



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Mecânica

Petra Margot Pedraza

**Integração setorial no Brasil: avaliação
termodinâmica de uma planta de
*power-to-methane***

CAMPINAS
2022

Petra Margot Pedraza

Integração setorial no Brasil: avaliação termodinâmica de uma planta de *power-to-methane*

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Mecânica na Área de Térmica e Fluidos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Keutenedjian Mady

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA PETRA MARGOT PEDRAZA E ORIENTADA PELO PROF. DR. CARLOS EDUARDO KEUTENEDJIAN MADY.

CAMPINAS
2022

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

P343i Pedraza, Petra Margot, 1993-
Integração setorial no Brasil: avaliação termodinâmica de uma planta de
power-to-methane / Petra Margot Pedraza. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Carlos Eduardo Keutenedjian Mady.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Mecânica.

1. Integração setorial. 2. Energia. 3. Exergia. 4. Termodinâmica. 5. Energia-
para-metano. I. Keutenedjian Mady, Carlos Eduardo, 1984-. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Brazilian sector coupling: thermodynamic assessment of a *power-to-methane* plant

Palavras-chave em inglês:

Sector coupling

Energy

Exergy

Thermodynamics

Power-to-methane

Área de concentração: Térmica e Fluídos

Titulação: Mestra em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Carlos Eduardo Keutenedjian Mady [Orientador]

Monica Carvalho

Marcelo Souza de Castro

Data de defesa: 09-09-2022

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-9614-7899>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5900528940645793>

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Integração setorial no Brasil: avaliação
termodinâmica de uma planta de
*power-to-methane***

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

- Prof. Dr. Carlos Eduardo Keutenedjian Mady
Universidade Estadual de Campinas
- Profa. Dra. Monica Carvalho
Universidade Federal da Paraíba
- Prof. Dr. Marcelo Souza de Castro
Universidade Estadual de Campinas

A ata da defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Campinas, 09 de setembro de 2022

*O homem saiu da Tabacaria (metendo troco na
algibeira das calças?).
Ah, conheço-o; é o Esteves sem metafísica.
(O Dono da Tabacaria chegou à porta.)
Como por um instinto divino o Esteves voltou-
se e viu-me.
Acenou-me adeus, gritei-lhe Adeus ó Esteves!,
e o universo
Reconstruiu-se-me sem ideal nem esperança, e
o Dono da Tabacaria sorriu.
(Álvaro de Campos, 15-1-1928)*

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo nº 144569/2019-1.

Agradeço ao meu orientador Carlos por todo incentivo, paciência e ajuda na minha trajetória acadêmica; Daniel Flórez-Orrego por toda a ajuda com a teoria e simulações; Thatiana Ribeiro pelo apoio com as matérias e teorias; Juliana Cenzi pelo suporte, auxílio e amizade.

Ao meu namorado André pelo carinho e ser meu porto seguro e à minha mãe Ana por acreditar sempre em mim e me proporcionar as bases fundamentais para a minha vida.

Resumo

PEDRAZA, Petra Margot, Integração setorial no Brasil: avaliação termodinâmica de uma planta de *power-to-methane*, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Dissertação de Mestrado, (2022), 97 pp.

As demandas de energia vêm crescendo ao redor do mundo. Por um lado, há o crescimento do uso da energia como já feita hoje e para a eletrificação necessária para usufruir de necessidades atuais e, por outro, um processo de conscientização que reivindica maneiras menos poluentes de se atender às demandas da sociedade moderna. Para atender às demandas de energia mundiais de uma maneira mais limpa, atualmente têm-se implementado e ampliado o uso dos recursos de energia renováveis. Contudo, algumas das energias renováveis possuem problemas relacionados à intermitência e sazonalidade, como acontece com aquelas que se utilizam de recursos solares, hídricos e eólicos. Uma forma de resolver as flutuações de geração que podem não se adequar às demandas é com a integração setorial (ou *sector coupling* em inglês), na qual são explicitadas formas de converter, estocar e armazenar energia. Tendo em vista o caráter menos poluente das fontes de energia renováveis, contrasta-se a produção de cimento, uma das indústrias que mais geram CO₂ na atualidade. Assim, unindo-se a estocagem de energias renováveis com a indústria de cimento, almeja-se criar uma planta que seja capaz de dar uma utilidade a mais para o CO₂ que seria descartado de imediato, reutilizando-o para gerar metano antes que ele de fato se torne uma emissão poluente. Neste estudo foi realizada uma análise termodinâmica com o intuito de verificar os parâmetros de eficiência desta planta, de energia convertida a metano (*power-to-methane*). Finalmente, os resultados indicam que apesar da considerável perda nos processos de conversão, foi possível obter uma forma de estocar a energia elétrica de formas mais nobres, garantindo o fornecimento de forma constante dessa energia para mercado. Demonstrou-se assim que hoje no Brasil é possível ser instituído plantas de conversão e estocagem de energia com interligação entre setores.

Abstract

PEDRAZA, Petra Margot, Brazilian sector coupling: thermodynamic assessment of a power-to-methane plant, Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, Master's Thesis, (2022), 97 pp.

Energy demands are growing around the world. On the one hand, there is a growth in the use of energy as already done today and for the electrification necessary to take advantage of current needs and, on the other hand, a process of awareness that claims less polluting ways to meet the demands of modern society. In order to meet the world's energy demands in a cleaner way, renewable energy resources are currently being implemented and expanded. However, some of the renewable energies have problems related to intermittency and seasonality, as happens with those that use solar, water and wind resources. One way to solve generation fluctuations that may not meet the demands is with sector coupling, in which ways of converting, storing and stocking energy are explained. In view of the less polluting nature of renewable energy sources, the production of cement is, in contrast, one of the industries that generate the most CO₂ today. Thus, joining the storage of renewable energies with the cement industry, the aim is to create a plant that is capable of giving an extra use to the CO₂ that would be discarded immediately, reusing it to generate methane before it actually becomes a polluting emission. In this study, a thermodynamic analysis was carried out in order to verify the efficiency parameters of this plant, from energy converted to methane (*power-to-methane*). Finally, the results indicate that despite the considerable loss in the conversion processes, it was possible to obtain a way to store electrical energy in more noble ways, guaranteeing the constant supply of this energy to the market. It was thus demonstrated that today in Brazil it is possible to establish energy conversion and storage plants with interconnection between sectors.

Lista de Figuras

1	Ilustração do processo de eletrólise alcalina. Adaptado de Carmo et al. (2013)	29
2	Ilustração do processo de eletrólise PEM. Adaptado de Carmo et al. (2013)	30
3	Representação dos processos de produção de cimento em via seca. Adaptado de Grillo et al. (GHG, 2008; RENÓ et al., 2013)	36
4	Diagrama esquemático Forno Rotativo. Adaptado de Scientific Principles (FER-NANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011)	38
5	Sistema de Captura de CO ₂ por Monoetanolamina. Adaptado de Jassim e Rochelle (2006a)	41
6	Diagrama de Conexão entre Sub-Plantas	45
7	Volumes de Controle Sub-planta de Eletrólise	47
8	Representação da Cimenteira e seus Processos. Adaptado de GHG (2008)	48
9	Representação da Sub-planta de Captura de Carbono Utilizada	50
10	Representação da sub-planta de Metanação Utilizada	52
11	Diagrama de Sankey	57
12	Diagrama de Grassmann	58
13	Produção de energia eólica. Dados de ANEEL (2022). Autoria própria (2022).	61
14	Geração de energia eólica. Dados de ANEEL (2022). Autoria própria (2022).	61
15	Produção de cimento tipo Portland. Dados de Struffaldi et al. (2020). Autoria própria (2022).	62
16	Produção de cimento em 2020 por estado (em mil toneladas). Dados de Struffaldi et al. (2020). Autoria própria (2022).	62
17	Geração de CO ₂ proveniente da produção de cimento em 2020, por localidade. Dados de SEEG (2020). Autoria própria (2022).	63
18	Resumo geração de CO ₂ associado à produção de cimento em 2020, por estado. Dados de SEEG (2020). Autoria própria (2022).	64
19	Gasodutos no Brasil. Dados de Transpetro (2019), GasNet (2020), TBG (2019), EPE, MME e Energia (2019), EPE (2018b). Autoria própria (2022).	65
20	Possíveis locais para armazenagem subterrânea de gás natural. Dados de EPE (2018a). Autoria própria (2022).	66
21	Representação da Planta de Captura de CO ₂ Utilizada	96
22	Representação da Planta de Metanação Utilizada	97

