of efficiency, greenness, and economy for screening ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16(0), 13-20.
- Choi, Y.-S., Young, D., Nešića, S., e Gray, L. G. S. (2013). "Wellbore integrity and corrosion of carbon steel in CO<sub>2</sub> geologic storage environments: A literature review." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16, Supplement 1(0), S70-S77.

- 
- Ciferno, J. P., Litynski, J. L., e Plasynski, S. I. (2010). "DOE / NETL Carbon Dioxide Capture and Storage RD&D Roadmap." U.S. Department of Energy's (DOE) / National Energy Technology Laboratory (NETL) - Strategic Center for Coal, Pittsburgh, PA, USA.
- CIMPOR - Indústria de Cimentos S. A. (2015a). "Centro de Produção de Alhandra - Declaração Ambiental 2014."
- CIMPOR - Indústria de Cimentos S. A. (2015b). "Centro de Produção de Loulé - Declaração Ambiental 2014."
- CIMPOR - Indústria de Cimentos S. A. (2015c). "Centro de Produção de Souselas - Declaração Ambiental 2014."
- Cloete, M. (2010). "Atlas on Geological Storage of Carbon Dioxide in South Africa." Council for Geoscience, SACCCS.
- CO<sub>2</sub> Capture Project. (2009). "A technical basis for carbon dioxide storage." ISBN: 978-1-872691-48-0, CO<sub>2</sub> Capture Project, London and New York.
- Coca, M. T. (s. d.). "Tecnología de gasificación integrada en ciclo combinado: IGCC. Aplicación real en España: ELCOGAS. Puertollano." ELCOGAS; ENERCLUB - Club Español de la Energía.
- Comissão Europeia. (2008). "Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões: "Duas vezes 20 até 2020 - As alterações climáticas, uma oportunidade para a Europa". COM(2008) 30 final." Bruxelas, 14.
- Comissão Europeia. (2012). "Regulamento (UE) Nº 601/2012 da Comissão de 21 de junho de 2012 relativo à monitorização de comunicação de informações relativas às emissões de gases com efeito de estufa nos termos da Diretiva 2003/87/CE do Parlamento Europeu e do Conselho." Jornal Oficial da União Europeia, 30 - 104.
- Comissão Europeia. (2014). "Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões: Um quadro político para o clima e a energia de 2020 a 2030. COM/2014/015 final." European Union Commission, 21.
- Commission of the European Communities. (2011). "Implementation of Directive 2009/31/EC on the Geological Storage of Carbon Dioxide - Guidance Document 2: Characterisation of the Storage Complex, CO<sub>2</sub> Stream Composition, Monitoring and Corrective Measures." 155.
- Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter. (2006). "1996 Protocol to the Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter, 1972 - London Protocol (as amended in 2006) ", IMO - International Maritime Organization, ed., 25.
- Conway, W., Bruggink, S., Beyad, Y., Luo, W., Melián-Cabrera, I., Puxty, G., e Feron, P. (2015). "CO<sub>2</sub> absorption into aqueous amine blended solutions containing monoethanolamine (MEA), N,N-dimethylethanolamine (DMEA), N,N-diethylethanolamine (DEEA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) for post-combustion capture processes." *Chemical Engineering Science*, 126(0), 446-454.
- Cooper, C. (2009). "A technical basis for carbon dioxide storage." *Energy Procedia*, 1(1), 1727-1733.
- Cormos, C.-C. (2015). "Assessment of chemical absorption/adsorption for post-combustion CO<sub>2</sub> capture from Natural Gas Combined Cycle (NGCC) power plants." *Applied Thermal Engineering*, 82(0), 120-128.

- Correia, G. G., Duarte, L. V., Pereira, A., e Silva, R. L. (2012). "Outcrop gamma-ray spectrometry: Applications to the Sinemurian–Pliensbachian organic-rich facies of the Lusitanian Basin (Portugal)." *Journal of Iberian Geology*, 38(2), 373-388.
- Cowan, R. M., Jensen, M. D., Pei, P., Steadman, E. N., e Harju, J. A. (2011). "Current status of CO<sub>2</sub> capture technology development and application." Energy & Environmental Research Center - University of North Dakota Grand Forks.
- Cuéllar-Franca, R. M., e Azapagic, A. (2015). "Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts." *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 9, 82-102.
- Cunha, P. P., Lemos de Sousa, M. J., A. Pinto de Jesus, Rodrigues, C. F., Antunes, M. T., e Tomás, C. A. (2012). "5. O Carvão em Portugal: Geologia, Petrologia e Geoquímica." In: *O Carvão na Actualidade*, M. J. Lemos de Sousa, C. F. Rodrigues, and M. A. P. D. (eds.), eds., Universidade Fernando Porto, Academia das Ciências de Lisboa, Porto, 309-381.
- Cure, J. D., e Acock, B. (1986). "Crop responses to carbon dioxide doubling: a literature survey." *Agricultural and Forest Meteorology*, 38(1-3), 127-145.
- da Silva, E. F., Kolderup, H., Goetheer, E., Hjarbo, K. W., Huizinga, A., Khakharia, P., Tuinman, I., Mejdell, T., ZahlseN, K., Vernstad, K., Hyldbakk, A., Holten, T., Kvamsdal, H. M., van Os, P., e Einbu, A. (2013). "Emission studies from a CO<sub>2</sub> capture pilot plant." *Energy Procedia*, 37(0), 778-783.
- Dai, Z., Stauffer, P. H., Carey, J. W., Middleton, R. S., Lu, Z., Jacobs, J. F., Hnottavange-Telleen, K., e Spangler, L. H. (2014). "Pre-site Characterization Risk Analysis for Commercial-Scale Carbon Sequestration." *Environmental Science & Technology*, 48(7), 3908-3915.
- Dakota Gasification Company. (2012). "Great Plains Synfuels Plant - factsheet. Disponível em linha: [http://www.dakotagas.com/CO2\\_Capture\\_and\\_Storage/](http://www.dakotagas.com/CO2_Capture_and_Storage/)." Basin Electric, 2.
- Damen, K., Faaij, A., e Turkenburg, W. (2006). "Health, Safety and Environmental Risks of Underground CO<sub>2</sub> Storage – Overview of Mechanisms and Current Knowledge." *Climatic Change*, 74(1), 289-318.
- Darde, V., Thomsen, K., van Well, W. J. M., e Stenby, E. H. (2010). "Chilled ammonia process for CO<sub>2</sub> capture." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 131–136.
- Davidson, C. L., Dahowski, R. T., Dooley, J. J., e McGrail, B. P. (2014). "Modelling the Deployment of CO<sub>2</sub> Storage in U.S. Gas-bearing Shales." *Energy Procedia*, 63, 7272-7279.
- Day, S., Fry, R., e Sakurovs, R. (2011). "Swelling of moist coal in carbon dioxide and methane." *International Journal of Coal Geology*, 86(2-3), 197-203.
- Deflandre, J.-P., Estublier, A., Baroni, A., Daniel, J.-M., e Adjémian, F. (2011). "In Salah CO<sub>2</sub> injection modeling: A preliminary approach to predict short term reservoir behavior." *Energy Procedia*, 4(0), 3574-3581.
- Delprat-Jannaud, F., Korre, A., Shi, J. Q., B., M., A., A., Boavida, D., M., C., Gastine, M., Grunnaleite, I., Bateman, K., Poulsen, N., Sinayuc, C., T., V., S., V., e A., W. (2013). "State-of-the-art review of CO<sub>2</sub> Storage Site Selection and Characterisation Methods." CGS Europe project.
- Deng, L., Kim, T.-J., e Hägg, M.-B. (2009). "Facilitated transport of CO<sub>2</sub> in novel PVAm/PVA blend membrane." *Journal of Membrane Science*, 340(1 - 2), 154-163.
- DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia. (2013). "Sistemas Petrolíferos." *DPEP / Geologia do Petróleo / Sistemas Petrolíferos*, <[www.dgeg.pt/dpep/pt/petroleum\\_pt.htm](http://www.dgeg.pt/dpep/pt/petroleum_pt.htm)> (15/04/13).

- DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia. (2015a). "Balanço energético sintético 2014." Serviços de Planeamento e Estatística da Direcção Geral de Energia e Geologia, Lisboa.
- DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia. (2015b). "Relatório sobre Avaliação dos Riscos que afetam o aprovisionamento de Gás Natural em Portugal: Período 2015-2018." Ministério do Ambiente Ordenamento do Território e Energia.
- Diego, M. E., Arias, B., Grasa, G., Abanades, J. C., Díaz, L., Lorenzo, M., e Sánchez-Biezma, A. (2014). "Calcium Looping with Enhanced Sorbent Performance: Experimental Testing in A Large Pilot Plant." *Energy Procedia*, 63, 2060-2069.
- Dieter, H., Hawthorne, C., Zieba, M., e Scheffknecht, G. (2013). "Progress in Calcium Looping Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture: Successful Pilot Scale Demonstration." *Energy Procedia*, 37, 48-56.
- Dion, L.-M., Lefsrud, M., e Orsat, V. (2011). "Review of CO<sub>2</sub> recovery methods from the exhaust gas of biomass heating systems for safe enrichment in greenhouses." *Biomass and Bioenergy*, 35(8), 3422-3432.
- DiPietro, P., Balash, P. C., e Wallace, M. (2012). "A Note on Sources of CO<sub>2</sub> Supply for Enhanced-Oil-Recovery Operations." *SPE Economics & Management*(April 2012), 69-74.
- DNV - Det Norske Veritas. (2010a). "Design and Operation of CO<sub>2</sub> Pipelines. Recommended Practice DNV-RP-J202." Det Norske Veritas, Høvik, 42.
- DNV - Det Norske Veritas. (2010b). "Qualification Procedures for CO<sub>2</sub> Capture Technology. Recommended Practice DNV-RP-J201." Det Norske Veritas, Høvik, 34.
- DNV - Det Norske Veritas, Engebo, A., Ahmed, N., Rose, E., Hage, L. J., e Helle, K. (2012a). "Norwegian CCS (NCCS) Study: Activity 5 – CO<sub>2</sub> transport." *Report No./DNV 2012-0076 / 13REPT4-2*, Gassnova SF, Norway.
- DNV - Det Norske Veritas, Isaenko, A., Davijany, H. B., Myhrvold, T., Rose, E., Hage, L. J., e Helle, K. (2012b). "Norwegian CCS (NCCS) Study: Activity 3 – CO<sub>2</sub> capture, compression and conditioning." *Report No./DNV 2012-0321 / 13REPT4-2*, Gassnova SF, Norway.
- Doctor, R., Palmer, A., Coleman, D., Davison, J., Hendriks, C., Kaarstad, O., Ozaki, M., Austell, M., Pichs-Madruga, R., e Timashev, S. (2005). "4. Transport of CO<sub>2</sub>." In: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by the Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, B. Metz, O. Davidson, H. d. Coninck, M. Loos, and L. Meyer, eds., Cambridge University Press, New York, 179-193.
- Dooley, J., Davidson, C., e Dahowski, R. (2009). "An Assessment of the Commercial Availability of Carbon Dioxide Capture and Storage Technologies as of June 2009. Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC05-76RL01830." US DOE - United States Department of Energy, Richland, Washington (U.S.A.).
- Drescher, M., Varholm, K., Munkejord, S. T., Hammer, M., Held, R., e de Koeijer, G. (2014). "Experiments and modelling of two-phase transient flow during pipeline depressurization of CO<sub>2</sub> with various N<sub>2</sub> compositions." *Energy Procedia*, 63, 2448-2457.
- Dressel, B., Olsen, D., e DOE/NETL (National Energy Technology Laboratory). (2010). "Geologic Storage Formation Classification: Understanding Its Importance and Impacts on CCS Opportunities in the United States." *DOE/NETL-2010/1420*, DOE / NETL, Pittsburgh, PA, USA.
- Duarte, L. V., Silva, R., Duarte, C. B., Azerêdo, A. C., e Comas Rengifo, M. J. (2009). "Litostratigrafia do Jurássico Inferior da região de S. Pedro de Moel (Bacia Lusitânica, Portugal)." In: *A Terra: conflitos e ordem*, Museu Mineralógico e Geológico da Universidade de Coimbra, Coimbra, 175-185.

- Duarte, L. V., Silva, R. L., e Filho, J. G. M. (2013a). "Variação do COT e pirólise Rock-Eval do Jurássico Inferior da região de S. Pedro de Moel (Portugal). Potencial de geração de hidrocarbonetos." *Comunicações Geológicas*, Tomo 100 Fascículo Especial I (Fácies Carbonatadas Ricas em Matéria Orgânica do Jurássico da Bacia Lusitânica - Novos contributos paleontológicos, sedimentológicos e geoquímicos), 107-111.
- Duarte, L. V., Silva, R. L., Filho, J. G. M., Azerêdo, A. C., Cabral, M. C., Comas-Rengifo, M. J., Correia, G., Ferreira, R., Loureiro, I. M., Paredes, R., Pereira, A., e Ribeiro, N. P. (2013b). "O Projecto PTDC/CTE-GIX/098968/2008 - Estratigrafia de alta resolução das séries marinhas ricas em matéria orgânica do Jurássico Inferior da Bacia Lusitânica: Perspectivas iniciais e resultados obtidos " *Comunicações Geológicas*, Tomo 100 Fascículo Especial I (Fácies Carbonatadas Ricas em Matéria Orgânica do Jurássico da Bacia Lusitânica - Novos contributos paleontológicos, sedimentológicos e geoquímicos), 7-13.
- Duarte, L. V., Silva, R. L., Mendonça Filho, J. G., Ribeiro, N. P., e Chagas, R. B. A. (2012). "High-resolution Stratigraphy, Palynofacies and source rock potential of the Água de Madeiros Formation (Lower Jurassic), Lusitanian Basin, Portugal." *Journal of Petroleum Geology*, 35(2), 105-126.
- Duarte, L. V., Silva, R. L., Veiga de Oliveira, L. C., Comas Rengifo, M. J., e Silva, F. (2010). "Organic-rich facies in the Sinemurian and Pliensbachian of the Lusitanian Basin, Portugal: Total Organic Carbon distribution and relation to transgressive-regressive facies cycles." *Geologica Acta*, 8(3), 325-340.
- Duarte, L. V., e Soares, A. F. (2002). "Litostratigrafia das séries margo-calcárias do Jurássico Inferior da Bacia Lusitânica (Portugal)." *Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro*, 89, 135-154.
- Dubois, L., e Thomas, D. (2012). "Screening of Aqueous Amine-Based Solvents for Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture by Chemical Absorption." *Chemical Engineering and Technology*, 35(3), 513-524.
- Duncan, I. (2013). "Developing a comprehensive risk assessment framework for geological storage of CO<sub>2</sub>." In: *National Energy Technology Laboratory Carbon Storage R&D Project Review Meeting: Developing the Technologies and Infrastructure for CCS*, U.S. Department of Energy.
- Duncan, I. J., Nicot, J.-P., e Choi, J.-W. (2009). "Risk Assessment for future CO<sub>2</sub> Sequestration Projects Based CO<sub>2</sub> Enhanced Oil Recovery in the U.S." *Energy Procedia*, 1(1), 2037-2042.
- EARTO. (2014). "The TRL Scale as a Research & Innovation Policy Tool, EARTO Recommendations." European Association of Research and Technology Organisations, Brussels.
- EASAC - European Academies Science Advisory Council. (2013a). "Carbon capture and storage in Europe." European Academies, Halle/Saale.
- EASAC - European Academies Science Advisory Council. (2013b). "Report on "Capture and Storage in Europe"." EASAC - European Academies Science Advisory Council Cambridge.
- EDP - Gestão da Produção de Energia S.A. (2015a). "Declaração Ambiental 2014 - Central Termoelétrica de Lares."
- EDP - Gestão da Produção de Energia S.A. (2015b). "Declaração Ambiental 2014 - Central Termoelétrica de Sines." EDP - Energias de Portugal, S.A., Sines.
- Edrisi, A., Mansoori, Z., e Dabir, B. (2016). "Urea synthesis using chemical looping process - Techno-economic evaluation of a novel plant configuration for a green production." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 44, 42-51.
- Edwards, R. W. J., Celia, M. A., Bandilla, K. W., Doster, F., e Kanno, C. M. (2015). "A Model To Estimate Carbon Dioxide Injectivity and Storage Capacity for Geological Sequestration in Shale Gas Wells." *Environmental Science & Technology*, 49(15), 9222-9229.