Lista de Tabelas

1	Exemplo de composição em massa da matéria prima que formará o composto conhecido como cimento (RENÓ et al., 2013)	34
2	Composição típica de cimentos tipo Portland (ASTM Tipos I a V). Adaptado de “Concrete, 2nd Ed.” (RODRIGUES et al., 2013)	38
3	Parâmetros utilizados no eletrolizador PEM (NI; LEUNG; LEUNG, 2008)	47
4	Composição do clínquer na saída da cimenteira	49
5	Resumo comparativo entre valores obtidos neste estudo e os da literatura- Eficiência energética e exergética	54
6	Resumo comparativo entre valores obtidos neste estudo e os da literatura - outras métricas	54
7	Composição dos combustíveis antes da secagem	83
8	Composição dos combustíveis depois da secagem	83
9	Dados de temperatura e calor específico apreendidos (WEILAND; DINGMAN; CRONIN, 1997; ABDULKADIR et al., 2014)	84
10	Coefficientes da função entre c_p e T	85
11	Composição do material particulado proveniente da produção de cimento	86
12	Exergia química por elemento	89
13	Fluxos Molares Por Elementos das Correntes da Planta de Captura de CO_2	91
14	Fluxos Molares Por Elementos das Correntes da Cimenteira	92
15	Fluxos Molares Por Elementos das Correntes da Planta de Eletrólise	94
16	Fluxos Molares Por Elementos das Correntes da Planta de Metanação	95

Sumário

1	Introdução	13
1.1	Motivação	13
1.2	Objetivos	14
1.2.1	Objetivos específicos	14
2	Fundamentação Teórica	15
2.1	Análise Termodinâmica	15
3	Revisão da Literatura	22
3.1	Fontes de Energia Renováveis	22
3.1.1	Energia Solar	22
3.1.2	Energia Eólica	23
3.1.3	Energia Hidrelétrica	23
3.2	Integração setorial	24
3.2.1	Uso final	24
3.2.2	Armazenagem de H ₂ e CH ₄	26
3.2.3	Power-to-X	27
3.3	Processos de produção de H ₂ e CH ₄ verde	27
3.3.1	Eletrólise	28
3.3.2	Fontes de CO ₂	33
3.3.3	Captura de CO ₂	39
3.3.4	Metanação	42
4	Materiais e Métodos	45
4.1	Análise Termodinâmica	46
4.1.1	Energia Eólica	46
4.1.2	Eletrólise	46
4.1.3	Cimenteira	48
4.1.4	Planta de Captura de CO ₂	50
4.1.5	Metanação	51
4.2	Análise de viabilidade de escala	53
4.3	Análise de viabilidade geográfica	53
5	Resultados e discussões	54
5.1	Análise Termodinâmica	54
5.1.1	Cimento	55
5.1.2	Captura de CO ₂	55
5.1.3	Eletrólise	56
5.1.4	Metanação	56

5.1.5	Diagramas termodinâmicos	57
5.2	Análise de viabilidade de escala	58
5.2.1	Captura de CO ₂	58
5.2.2	Eletrólise	59
5.2.3	Metanação	59
5.2.4	Ajustes de escala	60
5.3	Análise de viabilidade geográfica	60
5.3.1	Geração Eólica	60
5.3.2	Cimenteiras	61
5.3.3	Gasodutos	64
5.3.4	Estocagem Subterrânea de Gás Natural	65
5.4	Considerações finais	66
6	Conclusão	68
7	Trabalhos Futuros	70
	Referências Bibliográficas	71
	Apêndices	83
	Apêndice A Composição Coque e Carvão	83
	Apêndice B Estimativa do Calor Específico da Monoetanolamina	84
	Apêndice C Calor Específico dos Elementos	86
	Apêndice D Exergia Química dos Elementos	88
	Apêndice E Planilhas de Fluxos e Propriedades	90
E.1	Planta de Captura de CO ₂	91
E.2	Planta de Produção de Cimento	92
E.3	Planta de Eletrólise	94
E.4	Planta de Metanação	95
	Apêndice F Diagrama da Planta de Captura de CO₂ no Aspen Hysys	96
	Apêndice G Diagrama da Planta de Metanação no Aspen Plus	97

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

Destaca-se que a grande maioria das nações apresenta hoje uma matriz energética com uma parcela significativa oriunda de fontes não renováveis, destacando-se derivados de petróleo e gás natural (BP, 2019; International Energy Agency, 2020). Embora o Brasil seja referenciado na literatura com uma das matrizes energéticas com maior porcentagem de renováveis, a necessidade crescente de energia no país tem tornado esta mais carbono-intensiva (BARBOSA et al., 2020). Este dado referente ao Brasil exprime uma necessidade urgente e disseminada com frequência nos noticiários mundiais: a necessidade de reduzir a emissão de gases de efeito estufa e a implantar meios que possibilitem a produção de energia de maneiras menos poluentes (LIN; ANKRAH; MANU, 2017).

Embora o consumo de energia seja uma necessidade crescente, a produção e geração de energia atualmente possuem algumas particularidades em sua utilização. A primeira refere-se ao fato de a eletricidade ter de ser consumida logo após sua produção. Assim, a quantidade apropriada de energia deve ser providenciada para suprir a demanda, a qual é variável. A segunda particularidade é relacionada à distância entre o local onde a energia será consumida e onde ela é gerada. Caso esta distância seja grande, pode haver a concentração de fluxo em uma linha específica de transmissão (a qual conecta geradores e consumidores através de malhas de energia - e que juntas formam o sistema de energia). Se este congestionamento causar falha da linha de transmissão, o abastecimento de energia será interrompido.

Ainda, concernente à algumas energias renováveis como as que se utilizam de recursos solares, hídricos e eólicos, outra característica que pode causar dissonância entre produção e consumo é sua intermitência e sazonalidade. Tais características dizem respeito à não constância e controle limitado sobre a produção, uma vez que essas formas de energias não são passíveis de serem estocadas em sua forma original (como petróleo, gás natural e outras) para finalidade de conversão em energia elétrica pelo sistema de geração (KANORIA et al., 2011).

Dessa maneira, uma forma de resolver as flutuações de geração de energias intermitentes e sazonais que podem não se adequar às demandas é o armazenamento de energia, o qual permite a estocagem da energia gerada até que haja uma demanda que não seja suprida apenas pela produção instantânea de energia (STORAGE, 2011).

Contrastando-se com a preocupação pela diminuição de poluentes, está a indústria de ci-

mento, uma das que mais geram CO₂ na atualidade (BAIER; SCHNEIDER; HEEL, 2018). Tal indústria foi responsável pela emissão de 3% de todo CO₂ emitido no planeta em 2018 (RITCHIE; ROSADO, 2020).

A produção de clínquer, produto intermediário da produção de cimento proveniente da queima de calcário e complementos, é o principal processo consumidor nessa indústria, e o principal cimento consumido no mundo é o Portland, que possui cerca de 95% de clínquer em sua composição. O clínquer é gerado através de um processo que se utiliza de energia elétrica para trituração da matéria-prima e na finalização do cimento. Ainda, o processo requer o aquecimento de seu insumo acima de 950°C, e a energia térmica gerada para atender tal necessidade é em sua maioria proveniente de combustíveis fósseis como o coque e o carvão. Anualmente, essa indústria utiliza de 8 a 10 EJ de energia, uma vez que a produção de cimento consome entre 4 e 5 GJ/t de cimento, em média (TAYLOR; TAM; GIELEN, 2006).

Nesse contexto, foi proposta neste estudo a união da estocagem de energias renováveis associada à indústria de cimento, almejando-se dar uma utilidade para o rejeito de CO₂ de uma planta idealizada, o qual seria descartado de imediato. Ademais, será averiguada a possibilidade de estocagem desse elemento na forma de metano. Tal produto seria obtido a partir da produção elétrica fora do horário de pico de um parque renovável (eólico) usando-se da reação conhecida como metanação.

Este trabalho também resvala no contexto de estudo de emissões do setor residencial, e por consequência o setor produtivo da construção civil por conta de um dos seus principais insumos (cimento) e o uso da energia em tal setor (MADY; PINTO; PEREIRA, 2020).

1.2 Objetivos

Os objetivos deste estudo são planejar, em localização brasileira, uma planta hipotética de geração de metano pela reutilização de todo o dióxido de carbono capturado de uma cimenteira e da geração de hidrogênio equivalente por eletrólise, cujo produto possa ser armazenado e utilizado posteriormente em quaisquer usos.

1.2.1 Objetivos específicos

- especificar com as correntes de cada processo e suas composições;
- analisar as plantas a partir das leis da termodinâmica para ter-se uma visão holística de perdas em cada processo;
- comparar com outras plantas já existentes para (i) validação das simulações termodinâmicas e (ii) realizar ajustes de escala, se necessário;
- identificar localidades adequadas para sua construção buscadas e especificadas, baseando-se em parâmetros de compatibilidade geográfica definidos.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Este capítulo contém explicações dos fundamentos teóricos utilizados neste trabalho. O intuito é passar um primeiro contato com os conceitos usados para o leitor mais distante de alguns dos temas relacionados à termodinâmica e Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica, bem como indicar referências das formulações empregadas. Caso o leitor já tenha contato mais profundo, recomenda-se prosseguir para o próximo capítulo.

2.1 Análise Termodinâmica

Em qualquer processo de conversão de energia, ela não pode ser criada nem destruída, ela é sempre conservada. Contudo, ao passar por processos de transformações, há uma perda de sua qualidade, tornando-a menos adequada como fonte para a realização de trabalho (OLIVEIRA-JUNIOR, 2012).

Assim, a Primeira Lei da Termodinâmica (conservação da energia) para um sistema é dada pela Equação 1:

$$\Delta E_p + \Delta E_c + \Delta U = Q - W \quad (1)$$

na qual:

- ΔE_p : variação de energia potencial (kJ);
- ΔE_c : variação de energia cinética (kJ);
- ΔU : variação de energia interna (kJ);
- Q : calor trocado pela fronteira do sistema (kJ);
- W : trabalho fornecido pela fronteira do sistema (kJ).

Já, para um volume de controle assume a forma da Equação 2, considerando-se trocas na forma de taxa (kW).

$$\frac{dE_{vc}}{dt} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \sum_e \dot{m}_e \left(h_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right) - \sum_s \dot{m}_s \left(h_s + \frac{v_s^2}{2} + gz_s \right) \quad (2)$$

em que:

- $\frac{dE_{vc}}{dt}$: variação de energia no volume de controle;
- \dot{Q}_{vc} : taxa de transferência de calor pela fronteira do volume de controle;
- \dot{W}_{vc} : Potência líquida fornecida do (ou para) o volume de controle;
- \dot{m}_e : vazão mássica que entra no volume de controle (kg/s);
- \dot{m}_s : vazão mássica que sai do volume de controle;
- h_e : entalpia específica que entra no volume de controle (kJ/kg);
- h_s : entalpia que sai do volume de controle (kJ/kg);
- v_e : velocidade da massa que entra no volume de controle (m/s);
- v_s : velocidade da massa que sai do volume de controle (m/s);
- z_e : altura que a massa está quando entra no volume de controle (m);
- z_s : altura que a massa está quando sai do volume de controle (m);
- g : gravidade (m/s²).

Nota-se da Equação 2 que um sistema só muda sua energia via transferência de calor e trabalho com outro corpo ou meio ambiente. Agora, no caso de um volume de controle, pode-se entender que só ocorre variação de sua energia quando uma vazão mássica carrega certa quantidade de energia (cinética, potencial, interna e de fluxo) para dentro ou para fora das fronteiras do volume de controle, quando há trocas de calor e quando há realização de trabalho.

Ainda, a eficiência de um processo em um volume de controle é uma razão entre a energia transformada em algo útil e a energia total que entra no volume de controle. A relação é apresentada na Equação 3.

$$\eta_{en} = \frac{E_{util}}{E_{total}} \quad (3)$$

na qual:

- η_{en} : eficiência energética;
- E_{util} : energia útil;
- E_{total} : energia de alimentação (total).

A Segunda Lei da Termodinâmica (Equação 4), ao contrário da primeira lei não é conservativa. Dessa forma indica que um sistema isolado sempre evoluirá no sentido de produção de entropia, ou seja, o sistema isolado possuirá a propriedade entropia cada vez maior (indicando que houve uma degradação da qualidade da energia).

$$\frac{dS_{vc}}{dt} = \sum_e \dot{m}_e s_e + \sum_s \dot{m}_s s_s + \sum \frac{\dot{Q}_{vc}}{T_f} + \dot{\sigma} \quad (4)$$

na qual:

- $\frac{dS_{vc}}{dt}$: variação da entropia no volume de controle (kW/K);
- s_e : entropia que entra no volume de controle (kJ/kgK);
- s_s : entropia que sai do volume de controle (kJ/kgK);
- T_f : temperatura na fronteira do sistema (K);
- $\dot{\sigma}$: entropia gerada (kW/K).

Mais ainda, uma combinação da primeira com a segunda lei fornece a informação necessária de quanto dessa energia não pode ser convertida em capacidade de realizar trabalho, i.e., exergia (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1987; KOTAS, 2013). O termo exergia representa o máximo trabalho teórico que pode ser obtido a partir de uma quantidade de matéria, quando a mesma é levada ao estado de equilíbrio termodinâmico (mecânico, térmico e químico) com o meio ambiente, envolvendo, exclusivamente, interações com os componentes do meio ambiente através de processos reversíveis (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1987).

Pelo teorema de Gouy-Stodola, o que não é convertido em trabalho ou outro produto útil, torna-se irreversibilidades, quantificados pela taxa de geração de entropia $\dot{\sigma}$, ou ainda, por outra ótica, tem sua capacidade de realizar trabalho destruída $\dot{W}_{perdido} = T_0 \cdot \dot{\sigma}$ (NEVERS; SEADER, 1980).

Dessa forma a análise exérgica fornece uma maneira de "valorar" a perda da qualidade da energia com relação à energia fornecida (OLIVEIRA-JUNIOR, 2012), ou como dito anteriormente, taxa de destruição de capacidade de realizar trabalho (ou ainda, taxa de destruição de exergia). O equilíbrio térmico é quando o sistema encontra-se à temperatura correspondente a definida como de referência (T_0); mecânico, com pressão igual à estabelecida como referência (p_0) e potencial químico equivalente ao da referência (μ_0).

Assim, pode-se demonstrar para um volume de controle, em regime estacionário, um balanço de exergia dado pela Equação 5. Pela primeira lei da termodinâmica tem-se que $\dot{H}_s - \dot{H}_e = \dot{Q}_{VC} - \dot{W}_{VC}$ e pela segunda lei temos que $S_s - S_e = \frac{\dot{Q}_{VC}}{T_f} + \sigma$. Assim, para um volume de controle como descrito:

$$\dot{H}_s - \dot{H}_e - T_0(\dot{S}_s - \dot{S}_e) = \dot{Q}_{VC} \left(1 - \frac{T_0}{T_f}\right) - \dot{W}_{VC} - T_0\dot{\sigma} \quad (5)$$

na qual:

- \dot{H}_e : entalpia (associada à massa), que entra no sistema;
- \dot{H}_s : entalpia (associada à massa), que sai do sistema;
- S_e : entropia (associada à massa), que entra no sistema;
- S_s : entropia (associada à massa), que sai do sistema;
- T_0 : temperatura definida como referência.