- 
- Eigestad, G., Dahle, H., Hellevang, B., Riis, F., Johansen, W., e Øian, E. (2009). "Geological modeling and simulation of CO<sub>2</sub> injection in the Johansen formation." *Computational Geosciences, Special Issue: Numerical Models for Carbon-Dioxide Storage in Geological Formations*, 13(4), 435-450.
- Eldevik, F., Graver, B., Torbergsen, L. E., e Saugerud, O. T. (2009). "Development of a Guideline for Safe, Reliable and Cost Efficient Transmission of CO<sub>2</sub> in Pipelines." *Energy Procedia*, 1(1), 1579-1585.
- Electric Power Research Institute (EPRI). (2012). "Post combustion Capture (PCC) ", Global CCS Institute, Canberra, Australia.
- Elrod, C. (2014). "Delivering the Future of Clean Power Generation: A Solution for Cost-Competitive, Clean & Reliable Power Generation & CO<sub>2</sub> for Enhanced Oil Recovery." In: *Wyoming Infrastructure Authority Board of Directors – Spring Conference 2014* Wyoming Infrastructure Authority (wyia.org), Cheyenne, U.S.A.
- Eltron Research & Development. (2009a). "Chemical Looping for Economical, Capture-Ready Coal Combustion." In: *Eltron Research & Development's Tech Briefs*, [www.eltronresearch.com](http://www.eltronresearch.com), 2.
- Eltron Research & Development. (2009b). "Direct Contact Chemical Looping Coal Gasification." In: *Eltron Research & Development's Tech Briefs*, [www.eltronresearch.com](http://www.eltronresearch.com), 2.
- Eltron Research & Development. (2011). "High Temperature, Hydrogen Separation: A Carbon Capture Process Technology. Program Overview. Available at [www.eltronresearch.com](http://www.eltronresearch.com)."
- Etminan, S. R., Javadpour, F., Maini, B. B., e Chen, Z. (2014). "Measurement of gas storage processes in shale and of the molecular diffusion coefficient in kerogen." *International Journal of Coal Geology*, 123, 10-19.
- European Commission. (2006). "Integrated Pollution Prevention and Control: Reference Document on Best Available Techniques for the Large Combustion Plants." European Commission.
- European Commission. (2010). "Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: "Energy 2020 - A strategy for competitive, sustainable and secure energy". COM(2010) 639 final." Brussels, 21.
- European Commission. (2011a). "Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: "A Roadmap for moving to a competitive low carbon economy in 2050". COM (2011) 112 Final ", Publications Office of the European Union, Brussels.
- European Commission. (2011b). "Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: "Energy Roadmap 2050". COM(2011) 885 final." Brussels, 24.
- European Commission. (2013a). "2013/163/EU: Commission Implementing Decision of 26 March 2013 establishing the best available techniques (BAT) conclusions under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council on industrial emissions for the production of cement, lime and magnesium oxide." Official Journal of the European Union, L100, 9.4.2013, 1-45.
- European Commission. (2013b). "Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions on the Future of Carbon Capture and Storage in Europe. COM(2013) 180 final." Brussels, 28.
- European Commission. (2014a). "2014/687/EU: Commission Implementing Decision of 26 September 2014 establishing the best available techniques (BAT) conclusions, under Directive 2010/75/EU of

- the European Parliament and of the Council, for the production of pulp, paper and board." Official Journal of the European Union, L284, 30.9.2014, 76–126.
- European Commission. (2014b). "2030 climate and energy goals for a competitive, secure and low-carbon EU economy. Press Release, 22 January 2014." In: *IP/14/54*, Brussels.
- European Commission. (2014c). "Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: "A policy framework for climate and energy in the period from 2020 to 2030". COM (2014) 015 Final", Publications Office of the European Union, Brussels.
- European Commission, Joint Research Centre, e Institute for Energy and Transport. (2014). "2013 Technology Map of the European Strategic Energy Technology Plan (SET-Plan) - Technology Descriptions." *EUR 26345*, European Union, Petten, The Netherlands.
- European Environment Agency's (EEA). (2015a). "EEA Signals 2015 - Living in a changing climate." Publications Office of the European Union, Copenhagen.
- European Environment Agency's (EEA). (2015b). "European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR) database. Disponível em: <http://prtr.ec.europa.eu>." European Commission.
- European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB), Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies, Sustainable Production and Consumption Unit, e European IPPC Bureau. (2013). "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and control." *JRC 83006*, European Union, Luxembourg.
- European Parliament, e European Council. (2009). "Directive 2009/31/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the geological storage of carbon dioxide and amending Council Directive 85/337/EEC, European Parliament and Council Directives 2000/60/EC, 2001/80/EC, 2004/35/EC, 2006/12/EC, 2008/1/EC and Regulation (EC) No 1013/2006." Official Journal of the European Union L140, Volume 52, 114-135.
- European Parliament, e European Council. (2010). "Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control)." Official Journal of the European Union L334, 17-119.
- European Parliament, e European Council. (2011). "Directive 2011/92/EU of the European Parliament and of the Council of 13 December 2011 on the assessment of the effects of certain public and private projects on the environment." Official Journal of the European Union L26, 1-21.
- Fan, L.-S. (2010). *Chemical looping systems for fossil energy conversions*, John Wiley & Sons, Inc., American Institute of Chemical Engineers (AIChE), Hoboken, New Jersey.
- Fan, L.-S., Zeng, L., Wang, W., e Luo, S. (2012). "Chemical looping processes for CO<sub>2</sub> capture and carbonaceous fuel conversion – prospect and opportunity." *Energy & Environmental Science*, 5(6), 7254-7280.
- Fathi, E., e Akkutlu, I. Y. (2014). "Multi-component gas transport and adsorption effects during CO<sub>2</sub> injection and enhanced shale gas recovery." *International Journal of Coal Geology*, 123, 52-61.
- Feitz, A. (2014). "An overview of CCS in Australia." In: *Advanced Topics in Carbon Capture and Storage*, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, Brasil.
- Folger, P. (2014a). "Carbon Capture and Sequestration: Research, Development, and Demonstration at the U.S. Department of Energy."

- Folger, P. (2014b). "The FutureGen Carbon Capture and Sequestration Project: A Brief History and Issues for Congress." U.S. A. Congress.
- Frau, C., Ferrara, F., Orsini, A., e Pettinau, A. (2015). "Characterization of several kinds of coal and biomass for pyrolysis and gasification." *Fuel*, 152(0), 138-145.
- Fujita, K., Muraoka, D., Ogawa, T., Kitamura, H., Suzuki, K., e Saito, S. (2013). "Evaluation of amine emissions from the post-combustion CO<sub>2</sub> capture pilot plant." *Energy Procedia*, 37(0), 727-734.
- Galeczka, I., Wolff-Boenisch, D., e Gislason, S. (2013a). "Experimental Studies of Basalt-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> Interaction with a High Pressure Column Flow Reactor: the Mobility of Metals." *Energy Procedia*, 37, 5823-5833.
- Galeczka, I., Wolff-Boenisch, D., Jonsson, T., Sigfusson, B., Stefansson, A., e Gislason, S. R. (2013b). "A novel high pressure column flow reactor for experimental studies of CO<sub>2</sub> mineral storage." *Applied Geochemistry*, 30, 91-104.
- Galeczka, I., Wolff-Boenisch, D., Oelkers, E. H., e Gislason, S. R. (2014). "An experimental study of basaltic glass-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> interaction at 22 and 50°C: Implications for subsurface storage of CO<sub>2</sub>." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126, 123-145.
- Galp Energia SGPS S.A. (2013). "Refinaria de Matosinhos: *Data Book* de Segurança, Saúde e Ambiente 2013 ", Galp Energia, SGPS, S.A. Direção de Estratégia Corporativa e Relações com Investidores [www.galpennergia.com](http://www.galpennergia.com), 57.
- Gasda, S. E., Celia, M. A., e Nordbotten, J. M. (2008). "Upslope plume migration and implications for geological CO<sub>2</sub> sequestration in deep, saline aquifers." *The IES Journal Part A: Civil & structural Engineering*, 1(1), 2-16.
- Gaspar, H. A. C. (2014). "Captura e Armazenamento de CO<sub>2</sub>," MSc, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Geogreen. (2011). "Global Industrial CCS Technology Roadmap - Sectoral Assessment: source-to-sink matching. Final report." UNIDO - United Nations Industrial Development Organization.
- Gerstenberger, M. C., Christophersen, A., Buxton, R., e Nicol, A. (2015). "Bi-directional risk assessment in carbon capture and storage with Bayesian Networks." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 35, 150-159.
- Gibson-Poole, C., Svendsen, L., Underschultz, J., Watson, M., Ennis-King, J., van Ruth, P., Nelson, E., Daniel, R., e Cinar, Y. (2008). "Site characterisation of a basin-scale CO<sub>2</sub> geological storage system: Gippsland Basin, southeast Australia." *Environmental Geology*, 54(8), 1583-1606.
- Gislason, S. R., Broecker, W. S., Gunnlaugsson, E., Snæbjörnsdóttir, S., Mesfin, K. G., Alfredsson, H. A., Aradóttir, E. S., Sigfusson, B., Gunnarsson, I., Stute, M., Matter, J. M., Arnarson, M. T., Galeczka, I. M., Gudbrandsson, S., Stockman, G., Boenisch, D. W., Stefansson, A., Ragnheidardóttir, E., Flaathen, T., Gysi, A. P., Olssen, J., Didriksen, K., Stipp, S., Menez, B., e Oelkers, E. H. (2014). "Rapid solubility and mineral storage of CO<sub>2</sub> in basalt." *Energy Procedia*, 63, 4561-4574.
- Gislason, S. R., Wolff-Boenisch, D., Stefansson, A., Oelkers, E. H., Gunnlaugsson, E., Sigurdardóttir, H., Sigfusson, B., Broecker, W. S., Matter, J. M., Stute, M., Axelsson, G., e Fridriksson, T. (2010). "Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(3), 537-545.
- Gjernes, E., Helgesen, L. I., e Maree, Y. (2013). "Health and environmental impact of amine based post combustion CO<sub>2</sub> capture." *Energy Procedia*, 37(0), 735-742.

- Global CCS Institute. (2012a). "The Global Status of CCS: Update to 3rd Clean energy Ministerial - March 2012." Global Carbon Capture and Storage Institute, Melbourne, Australia.
- Global CCS Institute. (2012b). "Post-Combustion Capture (PCC)." In: *CO<sub>2</sub> capture technologies*, Global Carbon Capture and Storage Institute. EPRI, Canberra, Australia, 17.
- Global CCS Institute. (2013). "The Global Status of CCS: 2013." Global Carbon Capture and Storage Institute, Melbourne, Australia.
- Global CCS Institute. (2014a). *The Global Status of CCS: 2014*, Global Carbon Capture and Storage Institute Ltd Melbourne.
- Global CCS Institute. (2014b). "The Global Status of CCS: February 2014." Global Carbon Capture and Storage Institute, Melbourne, Australia.
- Global CCS Institute. (2015). "Status of CCS Project Database." The Global CCS Institute.
- Godec, M., Koperna, G., e Gale, J. (2014a). "CO<sub>2</sub>-ECBM: A Review of its Status and Global Potential." *Energy Procedia*, 63, 5858-5869.
- Godec, M., Koperna, G., Petrusak, R., e Oudinot, A. (2014b). "Enhanced Gas Recovery and CO<sub>2</sub> Storage in Gas Shales: A Summary Review of its Status and Potential." *Energy Procedia*, 63, 5849-5857.
- Gomes, A. I. M. A. (2010). "Processos de injeção de CO<sub>2</sub> em formações carboníferas," Universidade do Porto, Porto.
- Gomes, A. S. F. (2008). "Matching CO<sub>2</sub> large point sources and potential geological storage sites in mainland Portugal," Master thesis, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Gonçalves, P. A. S. d. S. (2014). "Characterization of organic facies and identification of potential source rocks in Jurassic sedimentary sequences of the Lusitanian Basin (Portugal)," PhD, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto.
- Goodman, A., Bromhal, G., Strazisar, B., Rodosta, T., e Guthrie, G. (Year). "Comparison of CO<sub>2</sub> Storage Resource Methodologies." *Carbon Storage R&D Project Review Meeting Developing the Technologies and Building the Infrastructure for CCUS*, Pittsburgh, USA.
- Goodman, A., Fukai, I., Dilmore, R., Frailey, S., Bromhal, G., Soeder, D., Gorecki, C., Peck, W., Rodosta, T., e Guthrie, G. (2014). "Methodology for assessing CO<sub>2</sub> storage potential of organic-rich shale formations." *Energy Procedia*, 63, 5178-5184.
- Goodman, A., Hakala, A., Bromhal, G., Deel, D., Rodosta, T., Frailey, S., Small, M., Allen, D., Romanov, V., Fazio, J., Huerta, N., McIntyre, D., Kutchko, B., e Guthrie, G. (2011). "U.S. DOE methodology for the development of geologic storage potential for carbon dioxide at the national and regional scale." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 952-965.
- Gorset, O., e Andersson, V. (2013). "Amine Thermal Reclamation; Technology Development from Lab to Large-Scale Pilot Testing." *Energy Procedia*, 37(0), 6357-6364.
- Gouedard, C., Picq, D., Launay, F., e Carrette, P. L. (2012). "Amine degradation in CO<sub>2</sub> capture. I. A review." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10(0), 244-270.
- Governo de Portugal. (2012). "Decreto-Lei n.º 60/2012 de 14 de março: transpõe para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 2009/31/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril, relativa ao armazenamento geológico de dióxido de carbono, e estabelece o regime jurídico da atividade de armazenamento geológico de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)." *Diário da República*, 1.ª série - N.º 53, 1153 - 1172.

- Guerner Dias, A. J. (2005). "Reavaliação do potencial petrolífero do onshore da Bacia Lusitaniana, Portugal," Tese submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto para obtenção do grau de Doutor em Geologia, Universidade do Porto, Porto.
- Hägg, M.-B. (2011). "Capture with membranes." In: *TCCS - 6*, SINTEF, Trondheim.
- Hatzilyannis, G., Falus, G., Georgiev, G., e Sava, C. (2009). "Assessing capacity for geological storage of carbon dioxide in central-east group of countries (EU GeoCapacity project)." *Energy Procedia*, 1(1), 3691-3697.
- He, X., Fu, C., e Hägg, M.-B. (2015). "Membrane system design and process feasibility analysis for CO<sub>2</sub> capture from flue gas with a fixed-site-carrier membrane." *Chemical Engineering Journal*, 268(0), 1-9.
- He, X., e Hägg, M.-B. (2012). "Membranes for Environmentally Friendly Energy Processes." *Membranes*, 2, 706-726.
- He, X., e Hägg, M.-B. (2014). "Energy Efficient Process for CO<sub>2</sub> Capture from Flue gas with Novel Fixed-site-carrier Membranes." *Energy Procedia*, 63(0), 174-185.
- Health and Safety Executive (HSE). (2013). *EH40/2005 Workplace exposure limits - Containing the list of workplace exposure limits for use with the Control of Substances Hazardous to Health Regulations (as amended)*, March 2013 EH40 (Second edition, published 2011) Ed., HSE BOOKS, London.
- Heaton Planning Ltd. (2008). "Don Valley S36 Environmental Statement." Powerfuel Power Ltd.,.
- Heidug, W., McCoy, S., e Yoshimura, T. (2013). "Methods to assess geologic CO<sub>2</sub> storage capacity: status and best practice." International Energy Agency (IEA), Paris.
- Hektor, E., e Berntsson, T. (2007a). "Future CO<sub>2</sub> removal from pulp mills - Process integration consequences." *Energy Conversion and Management*, 48(11), 3025-3033.
- Hektor, E., e Berntsson, T. (Year). "Reduction of Greenhouse Gases in Integrated Pulp and Paper Mills – Possibilities for CO<sub>2</sub> Capture and Storage " *PRES'07 The 10th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction & ICheaP-8 The 8<sup>th</sup> International Conference on Chemical and Process Engineering (joint event)*, Ischia Island, Italy, 6.
- Hektor, E., e Berntsson, T. (Year). "The role of Process Integration in CCS Systems in Oil Refineries and Pulp Mills " *Energy for a sustainable future*, University of Pannonia, Veszprém, Hungary, 6.
- Hektor, E., e Berntsson, T. (2009). "Reduction of greenhouse gases in integrated pulp and paper mills: possibilities for CO<sub>2</sub> capture and storage." *Clean Technologies and Environmental Policy*, 11(1), 59-65.
- Hetland, J. (2010). "Advances in Capture Technologies and related Challenges." In: *International Conference on CCS*, Royal Irish Academy, Dublin, Ireland.
- Ho, M. T., Allinson, G. W., e Wiley, D. E. (2011). "Comparison of MEA capture cost for low CO<sub>2</sub> emissions sources in Australia." *Int. J. Greenh. Gas Control*, 5(1), 49-60.
- Holloway, S., Chadwick, A., Lindeberg, E., Czernichowski-Lauriol, I., e Arts, R. (2002). "Best Practice Manual from SACS - Saline Aquifer CO<sub>2</sub> Storage Project." IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Schlumberger Research and The European Commission.
- Holloway, S., Chadwick, A., Lindeberg, E., Czernichowski-Lauriol, I., e Arts, R. (2004). "Best Practice Manual from SACS - Saline Aquifer CO<sub>2</sub> Storage Project." British Geological Survey (BGS), Sintef

---

Petroleum, Bureau de Recherches Geologiques et Minières (BRGM) & Netherlands Organisation for Applied Scientific Research (TNO).

Huibers, M., Daal, L., e Raats, P. (2011). "NanoGLOWA post-combustion CO<sub>2</sub> capture membranes – Progress, performance and pilot testing at six industrial test sites." In: *Post-Combustion Capture Conference 2011 (PCCC1)*, IEA Greenhouse Gas R&D Programme (ieaghg.org), Abu Dhabi.

Hussain, A., e Hägg, M.-B. (2010). "A feasibility study of CO<sub>2</sub> capture from flue gas by a facilitated transport membrane." *Journal of Membrane Science*, 359(1 - 2), 140-148.

Hylkema, H., Read, A., e Kombrink, M. (2013). "Integration of Capture Plant and Power Plant Rotterdam Opslag en Afvang Demonstratieproject - Special Report for the Global Carbon Capture and Storage Institute." Maasvlakte CCS Project CV, Rotterdam Opslag en Afvang Demo (ROAD), Global CCS Institute, Schiedam (The Netherlands).

ICF International. (2009). "Developing a Pipeline Infrastructure for CO<sub>2</sub> Capture and Storage: Issues and Challenges ", INGAA Foundation - Interstate Natural Gas Association of America (INGAA) Foundation.

Idem, R., Edali, M., e Aboudheir, A. (2009). "Kinetics, modeling, and simulation of the experimental kinetics data of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and PZ using laminar jet apparatus with a numerically solved absorption-rate/kinetic model." *Energy Procedia*, 1(1), 1343-1350.

IEA - International Energy Agency. (2013). "Redrawing the Energy-climate map." IEA Publications, Paris.

IEA - International Energy Agency. (2015). "World Energy Outlook 2015. Executive summary." OCDE / IEA - International Energy Agency, Energy Statistics Division, Paris, France.

IEA (International Energy Agency). (2009). "Carbon Capture and Storage: Full-scale demonstration progress update." OCDE / IEA.

IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG). (2009). "CCS Site Characterisation Criteria." IEA Environmental Projects Ltd. (Greenhouse Gas R&D Programme).

IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG). (2013a). "Interaction of CO<sub>2</sub> Storage with Subsurface Resources. Report 2013/08." International Energy Agency (IEA), Cheltenham.

IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG). (2013b). "Potential Implications on Gas Production from Shales and Coals for Geological Storage of CO<sub>2</sub>. Report 2013/10." International Energy Agency (IEA), Cheltenham.

IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG), e Ecofys. (2014). "CO<sub>2</sub> pipeline infrastructure." 2013/18, IEA Environmental Projects Ltd. (IEAGHG), Gloucester.

IEAGHG, e Parsons Brinckerhoff. (2012). "CO<sub>2</sub> capture at gas fired power plants." IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, U.K.

Interagency Task Force on Carbon Capture and Storage. (2010). "Report of the Interagency Task Force on Carbon Capture and Storage." U. S. Department of Energy (DOE) & Environmental Protection Agency (EPA).

Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC. (2007). *Climate Change 2007 - The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York.

- Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC. (2013a). "Climate Change 2013 - The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report (AR5) of the Intergovernmental Panel on Climate Change." Geneva.
- Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC. (2013b). "Climate Change 2013 - The Physical Science Basis. Working Group I contribution to the Fifth Assessment Report (AR5)." Cambridge University Press, New York.
- Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC. (2015). *Climate Change 2014: Synthesis Report (AR5). Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the IPCC* Geneva.
- Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC, e National Greenhouse Gas Inventories Programme. (1997). *Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) and International Energy Agency (IEA), Paris, France.
- Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC, National Greenhouse Gas Inventories Programme, e Task Force on National Greenhouse Gas Inventories (TFI). (2011). *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*, 2011 Ed., Institute for Global Environmental Strategies (IGES), Hayama, Kanagawa, Japan.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2005). *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by the Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, New York.
- International Atomic Energy Agency (IAEA). (2008). "What Lies Beneath: Carbon Capture and Nuclear Waste Study Begins Multi-year Project Will Make Comparative Analysis of Nuclear Waste and CO<sub>2</sub> Storage." <<https://www.iaea.org/newscenter/news/what-lies-beneath-carbon-capture-and-nuclear-waste-study-begins>> (August, 2015).
- International Energy Agency - IEA. (2007). "Fossil fuel-fired power generation - case studies of recently constructed coal- and gas-fired power plants." In: *Cleaner Fossil Fuels - in support of the G8 Plan of Action*, IEA Publications, Paris, France, 176.
- International Energy Agency (IEA). (2012). "Energy Technology Perspectives 2012 - Pathways to a Clean Energy System. Summary." Paris.
- International Energy Agency (IEA). (2015). "Energy Technology Perspectives 2015 - Mobilising Innovation to Accelerate Climate Action. Executive Summary." Paris.
- International Energy Agency (IEA), e Clean Energy Ministerial (CEM). (2015). "Tracking Clean Energy Progress 2015 - Energy Technology Perspectives 2015 Excerpt IEA Input to the Clean Energy Ministerial." OCDE / IEA, Paris.
- Ioakimidis, C., Gerbelová, H., Casimiro, S., Chatzimichali, A., e Ferrão, P. (2011). "A qualification study and assessment of the CO<sub>2</sub> storage capacity, siting and costs in Portugal." *Energy Procedia*, 4, 3087-3094.
- ISO/TC 67/SC 2. (2009). "Petroleum and natural gas industries - Pipeline transportation systems." International Organization for Standardization, ed., 84.
- Jarboe, P. J., Candela, P. A., Zhu, W., e Kaufman, A. J. (2015). "Extraction of Hydrocarbons from High-Maturity Marcellus Shale Using Supercritical Carbon Dioxide." *Energy & Fuels*, 29(12), 7897-7909.
- Javedan, H. (2014). "MIT Carbon Capture and Sequestration project database." Carbon Capture and Sequestration Technologies at MIT.

- Jeff, A. (2011). "Carbon Capture and Storage - Agrion Webinar." In: *Carbon Capture and Storage: Technology Innovation and Market Viability*, Agrion - Global Network for Energy Claentech, Corporate Sustainability ([www.agrion.org](http://www.agrion.org)), 33.
- Jensen, G. K. S., Nickel, E. H., e Rostron, B. J. (2013). "Refinement of the Weyburn-Midale geological and hydrogeological model: Developing a better framework to determine reservoir response to injected CO<sub>2</sub> and subsequent CO<sub>2</sub> movement." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16, Supplement 1(0), S5-S14.
- Jiang, X., Akber Hassan, W. A., e Gluyas, J. (2013). "Modelling and monitoring of geological carbon storage: A perspective on cross-validation." *Applied Energy*, 112, 784-792.
- Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies, e European IPPC Bureau. (2013). "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Large Combustion Plants (working draft). Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and Control " *TL/MC/AP/EIPPCB/LCP\_Draft 1*, european Commission.
- Jones, D. G., Beaubien, S. E., Blackford, J. C., Foekema, E. M., Lions, J., De Vittor, C., West, J. M., Widdicombe, S., Hauton, C., e Queirós, A. M. (2015). "Developments since 2005 in understanding potential environmental impacts of CO<sub>2</sub> leakage from geological storage." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, doi:10.1016/j.ijggc.2015.05.032.
- Jones, R., Johnson, R., O'Brien, T., e Jones, M. (2010). "Hydrogen Energy California Project - Preliminary Staff Assessment, Part I." *Docket Number 08-AFC-8, CEC-700-2010-015 PSA-PT1*, California Energy Commission.
- Jönsson, J., e Berntsson, T. (2011). "Systems Analysis of Different Technology Pathways for the Pulp and Paper Industry: a synthesis." *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*, 1(3), 15-24.
- Jordan, A. B., Stauffer, P. H., Harp, D., Carey, J. W., e Pawar, R. J. (2015). "A response surface model to predict CO<sub>2</sub> and brine leakage along cemented wellbores." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 33(0), 27-39.
- Kadono, K., Suzuki, A., Iijima, M., Ohishi, T., Tanaka, H., Hirata, T., e Kondo, M. (2013). "New Energy Efficient Processes and Newly Developed Absorbents for Flue Gas CO<sub>2</sub> Capture." *Energy Procedia*, 37(0), 1785-1792.
- Kamijo, T., Sorimachi, Y., Shimada, D., Miyamoto, O., Endo, T., Nagayasu, H., e Mangiaracina, A. (2013). "Result of the 60 tpd CO<sub>2</sub> capture pilot plant in European coal power plant with KS-1™ solvent." *Energy Procedia*, 37(GHGT - 11), 813-816.
- Kanudia, A., Berghout, N., Boavida, D., van den Broek, M., Cabal, H., Carneiro, J., Fortes, P., Gargiulo, M., Gouveia, J. P., Labriet, M., Lechón, Y., Martinez, R., Mesquita, P., Rimi, A., Seixas, J., e Tosato, G. (2013). "CCS Infrastructure Development Scenarios for the Integrated Iberian Peninsula and Morocco Energy System." *Energy Procedia*, 37(0), 2645-2656.
- Kazemeini, S. H., Juhlin, C., e Fomel, S. (2010). "Monitoring CO<sub>2</sub> response on surface seismic data; a rock physics and seismic modeling feasibility study at the CO<sub>2</sub> sequestration site, Ketzin, Germany." *Journal of Applied Geophysics*, 71(4), 109-124.
- Kelley, B. T., Valencia, J. A., Northrop, P. S., e Mart, C. J. (2011). "Controlled Freeze Zone™ for developing sour gas reserves." *Energy Procedia*, 4(0), 824-829.
- Kerr, T. M. (2007). *Legal Aspects of Storing CO<sub>2</sub>: Update and Recommendations*, IEA Publications, Paris, France.

- Kheshgi, H. S., Bhore, N. A., Hirsch, R. B., Parker, M. E., Teletzke, G. F., e Thomann, H. (2010). "Perspectives on CCS Costs and Estimates." In: *SPE International Conference on CO<sub>2</sub> Capture, Storage, and Utilization*, Society of Petroleum Engineers, New Orleans, Louisiana, U.S.A.
- Kikuchi, R. (2009). "CO<sub>2</sub> Recovery and Reuse in the Energy Sector, Energy Resource Development and Others: Economic and Technical Evaluation of Large-scale CO<sub>2</sub> Recycling." *Energy & Environment*, 14(4), 383-395.
- Kimball, B. A., e Idso, S. B. (1983). "Increasing atmospheric CO<sub>2</sub>: effects on crop yield, water use and climate." *Agricultural Water Management*, 7(1-3), 55-72.
- Knudsen, J. N., Bade, O. M., Anheden, M., Bjorklund, R., Gorset, O., e Woodhouse, S. (2013). "Novel Concept for Emission Control in Post Combustion Capture." *Energy Procedia*, 37(0), 1804-1813.
- Knudsen, J. N., Bade, O. M., Askestad, I., Gorset, O., e Mejdell, T. (2014). "Pilot Plant Demonstration of CO<sub>2</sub> Capture from Cement Plant with Advanced Amine Technology." *Energy Procedia*, 63(0), 6464-6475.
- Kohl, A., e Nielsen, R. (1997). *Gas purification - 5<sup>th</sup> ed.*, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, USA.
- Kong, L., Hasanbeigi, A., e Price, L. (2012). "Emerging Energy-efficiency and Greenhouse Gas Mitigation Technologies for the Pulp and Paper Industry." Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Kong, L., Hasanbeigi, A., e Price, L. (2016). "Assessment of emerging energy-efficiency technologies for the pulp and paper industry: a technical review." *Journal of Cleaner Production* In press, doi:10.1016/j.jclepro.2015.1012.1116.
- Koornneef, J., Faaij, A., e Turkenburg, W. (Year). "Environmental Impact Assessment of Carbon Capture & Storage in the Netherlands." *8<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Technologies*, Elsevier, Oxford, United Kingdom, Trondheim, Norway, 2,689 (684 Vols).
- Koornneef, J., Faaij, A., e Turkenburg, W. (2008). "The screening and scoping of Environmental Impact Assessment and Strategic Environmental Assessment of Carbon Capture and Storage in the Netherlands." *Environmental Impact Assessment Review*, 28(6), 392-414.
- Koornneef, J., Ramírez, A., Turkenburg, W., e Faaij, A. (2012a). "The environmental impact and risk assessment of CO<sub>2</sub> capture, transport and storage – An evaluation of the knowledge base." *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(1), 62-86.
- Koornneef, J., Ramírez, A., Turkenburg, W., e Faaij, A. (2012b). "The environmental impact and risk assessment of CO<sub>2</sub> capture, transport and storage - An evaluation of the knowledge base." *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(1), 62-86.
- Kopp, A., Class, H., e Helmig, R. (2009). "Investigations on CO<sub>2</sub> storage capacity in saline aquifers: Part 1. Dimensional analysis of flow processes and reservoir characteristics." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(3), 263-276.
- Kothandaraman, A. (2010). "Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study" PhD, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA.
- Kremer, J., Galloy, A., Ströhle, J., e Epple, B. (2013). "Continuous CO<sub>2</sub> Capture in a 1-MW<sub>th</sub> Carbonate Looping Pilot Plant." *Chemical Engineering & Technology*, 36(9), 1518-1524.
- Krishnan, G. (2014). "Pilot-Scale Evaluation of an Advanced Carbon Sorbent-Based Process for Post-Combustion Carbon Capture." In: *2014 NETL CO<sub>2</sub> Capture Technology Meeting*, NETL - DOE, Pittsburgh, PA.