No caso e em que há apenas uma entrada e uma saída no volume de controle (sem trocas de calor), o máximo trabalho pode ser obtido entre os estados de entrada e saída a partir da 6 também conhecida como variação da exergia de um vazão mássica.

$$w_{max} = \Delta b = h_e - h_s - T_0(s_e - s_s) \quad (6)$$

em que:

- w_{max} : trabalho máximo;
- Δb : variação de exergia.

Relativamente ao ambiente e um estado qualquer, a exergia de uma corrente $b_{corrente}$ é dada pela Equação 7

$$b_{corrente} = h - h_0 - T_0(s - s_0) \quad (7)$$

em que:

- h : entalpia da corrente;
- h_0 : entalpia do estado de referência;
- s : entropia da corrente;
- s_0 : entropia do estado de referência.

O chamado balanço de exergia para um volume de controle em regime transiente, é dado pela Equação 8, no qual todas as formas de energia aparecem como potencial de realização de trabalho. Dessa forma é possível quantificar diferentes naturezas de energia em uma mesma base termodinâmica em qualquer processo real. Nota-se que \mathbf{B}_{VC} é a exergia do volume de controle, que só pode sofrer variações por transferências de exergia na forma de calor \dot{B}_{Q_i} (de superfícies a T_i), potência (ou exergia pura), correntes de entrada ($\sum_e \dot{m}_e b_e$) e saída ($\sum_s \dot{m}_s b_s$). O que não é conservado é representado pela taxa de destruição de exergia \dot{B}_d

$$\frac{d\mathbf{B}_{VC}}{dt} = \sum_j \dot{Q}_j \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) - \dot{W} + \sum_e \dot{m}_e b_e - \sum_s \dot{m}_s b_s - \dot{B}_d \quad (8)$$

na qual:

- $\frac{d\mathbf{B}_{VC}}{dt}$: variação de exergia no volume de controle (kW);
- b_e : exergia que entra no volume de controle (kJ/kg);
- b_s : exergia que sai do volume de controle (kJ/kg);
- \dot{B}_d : taxa de destruição de exergia (kW).

Portanto, depreende-se que o conceito de exergia é útil ao simplificar o entendimento de transformações energéticas e suas respectivas qualidades. Como ela é constituída do emprego da primeira e segunda leis da termodinâmica, pode-se quantificar efetivamente as irreversibilidades dos processos. A exergia pode ainda ser conceituada em termos físico, químico, cinético e potencial, cada um com suas especificidades.

A exergia física ou termomecânica é o trabalho máximo obtido ao levar-se um composto do estado inicial em que se encontra até o estado de referência restrito. Para gases ideais a Equação 7 simplifica-se na Equação 9. Ademais para líquidos e sólidos incompressíveis pode-se simplificar a exergia física de uma corrente como a Equação 10.

$$b_{fis} = c_p \left(T - T_0 - T_0 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + RT_0 \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (9)$$

$$b_{liq/sol} = c \left(T - T_0 - T_0 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + \frac{vT_0(P - P_0)}{T} \quad (10)$$

em que:

- b_{fis} : exergia física;
- $b_{liq/sol}$: exergia de um líquido ou sólido;
- R : constante universal dos gases;
- c_p : calor específico à pressão constante;
- c : calor específico;
- P_0 : pressão do estado de referência;
- P : pressão.

Já a exergia química é a máxima quantidade de trabalho obtida ao levar-se uma substância do estado de referência restrito até o estado morto por processos de difusão ou reações químicas. Destaca-se que estes dois termos estão fortemente relacionados com o potencial químico da matéria e sua referência (compostos que existem no meio ambiente). Pode-se representar essas relações na Equação 11.

$$B_{sist,q} = U^* + P_0V^* - T_0S^* - \sum_{i=1}^n N_i\mu_{0,i} = \sum_{i=1}^n N_i(\mu_i^* - \mu_{0,i}) \quad (11)$$

na qual:

- $B_{sist,q}$: exergia química de um sistema;
- U^* : energia interna no estado de referência restrito;
- V^* : volume no estado de referência restrito;
- S^* : entropia no estado de referência restrito;
- N_i : número de mols de uma substância i ;
- $\mu_{0,i}$: potencial químico da substância i no estado de referência (ou estado morto);
- μ_i^* : potencial químico da substância i no estado de referência restrito.

Portanto, para uma vazão mássica em base molar, tem-se que:

$$\bar{B}_q = \bar{H}^* - T_0 \bar{S}^* - \sum_{i=1}^n x_i \mu_{0,i} \quad (12)$$

em que:

- \bar{B}_q : exergia química associada à um fluxo molar;
- \bar{H}^* : entalpia associada à um fluxo molar no estado de referência restrito;
- \bar{S}^* : entropia associada à um fluxo molar no estado de referência restrito;
- x_i : parcela do composto i no fluxo molar total.

Para efeitos deste estudo as exergias químicas podem ser divididas em dois tipos. Àquela de compostos que estão presentes no meio ambiente, por exemplo, O_2 , CO_2 , H_2O , dentre outros. Ela pode ser , podendo ser obtidas pela Equação [13]. A outra forma de se avaliar a exergia química é de compostos não presentes no ambiente, para tal, deve-se seguir a definição de exergia química. Tal definição seria reagir um dado composto orgânico com compostos trazidos do ambiente (O_2) para produzir compostos que só existem no ambiente (CO_2 , H_2O). Tal conceito pode ser descrito pela Equação [14]. Em outras palavras, degradar o composto até a condição ambiente dele. Uma definição similar pode ser realizada para um composto inorgânico como um sal, dentre outros.

$$b_q = RT_0 \ln \left(\frac{P_0}{P_{00}} \right) \quad (13)$$

na qual

- b_q : exergia química;
- P_{00} : pressão no estado morto.

Desse modo, a exergia química de um hidrocarboneto (C_aH_b) pode ser obtida pela Equação [14].

$$w_{rev} = b_q = -(\Delta g_0) - \left[\sum x_i b_{q,i} \right]_{co-reagentes} + \left[\sum x_i b_{q,i} \right]_{produtos} \quad (14)$$

em que:

- w_{rev} : trabalho reversível;
- Δg_0 : energia livre de Gibbs no estado de referência.

Muitas espécies químicas têm a exergia química tabelada, e a referência usada para tais propriedades termodinâmicas é sempre a mesma para este texto (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1987).

Todos os componentes do balanço de exergia devem ser alocados dentro de três grupos: exergia útil dos produtos, perdas de exergia e exergia de alimentação. Uma das possíveis definições de rendimento de Segunda Lei se dá pela Equação [15], a qual será utilizada em alguns dos

estudos de caso deste trabalho para "quantificar" as perdas e fornecer uma base de comparação entre processos (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1987).

$$\eta_{ex} = \frac{\text{Exergia útil dos produtos}}{\text{Exergia de alimentação}} = \frac{\text{Exergia de alimentação} - \text{Perdas de exergia}}{\text{Exergia de alimentação}} \quad (15)$$

em que:

- η_{ex} : eficiência exergética.

Dessa forma, a eficiência exergética é a razão entre a eficiência térmica de um sistema real comparado com um idealizado, reversível. Ela fornece a efetividade de um sistema relativamente a seu desempenho na melhor condição possível, i.e., em condição reversível. A Equação 16 será usada no decorrer deste texto.

$$\eta_{ex} = \frac{B_{sai}}{B_{entra}} = 1 - \frac{B_{perdido} + B_d}{B_{entra}} \quad (16)$$

na qual:

- B_{sai} : exergia que sai de um volume de controle;
- B_{entra} : exergia que entra em um volume de controle;
- $B_{perdido}$: exergia associada à perdas;
- B_d : exergia destruída.