- Kullberg, J. C., Rocha, R. B., Soares, A. F., Rey, J., Terrinha, P., Azerêdo, A. C., Callapez, P., Duarte, L. V., Kullberg, M. C., Martins, L., Miranda, J. R., Alves, C., Mata, J., Madeira, J., Mateus, O., Moreira, M., e Nogueira, C. R. (2013). "III.3. A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica." In: *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria*, R. A. Dias, A. Terrinha, P. and Kullberg, J. C., ed., Escolar Editora, Lisboa, 195-350.
- Kullberg, J. C., Rocha, R. B., Soares, A. F., Rey, J., Terrinha, P., Callapez, P., e Martins, L. (2006). "A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica." In: *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria*, R. A. Dias, A. Terrinha, P. and Kullberg, J. C., ed., Universidade de Évora, Évora, 317-368.
- Kullberg, J. C. R. (2000). "Evolução Tectónica Mesozóica da Bacia Lusitaniana," PhD thesis, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Kundu, P. K., Chakma, A., e Feng, X. (2014). "Effectiveness of membranes and hybrid membrane processes in comparison with absorption using amines for post-combustion CO<sub>2</sub> capture." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 28, 248-256.
- Kuramochi, T., Ramírez, A., Turkenburg, W., e Faaij, A. (2012). "Comparative assessment of CO<sub>2</sub> capture technologies for carbon-intensive industrial processes." *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(1), 87-112.
- Lambert, T., Harkin, T., e Hoadley, A. (2013). "Reducing the Cost of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Post Combustion Capture Using a Multi-Pressure Stripping System. ." In: *Chemeca 2013: challenging tomorrow*, Institution of Engineers, Australia, Brisbane.
- Lara, Y., Lisbona, P., Martínez, A., e Romeo, L. M. (2014). "A systematic approach for high temperature looping cycles integration." *Fuel*, 127, 4-12.
- Le Guénan, T., e Rohmer, J. (2011). "Corrective measures based on pressure control strategies for CO<sub>2</sub> geological storage in deep aquifers." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(3), 571-578.
- Leach, A., Mason, C. F., e Veld, K. v. t. (2011). "Co-optimization of enhanced oil recovery and carbon sequestration." *Resource and Energy Economics*, 33(4), 893-912.
- Leach, G., Oliveira, G., e Morais, R. (1998). "Production of a carotenoid-rich product by alginate entrapment and fluid-bed drying of *Dunaliella salina*." *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 76(2), 298-302.
- Lee, A. S., Eslick, J. C., Miller, D. C., e Kitchin, J. R. (2013). "Comparisons of amine solvents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture: A multi-objective analysis approach." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 18(0), 68-74.
- Lee, D. (2003). "Studies on Hydrogen Selective Silica Membranes and the Catalytic Reforming of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> in a Membrane Reactor," PhD, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia
- Lemos de Sousa, M. J. (2008). "The COSEQ Project: CO<sub>2</sub> Geological Sequestration in Douro Coalfield Meta-anthracites." In: *Workshop on "Energy, Greenhouse Gases and Environment"*, Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal.
- Lemos de Sousa, M. J., Marques, M. M., e Rodrigues, C. F. (2012). "2. O carvão como rocha: Petrologia e Métodos analíticos." In: *O Carvão na Actualidade*, M. J. Lemos de Sousa, C. F. Rodrigues, and M. A. P. D. (eds.), eds., Universidade Fernando Porto, Academia das Ciências de Lisboa, Porto, 41-131.

- Lemos de Sousa, M. J., e Rodrigues, C. F. (2012). "1. Introdução: A investigação em carvão na actualidade." In: *O Carvão na Actualidade*, M. J. Lemos de Sousa, C. F. Rodrigues, and M. A. P. D. (eds.), eds., Universidade Fernando Porto, Academia das Ciências de Lisboa, Porto, 1-40.
- Lemos de Sousa, M. J., Rodrigues, C. F., Tato Diogo, M., Pinto de Jesus, A., Mouraz Miranda, A., Dinis, M. A. P., Oliveira, G. M., Chaminé, H. I., Dinis da Gama, C., e Arrais, C. M. (2010). "Carvões portugueses: A revalorização moderna possível de um recurso geológico. O caso-de-estudo da Bacia Carbonífera do Douro." In: *Ciências Geológicas: Ensino, Investigação e sua História (Publicação Comemorativa do Ano Internacional do Planeta Terra)*, A. R. J.M. Coteló Neiva, Mendes Victor, Fernando Noronha, Magalhães Ramalho, ed., Associação Portuguesa de Geólogos (APG), Sociedade Geológica de Portugal, Lisboa, 157-186.
- LeNeveu, D. M. (2008). "CQUESTRA, a risk and performance assessment code for geological sequestration of carbon dioxide." *Energy Conversion and Management*, 49(1), 32-46.
- LePree, J. (2012). "Membranes for Gas Separation." In: *Chemical Engineering*, 17- 20.
- Leung, D. Y. C., Caramanna, G., e Maroto-Valer, M. M. (2014). "An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 426-443.
- Li, B., Duan, Y., Luebke, D., e Morreale, B. (2013a). "Advances in CO<sub>2</sub> capture technology: A patent review." *Applied Energy*, 102(0), 1439-1447.
- Li, S., Rocha, D. J., James Zhou, S., Meyer, H. S., Bikson, B., e Ding, Y. (2013b). "Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using super-hydrophobic, polyether ether ketone, hollow fiber membrane contactors." *Journal of Membrane Science*, 430(0), 79-86.
- Li, S., Zhou, S. J., Pyrzyński, T., Meyer, H., Ding, Y., e Bikson, B. (2015). "PEEK Hollow Fiber Membrane Contactor (HFMC) Process for CO<sub>2</sub> Capture." In: *Staff Workshop on Research Opportunities for Application of Carbon Capture Technologies to California Natural Gas Power Plants*, California Energy Commission Sacramento, California.
- Lindqvist, K., Roussanaly, S., e Anantharaman, R. (2014). "Multi-stage Membrane Processes for CO<sub>2</sub> Capture from Cement Industry." *Energy Procedia*, 63(0), 6476-6483.
- Liu, H., Fu, K., Sema, T., Meng, Z., Liang, Z., Idem, R., e Tontiwachwuthikul, P. (2013). "An advanced amine-based ionic liquid: synthesis, characterization and applications for carbon dioxide capture " In: *2<sup>nd</sup> Post Combustion Capture Conference - PCCC2*, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Bergen, Norway.
- Luo, T., Zhou, L., Jiao, Z., Bai, Y., e Wang, S. (2014). "The Ordos Basin: A Premier Basin for Integrating geological CO<sub>2</sub> Storage with Enhanced oil Recovery Projects in China." *Energy Procedia*, 63(0), 7772-7779.
- Luu, M. T., Milani, D., Bahadori, A., e Abbas, A. (2015). "A comparative study of CO<sub>2</sub> utilization in methanol synthesis with various syngas production technologies." *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 12, 62-76.
- Lyngfelt, A. (2014). "Chemical-looping combustion of solid fuels - Status of development." *Applied Energy*, 113(0), 1869-1873.
- Lyngfelt, A., Markström, P., e Linderholm, C. (2013). "Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels - Operational Experiences in 100 kW Dual Circulating Fluidized Bed System." *Energy Procedia*, 37(0), 608-617.

- Machado, S., Sampaio, J., Carvalho, J., Dias, R. P., Costa, A., e Oliveira, J. T. (2007). "Armazenamento de CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos - Hipóteses para Portugal." In: *Energy and Society : Sustainable Use of Coal. Seminário "Carvão: um combustível fóssil na via da sustentabilidade?"* IED - Instituto de Estudos para o Desenvolvimento, Instituto Superior de Ciências do Trabalho e da Empresa, Lisboa, Portugal.
- Machado, S., Sampaio, J., Rosa, C., Rosa, D., Carvalho, J., Amaral, H., Carneiro, J., e Costa, A. (Year). "Deep Geological Conditions and Constrains for CO<sub>2</sub> Storage in the Setúbal Peninsula, Portugal." *Proceedings of the Global Conference on Global Warming 2011*, Lisbon, Portugal, 10.
- Mallon, W. (2014). "Implementation of CO<sub>2</sub> transport in Europe." In: *19<sup>th</sup> REFORM Group Meeting*, Environmental Policy Research Centre (FFU), Otto-Suhr-Institut für Politikwissenschaft, Department of Political and Social Sciences, Freie Universität Berlin, Salzburg.
- Manchao, H., Sousa, L., Sousa, R., Gomes, A., Vargas Jr., E., e Na, Z. (2011). "Risk assessment of CO<sub>2</sub> injection processes and storage in carboniferous formations: a review." *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 3(1), 39-56.
- Mangano, E., Brandani, S., Ferrari, M. C., Ahn, H., Friedrich, D., Lozinska, M. L., Wright, P. A., Kahr, J., Morris, R., Croad, M., McKeown, N., Shamsipour, H., e Budd, P. (2013). "Efficient and Rapid Screening of Novel Adsorbents for Carbon Capture in the UK IGSCC Project." *Energy Procedia*, 37(0), 40-47.
- Mannan, H. A., Mukhtar, H., Murugesan, T., Nasir, R., Mohshim, D. F., e Mushtaq, A. (2013). "Recent Applications of Polymer Blends in Gas Separation Membranes." *Chemical Engineering & Technology*, 36(11), 1838-1846.
- Mano, A. (2010). "Current CO<sub>2</sub> Capture projects at EDP." In: *CCS in Portugal and Norway: Status and future prospects*, LNEG, Lisboa.
- Manzolini, G., Sanchez Fernandez, E., Rezvani, S., Macchi, E., Goetheer, E. L. V., e Vlught, T. J. H. (2015). "Economic assessment of novel amine based CO<sub>2</sub> capture technologies integrated in power plants based on European Benchmarking Task Force methodology." *Applied Energy*, 138(0), 546-558.
- Maroto-Valer, M. M., Ogden, J., Johnson, N., Coninck, H. d., Best-Waldhober, M. d., Groenenberg, H., Elkamel, A., Mirzaesmaeeli, H., Croiset, E., e Douglas, P. L. (2010). *Developments and innovation in carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture and storage technology*, Woodhead Publishing Limited, CRC Press, Cambridge.
- Marques, R. P. S. (2012). "Optimização de exploração de centrais de ciclo combinado com a aplicação de técnicas de captura de CO<sub>2</sub> dos efluentes gasosos," MSc thesis, ISEL - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa.
- Martinez, R., Suárez, I., Carneiro, J., Zarhloule, Y., Nindre, Y. M. L., e Boavida, D. (2013). "Storage Capacity Evaluation for Development of CO<sub>2</sub> Infrastructure in the West Mediterranean." *Energy Procedia*, 37(0), 5209-5219.
- Mata, T. M., Martins, A. A., e Caetano, N. S. (2010). "Microalgae for biodiesel production and other applications: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 217-232.
- Mathias, P. M., Reddy, S., Smith, A., e Afshar, K. (2013). "A Guide to Evaluate Solvents and Processes for Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture." *Energy Procedia*, 37(0), 1863-1870.
- Mathisen, A., Skinnemoen, M. M., e Nord, L. O. (2014). "Evaluating CO<sub>2</sub> Capture Technologies for Retrofit in Cement Plant." *Energy Procedia*, 63(0), 6484-6491.

- Matsuzaki, Y., Yamada, H., Chowdhury, F. A., Higashii, T., Kazama, S., e Onoda, M. (2013). "Ab Initio Study of CO<sub>2</sub> Capture Mechanisms in Monoethanolamine Aqueous Solution: Reaction Pathways from Carbamate to Bicarbonate." *Energy Procedia*, 37(0), 400-406.
- Matter, J. M., Broecker, W. S., Gislason, S. R., Gunnlaugsson, E., Oelkers, E. H., Stute, M., Sigurdardóttir, H., Stefansson, A., Alfreðsson, H. A., Aradóttir, E. S., Axelsson, G., Sigfússon, B., e Wolff-Boenisch, D. (2011). "The CarbFix Pilot Project - Storing carbon dioxide in basalt." *Energy Procedia*, 4, 5579-5585.
- Mazzoldi, A., Hill, T., e Colls, J. J. (2011). "Assessing the risk for CO<sub>2</sub> transportation within CCS projects, CFD modelling." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 816-825.
- McDonald, S. (Year). "Illinois Industrial Carbon Capture and Storage Project: Project Overview, Lessons & Future Plans." *2012 NETL CO<sub>2</sub> Capture Technology Meeting*, Pittsburgh, PA.
- McDonald, S. (2013). "Illinois Industrial Carbon Capture and Storage Project." In: *2013 Midwest Geological Sequestration Consortium Annual Conference*.
- McGrail, B. P., Freeman, C. J., Beeman, G. H., Sullivan, E. C., Wurstner, S. K., Brown, C. F., Garber, R. D., Tobin, D., Steffensen, E. J., Reddy, S., e Gilmartin, J. P. (2010). "Capture and Sequestration of CO<sub>2</sub> at the Boise White Paper Mill." *PNWD-4203 Battelle Memorial Institute - USDOE*, Richland, USA.
- McGrail, B. P., Spane, F. A., Amonette, J. E., Thompson, C. R., e Brown, C. F. (2014). "Injection and Monitoring at the Wallula Basalt Pilot Project." *Energy Procedia*, 63, 2939-2948.
- McGrail, B. P., Spane, F. A., Sullivan, E. C., Bacon, D. H., e Hund, G. (2011). "The Wallula basalt sequestration pilot project." *Energy Procedia*, 4, 5653-5660.
- McLarnon, C. R., e Duncan, J. L. (2009). "Testing of Ammonia Based CO<sub>2</sub> Capture with Multi-Pollutant Control Technology." *Energy Procedia*, 1(1), 1027-1034.
- Mehdipoor, A. (2011). "Energy Efficiency Measures in an average Scandinavian Kraft Pulp Mill with Hemicelluloses Pre-Extraction: Hot Water and Dilute Acid Extraction," Master's Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.
- Merkel, T. C., Lin, H., Wei, X., e Baker, R. (2010). "Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes." *Journal of Membrane Science*, 359(1 - 2), 126 -139.
- Meunier, N., Laribi, S., Dubois, L., Thomas, D., e De Weireld, G. (2014). "CO<sub>2</sub> Capture in Cement Production and Re-use: First Step for the Optimization of the Overall Process." *Energy Procedia*, 63, 6492-6503.
- Michael E. Parker, P. E., Northrop, S., Valencia, J. A., Foglesong, R. E., e Duncan, W. T. (2011). "CO<sub>2</sub> management at ExxonMobil™s LaBarge field, Wyoming, USA." *Energy Procedia*, 4(0), 5455-5470.
- Middleton, R., Viswanathan, H., Currier, R., e Gupta, R. (2014). "CO<sub>2</sub> as a fracturing fluid: Potential for commercial-scale shale gas production and CO<sub>2</sub> sequestration." *Energy Procedia*, 63, 7780-7784.
- Miguel, A. S. (2010). "Oportunidades da bioenergia face à redução de dióxido de carbono associado ao sequestro geológico e biosequestração - caso prático aplicado à termoelétrica de Sines," Master of Science, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Milidovich, S., e Zbacnik, E. (2013). "Increasing Efficiency of Hot Potassium Carbonate CO<sub>2</sub> Removal Systems ", UOP LLC., A Honeywell Company, [www.uop.com/](http://www.uop.com/), 14.
- Ministério da Agricultura do Mar do Ambiente e do Ordenamento do Território. (2013a). "Transposição da Diretiva 2010/75/UE de Emissões Industriais (DEI) que reformula o regime de emissões

industriais aplicável à prevenção e ao controlo integrados da poluição." Diário da República, ed., 1.ª série - N.º 167, 5324 - 5389.