Embora o equacionamento da eficiência exergética forneça base para comparação específica entre processos, na literatura estes nem sempre são encontrados como índices de comparação. Alguns processos químicos possuem índices de rendimento como sendo a razão entre a quantidade de energia ou exergia que entra no processo e a quantidade de produto desejado que sai do processo. Assim, em alguns casos, este será o fator de comparação utilizado nesta dissertação, quando aplicável.

Capítulo 3

Revisão da Literatura

Neste capítulo será apresentado um resumo dos assuntos presentes na literatura e que são de relevância para o contexto desta dissertação.

3.1 Fontes de Energia Renováveis

Energias renováveis são aquelas que podem ser repostas naturalmente em uma taxa mais rápida do que são consumidas (UN, 2022). Em adição, elas oferecem uma forma de reduzir e gradualmente substituir o uso dos combustíveis fósseis e os impactos ambientais associados a eles. As principais fontes de energia renovável são: biomassa, hidrelétrica, eólica e solar (EIA, 2022b).

As próximas seções descrevem os principais tipos de energias renováveis utilizados atualmente - solar, eólica e hidráulica - e discorrem sobre o cenário energético mundial e brasileiro.

3.1.1 Energia Solar

Energia solar é o recurso de energia mais abundante no planeta, disponível de forma direta (radiação solar) ou indiretamente (por exemplo, biomassa). Apesar de ser um recurso ainda pouco explorado, sua participação cresceu consideravelmente e em escala global nas últimas duas décadas (BP, 2019). A produção de energia solar é dividida entre geração por painéis fotovoltaicos (ou solar fotovoltaica) e por geração solar térmica. A diferença se dá na forma de conversão de energia - enquanto na fotovoltaica a radiação solar que chega ao painel é convertida em eletricidade, no sistema solar térmico a radiação é absorvida e transferida na forma de calor - para utilização principalmente para aquecimento (ALLAN et al., 2015; HUB, 2020).

Energia solar no mundo e no Brasil

A capacidade instalada mundial de captação de energia solar cresceu de 73 GW em 2011 para 849 GW em 2020 (IRENA, 2020). O crescimento da sua produção deveu-se à evolução das instalações de pequena escala para grandes fontes geradoras e hoje contabiliza por quase 60% da produção de energia dentre as renováveis (IEA, 2021a).

Algumas usinas solares térmicas, no qual a energia solar é convertida em energia elétrica a partir do uso de termelétricas tem sido alvo de diversas pesquisas tendo sua primeira inaugura-

ção na América Latina com uma torre solar no deserto do Atacama (DW, 2021) e recentemente o uso de calhas parabólicas em São Paulo, cidade de Rosana (G1, 2022).

No caso dos painéis fotovoltaicos - maior parcela da geração deste tipo de energia - os primeiros usos se deram nos Estados Unidos, seguidos do Japão e Alemanha. Hoje, contudo, é a China a principal geradora de energia solar (JAEGER-WALDAU, 2020).

A geração de energia por via solar no Brasil no ano de 2021 foi de 5 GW em 12 mil pontos de geração (ANEEL, 2022). A abordagem brasileira com relação à fonte solar é direcionada majoritariamente em duas frentes: uso térmico, utilizado para aquecimento e geração de eletricidade. Aqui, esta tecnologia é ainda usada em sua maioria para consumo de sistemas residenciais, pequenos comércios e serviços públicos. O uso também é positivo em regiões rurais, nas quais os custos de expansão da rede são caros (DA ROSA ; EPE, 2018d).

Quase todos os sistemas fotovoltaicos no Brasil não eram conectados à rede elétrica externa, o que mudou com a resolução normativa da ANEEL nº 428/2012 (ANEEL, 2012), que regulou e possibilitou a expansão em tal setor.

3.1.2 Energia Eólica

Energia eólica é considerada uma das mais promissoras fontes naturais de energia, pelo fato de ser renovável e encontrada globalmente, além de cada vez mais, apresentar um custo de implementação reduzido (EPE, 2018d). Ela apresenta uma opção renovável fundamental em países que dispõem de uma rede hidrográfica pequena.

Energia eólica no mundo e no Brasil

O crescimento da capacidade instalada de energia eólica no mundo evoluiu de 220 GW em 2011 para 825 GW em 2020 (somando-se *onshore* e *offshore*) (IRENA, 2020). A energia eólica hoje contabiliza 30% do total de geração de energia, dentre as renováveis (IEA, 2021a) e a China é o país que hoje lidera o crescimento desta energia (IEA, 2021b).

No Brasil há uma rede hidrográfica vasta, porém, com recentes problemas hidrológicos e preocupações com os níveis de água, a fonte eólica vem se tornando uma alternativa atraente. O Brasil é o maior gerador de energia eólica no cenário latino americano, com capacidade instalada de 21 GW em 2021 em 825 parques (ANEEL, 2022). Tal crescimento permite identificar a evolução da participação eólica na matriz brasileira, cujo potencial brasileiro é concentrado nas regiões nordeste e sul-sudeste.

3.1.3 Energia Hidrelétrica

A energia hidráulica é uma das mais antigas conhecidas. Por meio dela é possível aproveitar a energia transferida do movimento da água para mecanismos físicos. Caso ao final do processo seja gerada eletricidade, o recurso é chamado de hidrelétrico (EPE, 2018d; ENDESA, 2021).

As vantagens das hidrelétricas incluem a redução da dependência estrangeira, aumento da estabilidade da geração, baixo custo de fornecimento comparado com outras fontes (carvão, urânio e gás natural, por exemplo) e o fato da operação de uma hidrelétrica não provoca emissões significativas após sua instalação (KEMENES; FORSBERG; MELACK, 2007; EPE, 2018c).

Energia hidrelétrica no mundo e no Brasil

No mundo, a energia hidrelétrica expandiu sua capacidade instalada de geração de 954 GW para 1230 GW (IRENA, 2020). Hoje a energia hidrelétrica corresponde a aproximadamente 8% do total de geração de energia renovável no mundo (IEA, 2021a). A China lidera o crescimento da geração de energia desde 1996, com o Brasil seguindo em crescimento anual (IEA, 2021c).

O Brasil tem um enorme potencial hidrelétrico, de 1488 TWh/ano, o qual ainda não foi completamente explorado. A maior parcela deste potencial encontra-se na região norte (ANEEL, 2008), a qual é, contudo, afastada dos maiores mercados consumidores. Dados da ANEEL mostram que em 2021 o Brasil teve 1374 usinas hidrelétricas, somando um total de 109 GW de geração (ANEEL, 2022).

3.2 Integração setorial

O conceito de *sector coupling* (ou integração setorial, em tradução livre) refere-se à possibilidade de conexão entre setores da economia - como transportes, residencial e industrial - para a utilização flexível de energia limpa. Duas abordagens deste conceito são a integração de setores de uso final (*end-use sector coupling*), ou seja, aqueles que consomem energia para transporte, aquecimento, resfriamento e processos industriais; e a integração entre vetores (*cross-vector integration*) (ERBACH, 2019).

A primeira é relacionada ao estudo, proposta e implementação de formas de **eletrificação** em larga escala para a energia em setores de uso final - no Brasil o Balanço Energético Nacional (BEN) divide os setores de consumo entre comercial, público, residencial, agropecuário, transportes, energético e industrial (EPE, 2022). A segunda, também referida como *power-to-X*, estabelece uma **eletrificação indireta** ao utilizar a eletricidade gerada para **produzir vetores de energia** (como H₂ e CH₄) para utilização nos setores de uso final (ERBACH, 2019; IRENA, 2021).

3.2.1 Uso final

Depois de produzidos, o H₂ e CH₄ podem, além de serem utilizados para finalidades específicas na indústria, serem também levados para consumo ou geração de energia em outros locais, ou ainda armazenados para utilização posterior em momentos de maior demanda de energia, por exemplo.