Ministério da Agricultura do Mar do Ambiente e do Ordenamento do Território. (2013b). "Transposição da Diretiva 2010/75/UE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 24 de novembro de 2010, relativa às Emissões Industriais que reformula o regime de emissões industriais aplicável à prevenção e ao controlo integrados da poluição - Diretiva DEI." Diário da República, ed., 1.ª série - N.º 167, 5324 - 5389.

Ministério da Agricultura do Mar do Ambiente e do Ordenamento do Território. (2013c). "Transposição da Diretiva n.º 2009/29/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril de 2009, relativa ao comércio de licenças de emissão de gases com efeito de estufa - nova diretiva CELE." Diário da República, 1ª série - n.º 53 - 15 de março de 2013, 1641-1655.

Ministério da Economia e do Emprego. (2012). "Transposição da Directiva nº 2009/31/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril, e estabelecimento do regime jurídico da atividade de armazenamento geológico de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)." Diário da República, 1ª série, nº 53, 14 de Março, 1153 - 1172.

Ministério das Cidades Ordenamento do Território e Ambiente. (2003). "Decreto-Lei nº 178/2003: estabelece limitações às emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de grandes instalações de combustão, transpondo a Directiva nº 2001/80/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho." Diário da República, ed., I Série - A, nº179 - 5 de Agosto de 2003, 4626 - 4638.

Ministério das Cidades Ordenamento do Território e Ambiente. (2004). "Decreto-Lei nº 78/2004: estabelece o regime da prevenção e controlo das emissões de poluentes para a atmosfera." Diário da República, ed., I Série - A, nº80 - 3 de Abril de 2004, 2136 - 2148.

Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território. (2010). "Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro, que fixa os objectivos para a qualidade do ar ambiente transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2008/50/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Maio, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa; e a Directiva n.º 2004/107/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 15 de Dezembro, relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente." Diário da República, ed., I Série - B, nº186 - 23 de setembro de 2010, 4177 - 4205.

Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. (2008). "Decreto - Lei n.º 142/2008 de 24 de julho: estabelece o regime jurídico da conservação da natureza e da biodiversidade." Diário da República, 1.ª série, N.º 142, 4596 - 4611.

Ministério do Ambiente Ordenamento do Território e Energia. (2015). "Compromisso para o Crescimento Verde." Governo de Portugal, Lisboa.

Ministério dos Negócios Estrangeiros. (1993). "Aprovação e Ratificação da Convenção Quadro sobre Alterações Climáticas." Diário da República, ed., I série A, nº 143, 3336 - 3356.

Ministério dos Negócios Estrangeiros. (2002). "Aprovação do Protocolo de Quioto à Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas." Diário da República, ed., I série A, nº 71, 2816 - 2836.

Ministérios do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional da Economia e da Inovação e da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas. (2006). "Portaria nº 80/2006: fixa os limiares mássicos mínimos e os limiares mássicos máximos que definem as condições de monitorização das emissões de poluentes para a atmosfera, previstas nos artigos 19º e 20º do Decreto-Lei nº 78/2004." Diário da República, ed., I Série - B, nº16 - 23 de Janeiro de 2006, 513 - 515.

- MIT - Massachusetts Institute of Technology. (2015). "CCS Project Database - MIT Carbon Capture & Sequestration Technologies." MIT Energy Initiative.
- Möllersten, K., Gao, L., e Yan, J. (2006). "CO<sub>2</sub> Capture in Pulp and Paper Mills: CO<sub>2</sub> Balances and Preliminary Cost Assessment." *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11(5), 1129-1150.
- Moser, P., Schmidt, S., Wallus, S., Ginsberg, T., Sieder, G., Clausen, I., Palacios, J. G., Stoffregen, T., e Mihailowitsch, D. (2013). "Enhancement and Long-Term Testing of Optimised Post-Combustion Capture Technology - Results of the Second Phase of the Testing Programme at the Niederaussem Pilot Plant." *Energy Procedia*, 37(0), 2377-2388.
- Mumford, K. A., Smith, K. H., Anderson, C. J., Shen, S., Tao, W., Suryaputradinata, Y. A., Qader, A., Hooper, B., Innocenzi, R. A., Kentish, S. E., e Stevens, G. W. (2012). "Post-combustion Capture of CO<sub>2</sub>: Results from the Solvent Absorption Capture Plant at Hazelwood Power Station Using Potassium Carbonate Solvent." *Energy & Fuels*, 26(1), 138-146.
- Munkejord, S. T., Bernstone, C., Clausen, S., de Koeijer, G., e Mølnvik, M. J. (2013). "Combining Thermodynamic and Fluid Flow Modelling for CO<sub>2</sub> Flow Assurance." *Energy Procedia*, 37, 2904-2913.
- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T., e Zhang, H. (2013). "Anthropogenic and Natural Radiative Forcing." In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, and P. M. Midgley, eds., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, 659 - 740.
- Nações Unidas. (1992). "United Nations Framework Convention on Climate Change." Nações Unidas, 25.
- Naranjo, M., Brownlow, D. T., e Garza, A. (2011). "CO<sub>2</sub> capture and sequestration in the cement industry." *Energy Procedia* 4(GHGT-10), 2716-2723.
- NASA Earth Science Technology Office (ESTO). (2012). "Definition Of Technology Readiness Levels." <[http://esto.nasa.gov/files/trl\\_definitions.pdf](http://esto.nasa.gov/files/trl_definitions.pdf)> (março, 2015).
- National Energy Technology Laboratory (NETL). (2012). "United States Carbon Utilization and Storage Atlas (Atlas IV)." U.S. Department of Energy's (DOE).
- National Energy Technology Laboratory (NETL). (2015). "Carbon Storage Atlas 5<sup>th</sup> ed (Atlas V)." United States Department of Energy - Office of Fossil Fuel.
- Nediljka, G.-M., e Borivoje, P. (2014). "CO<sub>2</sub> Underground Storage and Wellbore Integrity." In: *Risk Analysis for Prevention of Hazardous Situations in Petroleum and Natural Gas Engineering*, D. Matanovic, N. Gaurina-Medjimurec, and K. Simon, eds., IGI Global, Hershey, PA, USA, 322-357.
- Nelson, C. R., Evans, J. M., Sorensen, J. A., Steadman, E. N., e Harju, J. A. (2005). "Factors affecting the potencial for CO<sub>2</sub> leakage from geologic sinks." Energy & Environmental Research Center, University of North Dakota.
- Nelson, T. O., Coleman, L. J. I., Mobley, P., Kataria, A., Tanthana, J., Lesemann, M., e Bjerger, L.-M. (2014). "Solid Sorbent CO<sub>2</sub> Capture Technology Evaluation and Demonstration at Norcem's Cement Plant in Brevik, Norway." *Energy Procedia*, 63, 6504-6516.

- NETL - National Energy Technology Laboratory. (2008). "Hybrid Combustion-Gasification Chemical Looping Coal Power Technology Development. Project 293." In: *Project Facts: Gasification Technologies 10/2008*, U.S. Department of Energy (DOE), [www.netl.doe.gov](http://www.netl.doe.gov), 2.
- NETL - National Energy Technology Laboratory. (2012). "W.A. Parish Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture and Sequestration Project: Draft Environmental Impact Statement - Summary " *DOE/EIS-0473D*, U.S. Department of Energy (DOE).
- NETL - National Energy Technology Laboratory. (2013). "Midwest Geological Sequestration Consortium - Development Phase Illinois Basin - Decatur Project Site." In: *the energy Lab project Facts*, T. Rodosta, D. Damiani, and R. J. Finley, eds., U.S. Department of Energy (DOE), U.S. Department of Energy Regional Carbon Sequestration Partnership (RCSP), 8.
- NETL - National Energy Technology Laboratory. (2015). "NETL's Carbon Capture and Storage (CCS) Database - Version 5." U.S. Department of Energy (DOE).
- NETL - The Energy Lab. (2010). "Best Practices for Geologic Storage Formation Classification: Understanding Its Importance and Impacts on CCS Opportunities in the United States, 1<sup>st</sup> ed." National Energy Technology Laboratory.
- NETL - The Energy Lab. (2013). "Best Practices for Site Screening, Selection, and Initial Characterization for Storage of CO<sub>2</sub> in Deep Geologic Formations - 2013 Revised Edition." National Energy Technology Laboratory - U.S. Department of Energy.
- Nguyen, P. T., Lasseuguette, E., Medina-Gonzalez, Y., Remigy, J. C., Roizard, D., e Favre, E. (2011). "A dense membrane contactor for intensified CO<sub>2</sub> gas/liquid absorption in post-combustion capture." *Journal of Membrane Science*, 377, 261– 272.
- Nogues, J. P., Nordbotten, J. M., e Celia, M. A. (2011). "Detecting leakage of brine or CO<sub>2</sub> through abandoned wells in a geological sequestration operation using pressure monitoring wells." *Energy Procedia*, 4, 3620-3627.
- Noothout, P., Wiersma, F., Hurtado, O., Macdonald, D., Kemper, J., e Alphen, K. v. (2014). "CO<sub>2</sub> Pipeline infrastructure – lessons learnt." *Energy Procedia*, 63, 2481-2492.
- Nordbotten, J. M. (2004). "Sequestration of Carbon in Saline Aquifers - Mathematical and Numerical Analysis," Doctoral Thesis, University of Bergen, Bergen.
- Nordbotten, J. M., Celia, M. A., e Bachu, S. (2005). "Injection and storage of CO<sub>2</sub> in deep saline aquifers: Analytical solution for CO<sub>2</sub> plume evolution during injection." *Transport in Porous Media*, 58(3), 339-360.
- Northrop, P. S., e Valencia, J. A. (2009). "The CFZ™ process: A cryogenic method for handling high- CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S gas reserves and facilitating geosequestration of CO<sub>2</sub> and acid gases." *Energy Procedia*, 1(1), 171-177.
- Nsakala, N. y., Marion, J., Bozzuto, C., Liljedahl, G., Palkes, M., Vogel, D., Gupta, J. C., Guha, M., Johnson, H., e Plasynski, S. (Year). "Engineering feasibility of CO<sub>2</sub> capture on an existing US coal-fired power plant." *First National Conference on Carbon Sequestration*, Washington DC, 12.
- Nugent, P., Belmabkhout, Y., Burd, S. D., Cairns, A. J., Luebke, R., Forrest, K., Pham, T., Ma, S., Space, B., Wojtas, L., Eddaoudi, M., e Zaworotko, M. J. (2013). "Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO<sub>2</sub> separation." *Nature*, 495(7439), 80-84.
- Nuttall, B. C., Eble, C. F., Drahovzal, J. A., e Bustin, R. M. (2005). "Analysis of Devonian black shales in Kentucky for potential carbon dioxide sequestration and enhanced natural gas production." Kentucky Geological Survey / University of Kentucky, Lexington, Kentucky.

- Oexmann, J., e Kather, A. (2010). "Minimising the regeneration heat duty of post-combustion CO<sub>2</sub> capture by wet chemical absorption: The misguided focus on low heat of absorption solvents." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1), 36-43.
- Office of Fossil Energy, e National Energy Technology Laboratory (NETL). (2014). "The Carbon Capture R&D Program: energy.gov." <<http://energy.gov/fe/science-innovation/carbon-capture-and-storage-research/carbon-capture-rd>> (April, 2014).
- Office of Fossil Fuel, e U. S. Department of Energy. (2013). "Lake Charles Carbon Capture and Sequestration Project - Draft Environmental Impact Statement (DOE/EIS-0464D)." U.S. Department of Energy (DOE).
- Oliveira, G. M. (2015). *Os desafios da estratégia Pós-Kyoto*, Edições Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal.
- OSPAR Commission. (1998). "Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic - OSPAR Convention." OSPAR Commission, ed., [www.ospar.org](http://www.ospar.org), 25.
- Oyola-Rivera, O., Baltanás, M. A., e Cardona-Martínez, N. (2015). "CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol and dimethyl ether by Pd-Pd<sub>2</sub>Ga catalysts supported over Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs." *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 9, 8-15.
- Park, S. Y., Yi, K. B., Ko, C. H., Park, J.-H., Kim, J.-N., e Hong, W. H. (2010). "Selection of Optimal Operating Conditions for a Continuous CO<sub>2</sub> - Capture Process Using an Aqueous Ammonia Solution." *Energy & Fuels*, 24(6), 3704-3709.
- Parlamento Europeu, e Conselho da União Europeia. (2003). "Directiva 2003/87/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 13 de Outubro de 2003, relativa à criação de um regime de comércio de licenças de emissão de gases com efeito de estufa na Comunidade e que altera a Directiva 96/61/CE do Conselho." *Jornal Oficial da União Europeia*, L 275 de 25.10.2003, 32-46.
- Parlamento Europeu, e Conselho da União Europeia. (2004a). "Decisão 280/2004/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de Fevereiro de 2004, relativa à criação de um mecanismo de vigilância das emissões comunitárias de gases com efeito de estufa e de implementação do Protocolo de Kyoto." *Jornal Oficial da União Europeia*, L 49 de 19.02.2004, 1-8.
- Parlamento Europeu, e Conselho da União Europeia. (2004b). "Directiva 2004/35/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Abril de 2004, relativa à responsabilidade ambiental em termos de prevenção e reparação de danos ambientais ", *Jornal Oficial da União Europeia* L 143 de 30.4.2004, 56 - 75.
- Parlamento Europeu, e Conselho da União Europeia. (2004c). "Directiva 2004/101/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Outubro de 2004, que altera a Directiva 2003/87/CE relativa à criação de um regime de comércio de licenças de emissão de gases com efeito de estufa na Comunidade, no que diz respeito aos mecanismos baseados em projectos do Protocolo de Kyoto." *Jornal Oficial da União Europeia*, L 338 de 13.11.2004, 18-23.
- Parlamento Europeu, e Conselho da União Europeia. (2008). "Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de maio de 2008 relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa." Comissão das Comunidades Europeias, ed., *Jornal Oficial da União Europeia* L 152, 1-44.
- Parlamento Europeu, e Conselho da União Europeia. (2009a). "Directiva 2009/29/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009, que altera a Directiva 2003/87/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 13 de Outubro de 2003, a fim de melhorar e alargar o regime comunitário de comércio de licenças de emissão de gases com efeito de estufa (CELE)." *Jornal Oficial da União Europeia*, L 140 de 5.6.2009, 63-87.

- Parlamento Europeu, e Conselho da União Europeia. (2009b). "Diretiva 2009/30/CE que altera a Diretiva 98/70/CE no que se refere às especificações da gasolina e do gasóleo rodoviário e não rodoviário e à introdução de um mecanismo de monitorização e de redução das emissões de gases com efeito de estufa e que altera a Diretiva 1999/32/CE do Conselho no que se refere às especificações dos combustíveis utilizados nas embarcações de navegação interior e que revoga a Diretiva 93/12/CEE." *Jornal Oficial da União Europeia* L140, 88-113.
- Parlamento Europeu, e Conselho da União Europeia. (2010a). "Diretiva 2010/75/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 24 de Novembro de 2010, relativa às emissões industriais (prevenção e controlo integrados da poluição) (reformulação)." *Jornal Oficial da União Europeia*, L 334 de 17.12.2010, 17-119.
- Parlamento Europeu, e Conselho da União Europeia. (2010b). "Diretiva 2010/75/UE do Parlamento Europeu e do Conselho de 24 de Novembro de 2010 relativa às emissões industriais (prevenção e controlo integrados da poluição) - reformulação." *Jornal Oficial da União Europeia*, ed., L 334, 17-119.
- Parlamento Europeu, e Conselho da União Europeia. (2014). "Diretiva 2014/52/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de abril de 2014, que altera a Diretiva 2011/92/UE relativa à avaliação dos efeitos de determinados projetos públicos e privados no ambiente ", *Jornal Oficial da União Europeia* L 124 de 25.4.2014, 1 - 18.
- Parlamento Europeu, e Conselho Europeu. (2009). "Directive 2009/29/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 amending Directive 2003/87/EC so as to improve and extend the greenhouse gas emission allowance trading scheme of the Community." *Official Journal of the European Union*, ed., 63-87.
- Parsons Brinckerhoff, e Global CCS Institute. (2011). "Accelerating the uptake of CCS: industrial use of captured carbon dioxide." *Global CCS Institute*.
- Pashin, J. C., Carroll, R. E., Richard H. Groshong, J., Raymond, D. E., McIntyre, M., e Payton, J. W. (2004). "Geologic screening criteria for sequestration of CO<sub>2</sub> in coal: quantifying potential of the Black Warrior coalbed methane Fairway, Alabama." U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Tuscaloosa, U.S.A.
- Pawar, R., Bromhal, G., Carroll, S., Chu, S., Dilmore, R., Gastelum, J., Oldenburg, C., Stauffer, P., Zhang, Y., e Guthrie, G. (2014). "Quantification of Key Long-term Risks at CO<sub>2</sub> Sequestration Sites: Latest Results from US DOE's National Risk Assessment Partnership (NRAP) Project." *Energy Procedia*, 63, 4816-4823.
- Pawar, R. J., Bromhal, G. S., Carey, J. W., Foxall, W., Korre, A., Ringrose, P. S., Tucker, O., Watson, M. N., e White, J. A. (2015). "Recent advances in risk assessment and risk management of geologic CO<sub>2</sub> storage." *International Journal of Greenhouse Gas Control* (doi:10.1016/j.ijggc.2015.06.014).
- Pearce, J., Jones, D., Blackford, J., Beaubien, S., Foekema, E., Gemeni, V., Kirk, K., Lions, J., Metcalfe, R., Moni, C., Smith, K., Stevens, M., West, J., e Ziogou, F. (2014). "A Guide for Assessing the Potential Impacts on Ecosystems of Leakage from CO<sub>2</sub> Storage Sites." *Energy Procedia*, 63, 3242-3252.
- Pearson, S. F. (2012). "Reducing refrigerant charge with CO<sub>2</sub>." *ASHRAE Journal*, 54(10).
- Peck, W., Buckley, T., Battle, E., e Grove, M. (2013). *Plains CO<sub>2</sub> Reduction (PCOR) Partnership ATLAS, 4<sup>th</sup> edition, revised, 4<sup>th</sup> edition, revised Ed.*, Energy & Environmental Research Center (EERC), University of North Dakota, Grand Forks, North Dakota.
- Pelissoli, N. d. S. (2012). "Síntese de Líquidos Iônicos Hidroxilados com Potencial de Aplicação na Captura de CO<sub>2</sub>," MSc, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

- Pena dos Reis, R., Pimentel, N., e Garcia, A. (Year). "A evolução da Bacia Lusitânica (Portugal) e dos sistemas petrolíferos associados." *VIII Congresso Nacional de Geologia*, e-Terra Revista Electrónica de Ciências da Terra, Braga, Portugal, 4.
- Pera-Titus, M. (2014). "Porous Inorganic Membranes for CO<sub>2</sub> Capture: Present and Prospects." *Chemical Reviews*, 114(2), 1413-1492.
- Pereira, N., Carneiro, J. F., Araújo, A., Bezzeghoud, M., e Borges, J. (2014). "Seismic and structural geology constraints to the selection of CO<sub>2</sub> storage sites - The case of the onshore Lusitanian basin, Portugal." *Journal of Applied Geophysics*, 102(0), 21-38.
- Pereira, T. C., Seabra, T., Pina, A., Canaveira, P., Amaro, A., e Freitas, L. (2015a). "Portuguese National Inventory Report on Greenhouse Gases, 1990 - 2013. Submitted under the United Nations Framework Convention on Climate Change." *National Inventory Report (NIR) 2013*, Agência Portuguesa do Ambiente, Amadora, Portugal.
- Pereira, T. C., Seabra, T., Pina, A., Freitas, L., e Amaro, A. (2015b). "Portuguese Informative Inventory Report, 1990 - 2013. Submitted under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution." *National Inventory Report (NIR) 2012*, Agência Portuguesa do Ambiente, Amadora, Portugal.
- Perera, M. S. A., Ranjith, P. G., Choi, S. K., Bouazza, A., Kodikara, J., e Airey, D. (2011). "A review of coal properties pertinent to carbon dioxide sequestration in coal seams: with special reference to Victorian brown coals." *Environmental Earth Sciences*, 64(1), 223-235.
- Pettersen, J. (2011). "Snøhvit field development." Statoil.
- Pinto de Jesus, A. (2001). "Génese e Evolução da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal); Um Modelo," Universidade do Porto., Porto.
- Pires, J. C. M., Martins, F. G., Alvim-Ferraz, M. C. M., e Simões, M. (2011). "Recent developments on carbon capture and storage: An overview." *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1446-1460.
- Poças Ribeiro, N., Mendonça Filho, J. G., Duarte, L. V., Silva, R. L., Mendonça, J. O., e Silva, T. F. (2013). "Palynofacies and organic geochemistry of the Sinemurian carbonate deposits in the western Lusitanian Basin (Portugal): Coimbra and Água de Madeiros formations." *International Journal of Coal Geology*, 111(0), 37-52.
- Poulsen, N., Holloway, S., Neele, F., Smith, N. A., e Kirk, K. (2014). "CO<sub>2</sub>StoP Final Report: Assessment of CO<sub>2</sub> storage potential in Europe (European Commission Contract No ENER/C1/154-2011-SI2.611598)." The Geological Survey of Denmark and Greenland (GEUS), Danish Ministry of Climate, Energy and building.
- Poulsen, N., Holloway, S., Neele, F., Smith, N. A., e Kirk, K. (2015). "CO<sub>2</sub>StoP Final Report: Assessment of CO<sub>2</sub> storage potential in Europe (European Commission Contract No ENER/C1/154-2011-SI2.611598)." The Geological Survey of Denmark and Greenland (GEUS), Danish Ministry of Climate, Energy and building.
- Puxty, G., e Rowland, R. (2011). "Modeling CO<sub>2</sub> Mass Transfer in Amine Mixtures: PZ-AMP and PZ-MDEA." *Environ. Sci. Technol.*, 45(6), 2398-2405.
- Puxty, G., Wei, S. C.-C., Feron, P., Meuleman, E., Beyad, Y., Burns, R., e Maeder, M. (2014). "A Novel Process Concept for the Capture of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> Using a Single Solvent and Column." *Energy Procedia*, 63(0), 703-714.

- Quéré, C. L., Moriarty, R., Andrew, R. M., Peters, G. P., Ciais, P., Friedlingstein, P., Jones, S. D., Sitch, S., Tans, P., Arneeth, A., Boden, T. A., Bopp, L., Bozec, Y., Canadell, J. G., Chini, L. P., Chevallier, F., Cosca, C. E., Harris, I., Hoppema, M., Houghton, R. A., House, J. I., Jain, A. K., Johannessen, T., Kato, E., Keeling, R. F., Kitidis, V., Goldewijk, K. K., Koven, C., Landa, C. S., Landschützer, P., Lenton, A., Lima, I. D., Marland, G., Mathis, J. T., Metzl, N., Nojiri, Y., Olsen, A., Ono, T., Peng, S., Peters, W., Pfeil, B., Poulter, B., Raupach, M. R., Regnier, P., Rödenbeck, C., Saito, S., Salisbury, J. E., Schuster, U., Schwinger, J., Séférian, R., Segschneider, J., Steinhoff, T., Stocker, B. D., Sutton, A. J., Takahashi, T., Tilbrook, B., Werf, G. R. v. d., Viovy, N., Wang, Y.-P., Wanninkhof, R., Wiltshire, A., e Zeng, N. (2015). "Global carbon budget 2014." *Earth System Science Data*, 7, 47–85.
- Rackley, S. A. (2010). *Carbon Capture and Storage*, Elsevier.
- Rasmussen, E. S., Lomholt, S., Andersen, C., e Vejbæk, O. V. (1998). "Aspects of the structural evolution of the Lusitanian Basin in Portugal and the shelf and slope area offshore Portugal." *Tectonophysics*, 300(1-4), 199-225.
- Razi, N., Svendsen, H. F., e Bolland, O. (2013). "The Impact of Design Correlations on Rate-based Modeling of a Large Scale CO<sub>2</sub> Capture with MEA." *Energy Procedia*, 37(0), 1977-1986.
- Rede Energética Nacional - REN. (2008). "Relatório sobre Segurança de Abastecimento ao nível da Produção de Electricidade. Análise intercalar: Período 2009-2020. Sumário Executivo." Lisboa.
- Rede Energética Nacional - REN. (2015). "Plano de Desenvolvimento e Investimento da Rede de Transporte de Electricidade para o período 2016-2025 (PDIRT-E 2015)." ERSE - Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos, Lisboa.
- Reiner, D. M., e Nuttall, W. J. (2009). "Public and Social Acceptability of Geological Disposal of Carbon Dioxide and Radioactive Waste: Similarities and Differences. EPRG Working Paper 0918 ", Electricity Policy Research Group, Economic & social Research Council [www.eprg.group.cam.ac.uk/](http://www.eprg.group.cam.ac.uk/), Cambridge, 2.
- Reitz, M., Junk, M., Ströhle, J., e Epple, B. (2014). "Design and Erection of a 300 kWth Indirectly Heated Carbonate Looping Test Facility." *Energy Procedia*, 63, 2170-2177.
- REN - Redes Energéticas Nacionais. (2015). "Avaliação do Impacto e Potencial do Biometano em Portugal: Injeção de Biometano nas redes de Gás Natural - A Perspetiva da Gestão Técnica Global do SNGN." LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia, <http://www.lneg.pt/>, 19.
- Rodosta, T. D., Litynski, J. T., Plasynski, S. I., Hickman, S., Frailey, S., e Myer, L. (2011). "U.S. Department of energy's site screening, site selection, and initial characterization for storage of CO<sub>2</sub> in deep geological formations." *Energy Procedia*, 4(0), 4664-4671.
- Rodrigues, C., Dinis, M. A., e Sousa, M. J. L. d. (2013). "Unconventional coal reservoir for CO<sub>2</sub> safe geological sequestration." *Int. J. Global Warming*, 5(1), 46-66.
- Roeder, V., Hasenbein, C., e Kather, A. (2013). "Evaluation and Comparison of the Part Load Behaviour of the CO<sub>2</sub> Capture Technologies Oxyfuel and Post-Combustion." *Energy Procedia*, 37(0), 2420-2431.
- Romano, M. C., Martínez, I., Murillo, R., Arstad, B., Blom, R., Ozcan, D. C., Ahn, H., e Brandani, S. (2013). "Process simulation of Ca-looping processes: review and guidelines." *Energy Procedia*, 37(0), 142-150.
- Rongwong, W., Assabumrungrat, S., e Jiraratananon, R. (2013). "Rate based modeling for CO<sub>2</sub> absorption using monoethanolamine solution in a hollow fiber membrane contactor." *Journal of Membrane Science*, 429(0), 396-408.

- Ros, M., Read, A., Uilenreef, J., e Limbeek, J. (2014). "Start of a CO<sub>2</sub> Hub in Rotterdam: Connecting CCS and CCU." *Energy Procedia*, 63(0), 2691-2701.
- Ross, F. P., e Cuellar, K. T. (2009). "Economical Option for CO<sub>2</sub>/ Methane Separation in Produced Gas Containing a High CO<sub>2</sub> Fraction." In: *24<sup>th</sup> International Conference & Exhibition for the LNG, LPG and Natural Gas Industries – GASTECH 2009*, Gastech, Abu Dhabi, UAE.
- Rothman, D. H. (2015). "Earth's carbon cycle: A mathematical perspective." *Bulletin of the American Mathematical Society*, 52(1), 47-64.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pericone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., e Unger, K. K. (1994). "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)." *Pure & Appl. Chem.*, 66(8), 1739-1758.
- Roy, Y., Lefsrud, M., Orsat, V., Filion, F., Bouchard, J., Nguyen, Q., Dion, L.-M., Glover, A., Madadian, E., e Lee, C. P. (2014). "Biomass combustion for greenhouse carbon dioxide enrichment." *Biomass and Bioenergy*, 66, 186-196.
- Ruby, J. (2004). "Hydrogen Production with Zero Emissions: a summary of recent work by ZECA Corporation." In: *GCEP Energy Workshop: Carbon-Free Production of Hydrogen from Fossil Fuels* The Global Climate and Energy Project (GCEP) at Stanford University, Frances C. Arrillaga Alumni Center, Stanford University
- Rufford, T. E., Smart, S., Watson, G. C. Y., Graham, B. F., Boxall, J., Diniz da Costa, J. C., e May, E. F. (2012). "The removal of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies." *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 94-95(0), 123-154.
- Rutqvist, J. (2012). "The Geomechanics of CO<sub>2</sub> Storage in Deep Sedimentary Formations." *Geotechnical and Geological Engineering*, 30(3), 525-551.
- Rutqvist, J., Vasco, D. W., e Myer, L. (2010). "Coupled reservoir-geomechanical analysis of CO<sub>2</sub> injection and ground deformations at In Salah, Algeria." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(2), 225-230.
- Saeidi, S., Amin, N. A. S., e Rahimpour, M. R. (2014). "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added products - A review and potential future developments." *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 5, 66-81.
- Sánchez-Biezma, A., Paniagua, J., Diaz, L., Lorenzo, M., Alvarez, J., Martínez, D., Arias, B., Diego, M. E., e Abanades, J. C. (2013). "Testing postcombustion CO<sub>2</sub> capture with CaO in a 1.7 MWt pilot facility." *Energy Procedia*, 37(GHGT-11), 1-8.
- Sánchez-Guerrero, M. C., Lorenzo, P., Medrano, E., Baille, A., e Castilla, N. (2009). "Effects of EC-based irrigation scheduling and CO<sub>2</sub> enrichment on water use efficiency of a greenhouse cucumber crop." *Agricultural Water Management*, 96(3), 429-436.
- Sanchez Fernandez, E., Goetheer, E. L. V., Manzolini, G., Macchi, E., Rezvani, S., e Vlugt, T. J. H. (2014). "Thermodynamic assessment of amine based CO<sub>2</sub> capture technologies in power plants based on European Benchmarking Task Force methodology." *Fuel*, 129(0), 318-329.
- Sandru, M., Kim, T.-J., Capala, W., Huijbers, M., e Hägg, M.-B. (2013). "Pilot Scale Testing of Polymeric Membranes for CO<sub>2</sub> Capture from Coal Fired Power Plants." *Energy Procedia*, 37, 6473-6480.
- Sanjaya, R. E., Tedjo, Y. Y., Kurniawan, A., Ju, Y.-H., Ayucitra, A., e Ismadji, S. (2014). "Investigation on supercritical CO<sub>2</sub> extraction of phenolic-phytochemicals from an epiphytic plant tuber (*Myrmecodia pendans*)." *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 6, 26-33.