Uso final de H₂

O aumento do foco na geração de hidrogênio tem ocorrido pois esta é uma forma de reduzir emissões na geração de energia. Assim, várias políticas em diversos países têm sido aprovadas no intuito de fomentar a produção de hidrogênio - em específico o hidrogênio verde, o qual é produzido a partir de fontes de energia renováveis e hoje, principalmente pelo método de eletrólise (IEA, 2021e; DINCER, 2012; IBERDROLA, 2019).

No mundo, a demanda de hidrogênio se dá primeiramente para a produção industrial seguido de outros usos deste gás puro. Ele também é utilizado para a produção de metanol e produção siderúrgica (EPE, 2021; IEA, 2019a).

Embora a maior parte do hidrogênio produzido seja consumido *in situ* (cerca de 85%), o restante (15%) é transportado o é por meio de caminhões ou dutos (IEA, 2019a). Nos Estados Unidos, existem algumas redes de dutos que transportam hidrogênio, mas ele é principalmente transportado via modal rodoviário (ENERGY, 2018). Na Europa, em alguns países já é possível misturar hidrogênio com gás natural (Bélgica, Dinamarca, Alemanha, Holanda e Reino Unido). A malha de distribuição de gás poderá ser alterada no decorrer dos anos para transporte de hidrogênio, seja para adicionar mais deste componente ao gás natural ou pela conversão da malha existente (ERBACH, 2019; ENTSOG; GIE; Hydrogen Europe, 2021).

Atualmente a utilização de H₂ no Brasil se restringe a síntese de produtos e processos industriais como agentes redutores, óleo bruto, hidrogenação de gordura e hidrocarbonetos e no auxílio à produção de energia. Os principais sub-setores industriais são o petroquímico, que se utiliza do hidrogênio para refinar combustíveis; siderúrgico e metalúrgico a fim de realizar processos de redução de ferro gusa e em fornos; alimentício, para hidrogenação de artigos consumíveis como margarinas; produção de vidros planos, em processos de fabricação e, por fim o setor de geração de energia - para o arrefecimento de turbinas de geração termelétrica (GIZ, 2021).

A produção no Brasil hoje é concentrada em poucas indústrias, sendo fornecido principalmente pelas empresas *Linde, Air Liquide, Air Products e Messer* (GIZ, 2021). Ainda, sua principal forma de transporte para distribuição é através das rodovias - comprimido em tanques - uma vez que a construção de malha de gasodutos possui altos custos monetários iniciais.

A geração de hidrogênio verde atualmente é feita em sua maioria em escala experimental e de pesquisa no Brasil. Contudo, o prospecto é de aumento da produção, conforme estudos relatam um potencial de utilização e expansão em anos que seguem (VIEGAS, 2021; GIZ, 2021).

Uso final de CH₄

Com relação ao CH₄ (metano), sua utilização está associada ao uso de gases para combustão, a saber: o biogás, biometano, gás natural (GN) e gás natural veicular (GNV).

Como o CH₄ é presente no gás natural, ele é utilizado no uso final para geração de eletricidade em termelétricas; na indústria, para processos que necessitam de energia e calor de processo; no setor de transportes, como combustível veicular; no setor de comércio e residencial, para aquecimento, resfriamento e geração de energia (IEA, 2022a). No mundo, a utilização de gás natural é maior na indústria, seguida do setor residencial, setor comercial e serviços públicos, usos não energéticos, transporte e outros (IEA, 2019c; IEA, 2019b).

No Brasil, os maiores consumos são do setor industrial, seguido do energético (produção de energia) e de transportes (EPE, 2020; EPE, 2022).

O transporte de gás natural no mundo se dá principalmente de forma pressurizada, através de dutos, conectando centros de produção e consumidores. No Brasil, a rede de distribuição deste vetor de energia atravessa principalmente a costa litorânea e tem conexão com a produção de gás da Bolívia, de onde é importado (CASTRO, 2019).

A extração para utilização de gás natural é esperada que cresça até 2025 no Brasil (EPE, 2017). Assim, apesar de o Brasil hoje possuir reservas com capacidade de retirada nos próximos anos, a geração por meios de *power-to-methane* pode auxiliar o gerenciamento de energia geral do país a médio e longo prazo (SINIGAGLIA et al., 2022). Portanto, apesar de o Brasil possuir

uma malha de conexão de gás natural não tão refinada quanto em outros países - desfavorecendo o uso final de gás natural em alguns setores como residencial e transporte - a integração setorial por gás natural ainda é possível, e uma potencial forma de gerenciamento energético no decorrer dos anos.

3.2.2 Armazenagem de H₂ e CH₄

A armazenagem dos compostos químicos H₂ e CH₄ é uma forma de flexibilizar ainda mais o uso destes componentes no contexto de gerenciamento de energia. Os métodos mais adequados para armazenamento dependem do objetivo, quantidade e tempo que o componente permanecerá sem ser utilizado. Assim, é possível armazenar amplas quantias por longos períodos e também mover tais compostos por longas distâncias segundo a maneira mais compatível.

O armazenamento geológico compreende as formas de conservar o hidrogênio em cavernas salinas, aquíferos e reservatórios de óleo e gás depletados. É uma forma de armazenar o hidrogênio e/ou metano em larga escala e por longos períodos de tempo (BURHEIM, 2017). No Reino Unido e Estados Unidos as cavernas salinas são utilizadas desde 1970 e 1980, respectivamente, pelo setor químico uma vez que esta solução tem um custo baixo, alta eficiência e baixo risco de contaminação do hidrogênio. Reservatórios de óleo e gás são opções cujo tamanho geralmente é maior que as cavernas salinas - contudo são mais permeáveis e podem possuir contaminantes aos hidrogênio. Quanto aos aquíferos, são a forma geológica de estocagem mais incipiente e ainda estão em estudo para uso comercial (IEA, 2019a; CIVAN, 2004; ANP AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, 2006).

No Brasil, a Estocagem Subterrânea de Gás Natural (ESNG) tem sido utilizada de maneira a garantir maior flexibilidade e gerenciamento de energia como forma de mitigar a dependência externa em períodos de necessidade. Ainda, com a política de desinvestimentos da Petrobras, esta é uma forma de aumentar a segurança do suprimento de gás natural. Alguns campos depletados e que são possíveis pontos para a ESNG são localizados nas bacias terrestres: bacia de Alagoas (Cidade de Sebastião Ferreira e Lagoa Pacas), bacia do Espírito Santo (Lagoa Parda Sul e Mosquito), bacia Potiguar (Acauã Leste) e bacia do Recôncavo (Camaçari, Lagoa Verde, Pojuca Norte e Miranga Leste) (EPE, 2018a).

Tanques de armazenagem são outra forma de armazenamento de hidrogênio e metano. Eles podem ser tanques para armazenagem do composto comprimido ou liquefeito. Suas eficiências são altas e são mais flexíveis quanto a localização. Contudo, os volumes são menores que os proporcionados pelo armazenamento geológico. Assim, esta forma de estocagem se torna ideal para curto e médio prazo (IEA, 2019a; CIVAN, 2004).

Ainda, há a possibilidade de utilizar a própria rede de dutos de distribuição como forma de armazenar o hidrogênio e o metano - misturado ao gás natural ou mesmo puro. Ela é uma forma de armazenamento temporária, para utilização da malha quando não está em uso para transmissão e pode auxiliar em momentos de pico ou urgência. Esta, contudo, é uma forma cuja escalabilidade de armazenamento é menor, se limitando ao volume que a malha comporta. Desta forma, é uma maneira de armazenagem adequada para curto prazo (IEA, 2019a).

Outras formas de armazenagem do hidrogênio são: por hidratos metálicos, estrutura orgânica de metal, por exemplo. Ainda, para o metano, pode-se mencionar o hidrato gasoso (IEA, 2019a; CIVAN, 2004).

3.2.3 Power-to-X

Ao processo de conversão de energia elétrica de uma rede em uma forma que pode ser armazenada para posteriormente ser convertida de volta em energia elétrica nomeia-se estocagem de energia elétrica (em inglês, *Electrical Energy Storage* - EES) (CHEN et al., 2009). Este é um processo que possibilita a produção contínua de eletricidade, por demanda e com redução de desperdícios relacionados ao não uso da energia elétrica - sendo as perdas relacionadas aos processos de conversão para a estocagem. Assim, pode-se estocar a energia produzida e armazená-la no próprio componente ou em reservatórios (como por exemplo nos casos químicos), para períodos nos quais ela será necessária, aumentando a eficiência da rede elétrica e diminuindo custos. À medida que a capacidade de geração de diferentes formas de energia renováveis aumenta, o armazenamento de energia é cada vez mais necessário em grandes escalas (STORAGE, 2011; KANTHARAJ; GARVEY; PIMM, 2015). Uma forma de classificar os sistemas de estocagem de energia é dividi-los por através do tipo de energia utilizada: eles são divididos em mecânico, químico, eletroquímico, elétrico e térmico (STORAGE, 2011).

A estocagem química (em CH_4 e/ou H_2) é uma forma utilizada na proposta de integração setorial uma vez que os compostos são estáveis e suas armazenagens possuem um tempo de descarga mais demorado. Assim, nesse contexto, o enfoque é dado na transformação da energia elétrica para estocagem química e seu armazenamento. Esta transformação específica é nomeada *power-to-X* ou energia para X em português - onde X é outro tipo de energia, mencionado de maneira mais abrangente. De maneira mais específica, pode-se mencionar o termo *power-to-gas* onde o gás neste caso pode ser metano (*power-to-methane*) ou hidrogênio (*power-to-hydrogen*) (KOJ; WULF; ZAPP, 2019).

No mundo, existem algumas plantas de *power-to-hydrogen* e *power-to-methane*, as quais se concentram em sua maioria na Europa, Estados Unidos e Canadá. Elas são em sua maioria experimentais ou de pequena escala - mas o cenário tem mudado, com o número de projetos e tamanho das plantas aumentando no decorrer dos anos (THEMA; BAUER; STERNER, 2019).

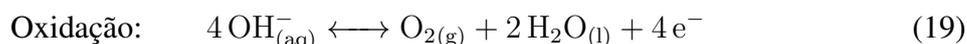
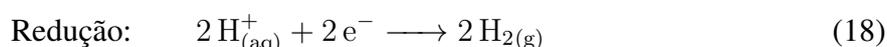
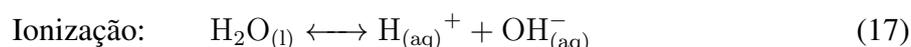
O *hub* de geração de hidrogênio verde no complexo industrial e portuário de Pecém, no Ceará é um marco brasileiro neste tipo de produção. Neste plano é prevista a construção de uma planta de *power-to-hydrogen* - no caso, geração de hidrogênio via eletrólise a partir da energia eólica e solar - e cuja produção poderá ser utilizada localmente, redirecionada para outros usos e também exportada (ENGIE, 2021).

3.3 Processos de produção de H_2 e CH_4 verde

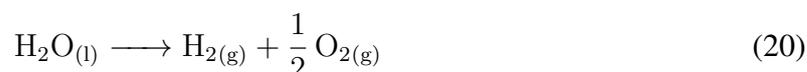
O processo de produção do hidrogênio e gás natural sintético a partir de energia elétrica pode se dar pela utilização de excedentes de energia de fontes renováveis para realizar a reação de **eletrólise** - gerando ao final deste processo o oxigênio, que não será utilizado mais nos processos, e **hidrogênio** (*power-to-hydrogen*). Para a geração de metano, este hidrogênio pode ser a alimentação, juntamente com o **dióxido de carbono** (oriundo de algum processo químico ou queima), para o processo de **metanação** por reação de Sabatier (*power-to-methane*). Estes procedimentos serão explicitados nas seções que seguem.

3.3.1 Eletrólise

A eletrólise da água é o processo de quebra da molécula da mesma pela passagem de corrente elétrica no sistema e na presença de eletrólitos (que aumentam a condutividade elétrica). A corrente elétrica faz com que os íons positivamente carregados de hidrogênio migrem para o cátodo negativamente carregado, onde há a reação de redução para formar os átomos de hidrogênio, os quais se combinam formando a molécula de H_2 . O oxigênio se forma no ânodo, onde há a reação de oxidação. Para água ácida ou básica, as reações em cada eletrodo podem ser ligeiramente diferentes. As reações intermediárias estão expostas nas Equações (17) a (19) (ZOULIAS; VARKARAKI, 2004).



Assim, a água se decompõe em moléculas de hidrogênio e oxigênio. A reação global estequiométrica desse processo é descrita na Equação (20).



Dois fatores importantes em uma célula eletrolítica são (i) a utilização de eletrodos adequados e uma membrana de separação dos íons. O primeiro item é necessário pois evita reações indesejadas que podem ocorrer; (ii) manutenção dos gases em ambientes separados para evitar o risco de ocorrer uma reação espontânea de combustão.

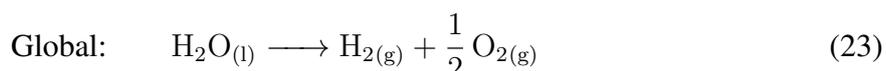
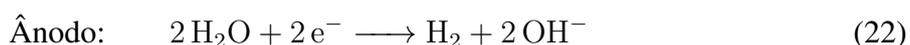
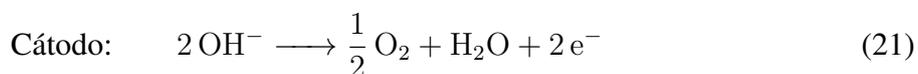
A reação de eletrólise pode variar caso parâmetros de processo como a temperatura do sistema se alterem. Neste caso em específico, o aumento da temperatura diminui a voltagem requerida para quebrar a molécula de água. Isto pode ser vantajoso por um lado, mas por outro, requer materiais mais custosos (ZOULIAS; VARKARAKI, 2004; BUTTLER; SPLIETHOFF, 2018; CARMO et al., 2013).

Diferentes métodos de produção de hidrogênio foram desenvolvidos. Os dois principais são a eletrólise alcalina (*Alkaline Electrolysis* ou AEL) e a eletrólise por membrana de troca de prótons (*Proton Exchange Membrane* ou PEM). Porém, existem vários outros métodos, como a eletrólise de óxido sólido (*Solid Oxide Electrolysis* ou SOEC) e produção por cloro-álcali, entre outros.

Eletrólise Alcalina

Na eletrólise alcalina, duas moléculas de água são reduzidas em uma molécula de hidrogênio e dois íons de hidroxila no cátodo a partir de uma corrente elétrica. O hidrogênio sai pela superfície do cátodo em forma gasosa e os íons hidroxila migram sob a influência do campo elétrico entre o cátodo e o ânodo através do diafragma gasoso para o ânodo, onde formarão $\frac{1}{2}$ molécula de oxigênio e uma molécula de água. A função do diafragma é manter os produtos gasosos separados. O oxigênio, então, se forma na superfície do eletrodo e escapa na forma

gasosa da mesma forma que o hidrogênio. Sua faixa de operação de temperaturas fica entre 40 e 90 °C e o consumo de eletricidade do sistema entre 4,5 e 7,0 kWh/m³_{H₂} (ZOULIAS; VARKARAKI, 2004; BUTTLER; SPLIETHOFF, 2018). As reações de eletrólise são descritas nas Equações 21 a 23.



Uma imagem ilustrativa do processo de eletrólise alcalina é fornecida na Figura 1.