- Santos, S. (2012). "CO<sub>2</sub> Transport via Pipeline and Ship." In: *CCOP – EPPM Seminar/Workshop (S6): Carbon Capture and Storage (CCS) Opportunities in the CCOP Region*, Coordinating Committee for Geoscience Programmes in East and Southeast Asia (CCOP), Enhancing Public Petroleum Management of the CCOP Member Countries (EPPM Program), Bali, Indonesia.
- Sardinha, M. S. M. (2010). "Captura de CO<sub>2</sub> na Central Termoelétrica a Carvão do Pego no Contexto Energético Português," MSc, Universidade de Lisboa, Lisboa.
- SBC Energy Institute, e Schlumberger Business Consulting (SBC). (2012). "Carbon Capture and Storage - Bringing Carbon Capture and Storage to Market." Schlumberger, Gravenhage, Netherlands.
- Schaef, H. T., Davidson, C. L., Owen, A. T., Miller, Q. R. S., Loring, J. S., Thompson, C. J., Bacon, D. H., Glezakou, V. A., e McGrail, B. P. (2014). "CO<sub>2</sub> Utilization and Storage in Shale Gas Reservoirs: Experimental Results and Economic Impacts." *Energy Procedia*, 63, 7844-7851.
- Schaef, H. T., McGrail, B. P., e Owen, A. T. (2009). "Basalt- CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O interactions and variability in carbonate mineralization rates." *Energy Procedia*, 1(1), 4899-4906.
- Schellnhuber, H. J., Hare, W., Serdeczny, O., Adams, S., Coumou, D., Frieler, K., Martin, M., Otto, I. M., Perrette, M., Robinson, A., Rocha, M., Schaeffer, M., Schewe, J., Wang, X., e Warszawski, L. (2012). "Turn Down the Heat: Why a 4°C Warmer World Must be Avoided." International Bank for Reconstruction and Development / The World Bank, Washington.
- Scherffius, J. R., Reddy, S., Klumpanyan, J. P., e Armpriester, A. (2013). "Large-Scale CO<sub>2</sub> Capture Demonstration Plant Using Fluor's Econamine FG PlusSM Technology at NRG's WA Parish Electric Generating Station." *Energy Procedia*, 37(0), 6553-6561.
- Schneider, R., e Schramm, H. (2011). "Environmentally friendly and economic carbon capture from power plant flue gases: The SIEMENS PostCap technology " In: *1<sup>st</sup> Post Combustion Capture Conference* IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Abu Dhabi.
- Schoff, R. (2012). "2012 Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Research and Development Roadmap." 1026868, Electric Power Research Institute (EPRI), Palo Alto, Califórnia.
- Scholes, C. A., Ho, M. T., Aguiar, A. A., Wiley, D. E., Stevens, G. W., e Kentish, S. E. (2014). "Membrane gas separation processes for CO<sub>2</sub> capture from cement kiln flue gas." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 24, 78-86.
- SECIL - Companhia Geral de Cal e Cimento S. A. (2014a). "CIBRA - Pataias - Declaração Ambiental 2013." CMP – Cimentos Maceira e Pataias S.A., Leiria.
- SECIL - Companhia Geral de Cal e Cimento S. A. (2014b). "Maceira-Liz - Declaração Ambiental 2013." CMP – Cimentos Maceira e Pataias S.A., Leiria.
- SECIL - Companhia Geral de Cal e Cimento S. A. (2014c). "SECIL / Outão - Declaração Ambiental 2013." Setúbal.
- Seixas, J., Fortes, P., Dias, L., Carneiro, J., Mesquita, P., Boavida, D., Aguiar, R., Marques, F., Fernandes, V., Helseth, J., Ciesielska, J., e Whiriskey, K. (2015). "Captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> em Portugal - Uma ponte para uma economia de baixo carbono." Universidade Nova de Lisboa. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa.
- Serpa, J., Morbee, J., e Tzimas, E. (2011). "Technical and Economic Characteristics of a CO<sub>2</sub> Transmission Pipeline Infrastructure." JRC62502, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Energy, Luxembourg.

- SETIS - Strategic Energy Technologies Information System. (2011). "Energy Efficiency and CO<sub>2</sub> Reduction in the Pulp and Paper Industry." In: *Technology Information Sheet*, SETIS, 3.
- Shaw, D. (2009). "Cansolv CO<sub>2</sub> capture: The value of integration." *Energy Procedia*, 1(1), 237-246.
- Shell U.K. Limited. (2014). "Peterhead CCS Project - onshore Impact Assessment (IA) scoping report." Shell U.K. Limited, Scottish and Southern Energy Generation Limited (SSE).
- Shi, J.-Q., e Durucan, S. (2005a). "CO<sub>2</sub> Storage in Deep Unminable Coal Seams." *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 60(3), 547-558.
- Shi, J.-Q., e Durucan, S. (2005b). "Gas storage and flow in coalbed reservoirs: Implementation of a bidisperse pore model for gas diffusion in a coal matrix." *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 8(2), 169-175.
- Shi, J.-Q., Durucan, S., e Fujioka, M. (2008). "A reservoir simulation study of CO<sub>2</sub> injection and N<sub>2</sub> flooding at the Ishikari coalfield CO<sub>2</sub> storage pilot project, Japan." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(1), 47-57.
- Shi, Q., Jing, L., e Qiao, W. (2015). "Solubility of n-alkanes in supercritical CO<sub>2</sub> at diverse temperature and pressure." *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 9, 29-38.
- Shulik, L. J., Sartori, G., Ho, W. S., Thaler, W. A., Milliman, G. E., e Wilbur, J. C. (1996). "A Novel, V<sup>5+</sup>-Stable K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Promoter for CO<sub>2</sub> Absorption." *Separation Science and Technology*, 31(12), 1663-1673.
- Siemens AG - Energy Sector. (2014). "CO<sub>2</sub> Capture Utilization and Sequestration (CCUS)." Siemens AG ([www.energy.siemens.com](http://www.energy.siemens.com)).
- Sikkema, F., Huibers, M., e Raats, P. (2011). "NanoGLOWA post-combustion CO<sub>2</sub> capture membranes – Progress, performance and pilot testing at six industrial test sites." In: *EuroNanoForum 2011*, Budapest.
- Silva, E. F. d., Hoff, K. A., e Booth, A. (2013). "Emissions from CO<sub>2</sub> capture plants; an overview." *Energy Procedia*, 37(0), 784-790.
- Sim, S., Cole, I. S., Choi, Y. S., e Biribilis, N. (2014). "A review of the protection strategies against internal corrosion for the safe transport of supercritical CO<sub>2</sub> via steel pipelines for CCS purposes." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 29, 185-199.
- Simons, K. (2010). "Membrane technologies for CO<sub>2</sub> capture," PhD Thesis, University of Twente, The Netherlands, University of Twente, Enschede, The Netherlands.
- Simonson, T. (Year). "W.A. Parish Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture and Sequestration Project." *2010 NETL CO<sub>2</sub> Capture Technology Meeting*, 16.
- Smith, K., Xiao, G., Mumford, K., Gouw, J., Indrawan, I., Thanumurthy, N., Quyn, D., Cuthbertson, R., Rayer, A., Nicholas, N., Lee, A., da Silva, G., Kentish, S., Harkin, T., Qader, A., Anderson, C., Hooper, B., e Stevens, G. (2014). "Demonstration of a Concentrated Potassium Carbonate Process for CO<sub>2</sub> Capture." *Energy & Fuels*, 28(1), 299-306.
- Soares, A. F., Kullberg, J. C., Marques, J. F., Rocha, R. B. d., e Callapez, P. M. (2012). "Tectono-sedimentary model for the evolution of the Silves Group (Triassic, Lusitanian basin, Portugal)." *Bulletin de la Société Géologique de France*, 183(May-June 2012), 203-216.
- Société Generale. (2014). "Targeted report: financing large scale integrated CCS demonstration projects." Global Carbon Capture and Storage Institute Limited.

- Song, C.-F., Kitamura, Y., Li, S.-H., e Jiang, W.-Z. (2013). "Analysis of CO<sub>2</sub> frost formation properties in cryogenic capture process." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 13(0), 26-33.
- Sousa, A. M. M. d. (2006). "Sequestração de CO<sub>2</sub> e produção de gás natural na Bacia Carbonífera do Douro," MSc thesis, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Sousa, J. P. T. d. (2014). "Proposta metodológica para avaliação preliminar de jazigos de shale gas. Aplicação à Formação de Vale das Fontes, Bacia Lusitânica (Portugal)," Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto.
- Sousa, L. R. e., e Sousa, R. L. e. (2015). "Risk Assessment on CO<sub>2</sub> Injection Processes and Storage." In: 4<sup>th</sup> *Sino-German Energy Conference: Conference on Underground Clean Energy System and CCUS*, TU Clausthal - University of Technology, Chengdu, China.
- Southern Company. (2014). "Carbon Disclosure Report." Southern Company, Atlanta.
- Span, R., e Wagner, W. (1996). "A new Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa." *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25(6), 1509-1596.
- Speight, J. G. (2005). *Handbook of coal analysis*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken.
- Spero, C., Montagner, F., Chapman, L., Ranie, D., e Yamada, T. (2014). "Callide Oxyfuel Project: lessons learned." Oxyfuel Technologies Pty Ltd. , Biloela, Queensland.
- Spigarelli, B. P., e Kawatra, S. K. (2013). "Opportunities and challenges in carbon dioxide capture." *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 1(0), 69-87.
- Sreenivasulu, B., Gayatri, D. V., Sreedhar, I., e Raghavan, K. V. (2015). "A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41(0), 1324-1350.
- Steeghs, P., Neele, F., Gittins, C., e Ros, M. (2014). "Drafting a monitoring plan for the ROAD project under the EU CCS Directive." *Energy Procedia*, 63, 6680-6687.
- Stolaroff, J. K. (2013). "Carbonate solutions for carbon capture: A summary." U.S. Department of Energy - Lawrence Livermore National Security, LLC.
- Størset, S. Ø., Brunsvold, A., Jordal, K., Langørgen, Ø., Anantharaman, R., Berstad, D., Ditaranto, M., Bakken, J., Blom, R., Peters, T., Hoff, K. A., Henriksen, P. P., e Fontaine, M.-L. (2013). "Technology survey and assessment for piloting of CO<sub>2</sub> capture technologies." Technology Centre Mongstad (TCM).
- Ströhle, J., Junk, M., Kremer, J., Galloy, A., e Epple, B. (2014). "Carbonate looping experiments in a 1 MWth pilot plant and model validation." *Fuel*, 127, 13-22.
- Suárez, M. A., González, J., Rodríguez, N., Tuñón, R., e Coca, J. (2007). "Tecnologías para la recuperación de CO<sub>2</sub> (I): Adsorción con oscilación de presión (PSA)" *Ingeniería Química* (febrero 07), 90-104.
- Susano, F. V. (2015). "Características hidrogeológicas de meios porosos para armazenamento de energia sob a forma de ar comprimido," Universidade de Évora, Évora.
- Svendsen, H. F. (2014). "State of the art on post combustion capture technologies." In: 7<sup>th</sup> *Dutch CCS Symposium*, CATO, Amsterdam
- Svendsen, H. F., Hessen, E. T., e Mejdell, T. (2011). "Carbon dioxide capture by absorption, challenges and possibilities." *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 718-724.

- Tang, Y., Yang, R., e Bian, X. (2014). "A Review of Sequestration Projects and Application in China." *The Scientific World Journal*, 2014, 11.
- Tans, P., e Keeling, R. (2015). "Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. NOAA/ESRL, Scripps Institution of Oceanography." <[www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)> (novembro, 2015).
- Tao, Z., Bielicki, J. M., e Clarens, A. F. (2014). "Physicochemical factors impacting CO<sub>2</sub> sequestration in depleted shale formations: The case of the Utica shale." *Energy Procedia*, 63, 5153-5163.
- Tatsumi, M., Yagi, Y., Kadono, K., Kaibara, K., Iijima, M., Ohishi, T., Tanaka, H., Hirata, T., e Mitchell, R. (2011). "New energy efficient processes and improvements for flue gas CO<sub>2</sub> capture." *Energy Procedia*, 4(0), 1347-1352.
- Teir, S., Kujanpää, L., Suomalainen, M., Kankkunen, K., Kojo, M., Kärki, J., Matti Sonck, Zevenhoven, R., Eloneva, S., Kari Myöhänen, Tähtinen, M., Laukkanen, T., Kaj Jakobsson, Tsupari, E., Pikkarainen, T., Jessica Vepsäläinen, Arasto, A., Turpeinen, E., Keiski, R., e Sormunen, R. (2013). "CCSP Carbon Capture and Storage Program: Mid-term report 2011–2013." VTT Technical Research Centre of Finland Ltd., Espoo
- Teixeira, B. d. A. (2012). "Modelação da subsidência, evolução térmica e maturação de intervalos geradores do Jurássico na Bacia Lusitânica," master Thesis, Universidade de Lisboa, Lisboa.
- Tennant, J. B. (2013). "Gasification Systems Overview." U. S. Department of Energy - National Energy Laboratory, 149.
- Terrinha, P., Rocha, R. B., Rey, J., Cachão, M., Moura, D., Roque, C., Martins, L., Valadares, V., Cabral, J., Azevedo, M. R., Barbero, L., Clavijo, E., Dias, R. P., Matias, H., Madeira, J., Silva, C. M., Munhá, J., Rebelo, L., Ribeiro, C., Vicente, J., Noiva, J., Youbi, N., e Bensalah, M. K. (2013). "III.1. A Bacia do Algarve: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica." In: *Geologia de Portugal*, R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, and J. C. Kullberg, eds., Escolar Editora, Lisboa, 29-166.
- The Advisory Council of the European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants. (2013). "CO<sub>2</sub> Capture and Storage (CCS) in energy-intensive industries: An indispensable route to an EU low-carbon economy."
- The Energy Institute. (2010a). *Good plant design and operation for onshore carbon capture installations and onshore pipelines - A Recommended Practice Guidance Document*, First Ed., The Energy Institute, London.
- The Energy Institute. (2010b). *Technical guidance on hazard analysis for onshore carbon capture installations and onshore pipelines - a guidance document*, 1st edition Ed., The Energy Institute, London.
- The Energy Institute. (2013). *Research report: hazard analysis for offshore carbon capture platforms and offshore pipelines*, 1st edition Ed., The Energy Institute, London.
- Tomasi, L. (2010). "Revamping Out-of-Date "Hot Pot" Units: Better Efficiency, Less Energy." In: *Nitrogen+Syngas 2010, International Conference & Exhibition*, The Energy Exchange ([www.theenergyexchange.co.uk](http://www.theenergyexchange.co.uk)), Bahrain.
- Tontiwachwuthikul, P., Liang, Z., Sema, T., e Idem, R. (2013). "Current Status and Future Trend of the Post-Combustion Capture Technologies: "Views from North America and Asia"." In: *2<sup>nd</sup> Post Combustion Capture Conference - PCCC2*, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Bergen, Norway.
- Toshihiko, Y., Toru, I., Makoto, T., e Yoshiyuki, I. (2010). "Study Results in Demonstration Operation of Oxyfuel Combustion Boiler for CO<sub>2</sub> Capture." *IHI Engineering Review*, Vol.43(No.2), 47-54.

- Total Research & Development Department. (2007). "Lacq CO<sub>2</sub> Carbon Capture and Geological Storage Pilot Project. Project Information Dossier." Total S. A., Paris.
- Total Research & Development Department. (2013). "Carbon Capture and Storage: the Lacq pilot. Results & outlook." Total S. A., Paris.
- U.S. Department of Energy - National Energy Technology Laboratory. (2010). "Site Screening, Selection, and Initial Characterization for Storage of CO<sub>2</sub> in Deep Geologic Formations." *DOE/NETL-401/090808*, DOE / NETL, Pittsburgh, PA, USA.
- U.S. Department of Energy - National Energy Technology Laboratory. (2011). "Carbon Sequestration Program Technology Program Plan - Enhancing the Success of Carbon Capture and Storage Technologies: Applied Research and Development from Lab- to Large-Field Scale." NETL, Pittsburgh, PA, USA.
- U.S. Department of Energy (DOE). (2011). "Draft Environmental Assessment for Air Products and Chemicals, Inc. Recovery Act: Demonstration of CO<sub>2</sub> Capture and Sequestration of Steam Methane Reforming Process Gas Used for Large Scale Hydrogen Production (DOE/EA-1846D)." U.S. Department of Energy - National Energy Technology Laboratory, Morgantown.
- Underschultz, J., Boreham, C., Dance, T., Stalker, L., Freifeld, B., Kirste, D., e Ennis-King, J. (2011). "CO<sub>2</sub> storage in a depleted gas field: An overview of the CO<sub>2</sub>CRC Otway Project and initial results." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 922-932.
- UNFCCC - CMP. (2012). "Report of the Conference of the Parties serving as the meeting of the Parties to the Kyoto Protocol on its seventeenth session, held in Durban from 28 November to 11 December 2011. Addendum - Part Two: Action taken by the Conference of the Parties serving as the meeting of the Parties to the Kyoto Protocol at its seventeenth session. FCCC/KP/CMP/2011/10/Add.1. Decisions adopted by the Conference of the Parties serving as the meeting of the Parties to the Kyoto Protocol." *GE.12-60532*, United Nations, Durban.
- UNFCCC - United Nations Framework Convention on Climate Change. (1998). "Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change." United Nations; disponível em: <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>, 21.
- UNIDO - United Nations Industrial Development Organization. (2010). "Carbon Capture and Storage in Industrial Applications: Technology Synthesis Report." United Nations, Vienna.
- United Nations. (1992). "United Nations Framework Convention on Climate Change." Disponível em linha: <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/conveng.pdf>, 25.
- United Nations. (2015). "Paris Agreement." Disponível em linha: [http://unfccc.int/files/essential\\_background/convention/application/pdf/english\\_paris\\_agreement.pdf](http://unfccc.int/files/essential_background/convention/application/pdf/english_paris_agreement.pdf), 27.
- United Nations Framework Convention on Climate Change. (2012). "Doha amendment to the Kyoto Protocol." Disponível em linha em: [http://unfccc.int/files/kyoto\\_protocol/application/pdf/kp\\_doha\\_amendment\\_english.pdf](http://unfccc.int/files/kyoto_protocol/application/pdf/kp_doha_amendment_english.pdf). Consultado em agosto de 2015." United Nations, 6.
- United Nations Industrial Development Organization - UNIDO. (2010). "Carbon Capture and Storage in Industrial Applications: Technology synthesis report." UNIDO, Vienna.
- UOP Honeywell LLC. (2009). "UOP Selexol™ Technology for Acid Gas Removal. Technical Paper UOP 5241F-01." Honeywell International Inc., 33.

- Uphoff, T. L. (2005). "Subsalt (pre-Jurassic) exploration play in the northern Lusitanian basin of Portugal." *AAPG Bulletin*, 89(6), 699-714.
- Uphoff, T. L., Stemler, D. P., e McWhorter, R. J. (Year). "Jurassic reef exploration play in the southern Lusitanian Basin, Portugal." *II Central & North Atlantic Conjugate Margins Conference: Re-discovering the Atlantic, New winds for an old sea*, Método Direto, Lisboa, 284 - 288.
- Uphoff, T. L., Stemler, D. P., Stearns, M. J., Hogan, S. K., e Monteleone, P. H. (2002). "Lusitanian basin highlights important potential in Portugal." *The Oil and Gas Journal*, 100(50), 32-38.
- Valverde, J. M., Sanchez-Jimenez, P. E., e Perez-Maqueda, L. A. (2015). "Ca-looping for postcombustion CO<sub>2</sub> capture: A comparative analysis on the performances of dolomite and limestone." *Applied Energy*, 138(0), 202-215.
- van den Broek, M., Mesquita, P., Carneiro, J., Silva, J. R., Berghout, N., Ramirez, A., Gouveia, J. P., Seixas, J., Cabal, H., Martinez, R., Rimi, A., Zarhloule, Y., Sardinha, M., Boavida, D., e Tosato, G. (2013). "Region Specific Challenges of a CO<sub>2</sub> Pipeline Infrastructure in the West Mediterranean Area Model Results Versus Stakeholder Views." *Energy Procedia*, 37(0), 3137-3146.
- van Krevelen, D. W. (1993). *Coal: typology – physics – chemistry - constitution*. 3<sup>rd</sup> edition, 3<sup>rd</sup> Ed., Elsevier, Amsterdam.
- Vangkilde-Pedersen, T., Anthonsen, K. L., Smith, N., Kirk, K., neele, F., van der Meer, B., Le Gallo, Y., Bossie-Codreanu, D., Wojcicki, A., Le Nindre, Y.-M., Hendriks, C., Dalhoff, F., e Peter Christensen, N. (2009a). "Assessing European capacity for geological storage of carbon dioxide - the EU GeoCapacity project." *Energy Procedia*, 1(1), 2663-2670.
- Vangkilde-Pedersen, T., Vosgerau, H., Willischer, B., Neele, F., van der Meer, B., Bossie-Codreanu, D., Wojcicki, A., Le Nindre, Y.-M., Kirk, K., Dalwigk, I. v., e Anthonsen, K. L. (2009b). "EU GeoCapacity project - Assessing European Capacity for Geological Storage of Carbon Dioxide." EU GeoCapacity project.
- Vargas Jr., E., Sousa, R. L. e., Sousa, L. R. e., e Manchao, H. (2011). "Contributions on Numerical Modeling and Risk Assessment of CO<sub>2</sub> Injection Processes on Carboniferous Formations." In: *Seminar on Numerics in Geotechnics and Structure*, EPFL – Zace Services, Lausanne, Switzerland.
- Vasconcelos, H. R. d. (2011). "A Rede Nacional de Transporte de Gás Natural." Ordem dos Engenheiros, Disponível em <http://www.ordemengenheiros.pt/>, consultado em dezembro 2015, 94.
- Veiga de Oliveira, L. C., Rodrigues, R., Duarte, L. V., e Lemos, V. B. (2006). "Avaliação do potencial gerador de petróleo e interpretação paleoambiental com base em biomarcadores e isótopos estáveis do carbono da seção Pliensbaquiano-Toarciano inferior (Jurássico inferior) da região de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal)." *Boletim de Geociências da Petrobras*, 14(2), 207-234.
- Veneman, R., Kamphuis, H., e Brilman, D. W. F. (2013). "Post-Combustion CO<sub>2</sub> capture using supported amine sorbents: A process integration study." *Energy Procedia*, 37(0), 2100-2108.
- Viljoen, J. H. A., Stapelberg, F. D. J., e Cloete, M. (2010). *Technical Report on the Geological Storage of Carbon Dioxide on South Africa*, Council for Geoscience, Pretoria, South Africa.
- Voss, C. (2014). "CO<sub>2</sub> removal by PSA: an industrial view on opportunities and challenges." *Adsorption*, 20(2-3), 295-299.
- Wagensveld, S. v. (Year). "Fluor Econamine FG+ Post Combustion Capture operating experience." *Sydney Symposium on Carbon Capture*, Sydney, Australia.

- Wallace, J., Palmer, F. D., Ericson, A., Bozzuto, C., Krutka, H., Tomski, P., Angielski, S., e Phillips, J. (2015). "Fossil Forward - Revitalizing CCS: Bringing Scale and Speed to CCS Deployment." National Coal Council, Washington.
- Wang, G. X., Massarotto, P., e Rudolph, V. (2009a). "An improved permeability model of coal for coalbed methane recovery and CO<sub>2</sub> geosequestration." *International Journal of Coal Geology*, 77(1-2), 127-136.
- Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J., e Ramshaw, C. (2011). "Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review." *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1609-1624.
- Wang, X., Gao, R., e Liang, Z. (2013). "Practice and Development for CCUS in Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) CO. Ltd., China." In: *2<sup>nd</sup> Post Combustion Capture Conference - PCCC2*, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Bergen, Norway.
- Wang, Z.-T., Fu, Z.-K., Zhang, B.-A., Wang, G.-X., Rudolph, V., e Huo, L.-W. (2009b). "Adsorption and desorption on coals for CO<sub>2</sub> sequestration." *Mining Science and Technology (China)*, 19(1), 8-13.
- Wappel, D., Gronald, G., Kalb, R., e Draxler, J. (2010). "Ionic liquids for post-combustion CO<sub>2</sub> absorption." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(3), 486-494.
- Wei, X., Massarotto, P., Wang, G., Rudolph, V., e Golding, S. D. (2010). "CO<sub>2</sub> sequestration in coals and enhanced coalbed methane recovery: New numerical approach." *Fuel*, 89(5), 1110-1118.
- Weijde, G. v. d., e Schouw, G. v. d. (2011). "CO<sub>2</sub> capture technology selection methodology Special Report for the Global Carbon Capture and Storage Institute." Maasvlakte CCS Project CV, Rotterdam Opslag en Afvang Demo (ROAD), Global CCS Institute, Schiedam (The Netherlands).
- Weniger, P., Kalkreuth, W., Busch, A., e Krooss, B. M. (2010). "High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin, Brazil." *International Journal of Coal Geology*, 84(3 - 4), 190-205.
- Wilcox, J. (2011). "Carbon Capture Using Adsorption and Membrane Processes. Lecture at the Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore December 2011." Stanford University, 18.
- Wilcox, J. (2012). *Carbon Capture*, Springer Science + Business Media, LLC, NewYork.
- Wilcox, J., Bao, Z., e Stack, D. (2012). "Carbon-based Sorbents for Selective CO<sub>2</sub> Capture." In: *GCEP Program 71*, Global Climate & Energy Project.
- Wilday, A. J., e Saw, J. L. (2013). "Quantitative Failure Consequence Hazard Assessment for Next Generation CO<sub>2</sub> Pipelines: The Missing Link." FP7 Project CO2PipeHaz.
- World Bank. (2013). "Turn Down the Heat: Climate Extremes, Regional Impacts and the Case for Resilience." International Bank for Reconstruction and Development / The World Bank, Washington.
- Wu, T. (2015). "CO<sub>2</sub> Capture at National Carbon Capture Center (NCCC)." In: *Symposium for Innovative CO<sub>2</sub> Membrane Separation Technology - Recent trends of membrane separation technology contributing to the prevention of global warming*, Molecular Gate Membrane Module Technology Research Association within Research Institute of Innovative Technology for the Earth (RITE), Tokyo.
- Xiuzhang, W. (2014). "Shenhua Group's carbon capture and storage (CCS) demonstration." *Mining Report*, 150(1-2), 81-84.

- Yampolskii, Y. (2012). "Polymeric Gas Separation Membranes." *Macromolecules*, 45(8), 3298-3311.
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., e Wright, I. (2008). "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review." *Journal of Environmental Sciences*, 20(1), 14-27.
- Yi, K. B., e Kim, J.-N. (2008). "Performance analysis of aqueous ammonia process for CO<sub>2</sub> capture." In: *CSIRO post-combustion capture (PCC) Science & Technology seminar, Asia-Pacific Partnership on Clean Development and Climate, Newcastle, Australia.*
- Yu, C.-H., Huang, C.-H., e Tan, C.-S. (2012). "A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption " *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5), 745-769.
- Yu, H., Wardhaugh, L., Puxty, G., Feron, P., Maeder, M., e Tade, M. (2013). "Development of the Advanced Aqueous Ammonia Based Post Combustion Capture Technology - Progress Report. Technical Report N.1." CSIRO
- Zakkour, P., e Cook, G. (2010). "CCS Roadmap for Industry: High-purity CO<sub>2</sub> sources - Sectoral Assessment: Final Draft Report." Carbon Counts Company (UK) Ltd.
- Zhang, M., e Guo, Y. (2013). "Process simulations of large-scale CO<sub>2</sub> capture in coal-fired power plants using aqueous ammonia solution." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16(0), 61-71.
- Zhang, S., Xiao, R., Yang, Y., e Chen, L. (2013). "CO<sub>2</sub> Capture and Desulfurization in Chemical Looping Combustion of Coal with a CaSO<sub>4</sub> Oxygen Carrier." *Chemical Engineering & Technology*, 36(9), 1469-1478.
- Zhang, T., Ellis, G. S., Ruppel, S. C., Milliken, K., e Yang, R. (2012). "Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems." *Organic Geochemistry*, 47, 120-131.
- Zhang, X., Singh, B., He, X., Gundersen, T., Deng, L., e Zhang, S. (2014). "Post-combustion carbon capture technologies: Energetic analysis and life cycle assessment." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 27(0), 289-298.
- Zhao, B., Su, Y., e Liu, W. (2015). "Publication-based survey for status of scientific research and impact on post-combustion CO<sub>2</sub> capture." *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 32(0), 56-60.
- Zinn, A. (2012). "Demonstration of Carbon Capture and Sequestration of Steam Methane Reforming Process Gas Used for Large-Scale Hydrogen Production or "Port Arthur CCUS". In: *2012 Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, U.S.A.*
- Zunsheng, J., Lifa, Z., Runmin, G., Tingting, L., Hong, W., Wang, H., McLaughlin, F., Bentley, R., e Quillinan, S. (2014). "Opportunity and Challenges of Integrated Enhanced Oil Recovery Using CO<sub>2</sub> Flooding with Geological CO<sub>2</sub> Storage in the Ordos Basin, China." *Energy Procedia*, 63(0), 7761-7771.