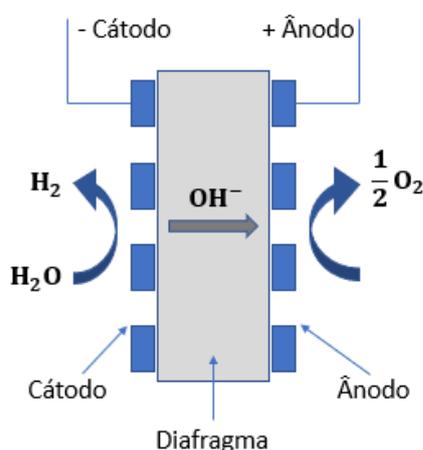


Figura 1: Ilustração do processo de eletrólise alcalina. Adaptado de Carmo et al. (2013)

Esse tipo de eletrolisador têm problemas geralmente associados à baixa faixa de carga parcial, densidade de corrente limitada e baixa pressão operacional. Eles não previnem completamente os produtos gasosos de se misturarem por difusão, o que por sua vez, reduz a eficiência do processo e pode causar riscos de segurança para os sistema. Também é um problema ser baixa a densidade máxima de corrente atingível devido à altas perdas ôhmicas através do eletrólito líquido e do diafragma. Ainda, há a impossibilidade de trabalhar-se a altas pressões a qual também ocorre devido aos eletrólitos (ZOULIAS; VARKARAKI, 2004; BUTTLER; SPLIETHOFF, 2018).

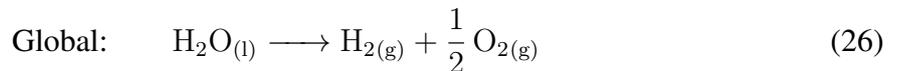
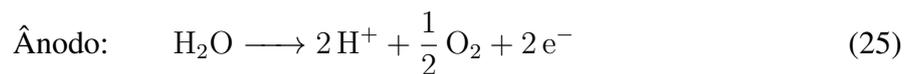
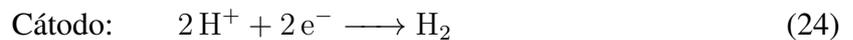
Eletrólise via Membrana de Troca de Prótons (PEM)

Na década de 1960, a General Electric elaborou o primeiro eletrolisador que solucionou algumas das desvantagens dos modelos alcalinos. Foi utilizado o conceito de eletrólito sólido polimérico para o desenvolvimento de uma membrana de poliestireno sulfonado sólido para ser utilizada (RUSSELL; NUTTALL; FICKETT, 1973; GRUBB, 1959b; GRUBB, 1959a). Este novo eletrolisador é referido como Membrana de Troca de Prótons (*Proton Exchange Membrane*) ou Membrana de Polímero Eletrólito (*Polymer Electrolyte Membrane*), ambos com o

acrônimo PEM. As características dos eletrolisadores PEM são adequadas para a quebra da água utilizando fontes de energia intermitentes (GRIGORIEV et al., 2011). Ainda, o programa Europeu de Hidrogênio e células combustíveis identificou a eletrólise de água via PEM como um processo chave para a transformação de fontes de eletricidade nomeadas “zero carbono” (COMMISSION, 2004; MILLET et al., 2009).

Contudo, alguns aspectos negativos da eletrólise via PEM são o fenômeno de permeação cruzada (o qual aumenta com a pressão), altas pressões (acima de 100 bar) requerem o uso de membranas mais espessas e resistentes e recombinantes internos de gás para manter as concentrações críticas dos gases sob controle. A corrosão devido ao regime ácido proveniente da membrana também é um fator a ser levado em consideração. A faixa de operação desse eletrolisador para temperaturas fica entre 20 e 100°C e o consumo de eletricidade do sistema entre 4,5 e 7,5 kWh/m³H₂ (ZOULIAS; VARKARAKI, 2004; BUTTLER; SPLIETHOFF, 2018; ANI; AGACHI, 2008).

As reações da eletrólise via PEM é representada pelas Equações (24) a (26).



Uma imagem ilustrativa do processo de eletrólise alcalina é fornecida na Figura 2.

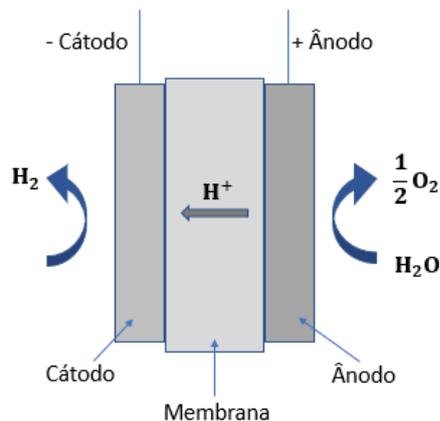


Figura 2: Ilustração do processo de eletrólise PEM. Adaptado de Carmo et al. (2013)

Os eletrolisadores PEM de pequena escala presentes hoje no mercado produzem correntes de H₂ entre 0,5 e 1 Nm³_{H₂}/h, estando em fase de testes outros até 5 Nm³_{H₂}/h (MILLET et al., 2011). Contudo, existem equipamentos de larga escala com produção de até 5.000 Nm³_{H₂}/h (THOMAS, 2019). No entanto, há poucas publicações sobre modelagem destes.

Eletrolizador PEM

A eficiência energética e exergética de um eletrolizador são função da densidade de corrente disponível para o processo. Elas são função desta e outras variáveis presentes no modelo

termodinâmico-eletróquímico (FALCÃO; PINTO, 2020).

O sistema termoquímico para o eletrolizador utiliza tanto equações termodinâmicas quanto eletroquímicas em sua modelagem. Nele, é assumido uma amplitude na qual a densidade de corrente, proveniente da fonte de energia, vai variar. Então, determina-se o fluxo molar dos produtos que irá decorrer desta variável. Assim, os fluxos molares de H_2 , O_2 e H_2O são:

$$\dot{N}_{H_2,sada} = \frac{J}{2F} \quad (27)$$

$$\dot{N}_{O_2,sada} = \frac{J}{4F} \quad (28)$$

$$\dot{N}_{H_2O, reagido} = \frac{J}{2F} \quad (29)$$

$$\dot{N}_{H_2O,sai} = \dot{N}_{H_2O,entra} - \dot{N}_{H_2O, reagido} \quad (30)$$

sendo

- J: densidade de corrente [A/m^2];
- F: constante de Faraday [C/mol];
- $\dot{N}_{H_2,sada}$: fluxo de saída de H_2 [mol];
- $\dot{N}_{O_2,sada}$: fluxo de saída de O_2 [mol];
- $\dot{N}_{H_2O,sai}$: fluxo de saída de H_2O [mol];
- $\dot{N}_{H_2O,entra}$: fluxo de saída de H_2O [mol];
- $\dot{N}_{H_2O, reagido}$: fluxo de saída de H_2O [mol];

e $\dot{N}_{H_2O,entra}$ é um parâmetro conhecido e a área é suposta como 1 m^2 .

O cômputo da energia elétrica e calor bem como da exergia associada a eles na eletrólise PEM são dados pelas Equações (31) a (34).

As trocas de calor para o eletrolizador PEM com condições de operação a 1 bar e $80 \text{ }^\circ\text{C}$ dependem da densidade de corrente no equipamento. Assim, por meio da avaliação de σ e $T\Delta s$ pode-se dizer se deve-se fornecer calor para o eletrolizador ($\sigma < T\Delta s$) ou se isso não é necessário ($\sigma \geq T\Delta s$).

$$\dot{Q}_{electric} = J \cdot V \quad (31)$$

$$\dot{Q}_{electric} = \dot{B}_{electric} \quad (32)$$

$$\dot{Q}_{heat,PEM} = ((T \cdot \Delta s) - \sigma) \cdot \dot{N}_{H_2O, reagido} \quad (33)$$

$$\dot{B}_{heatPEM} = \dot{Q}_{heat,PEM} \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (34)$$

nas quais

- V : potencial da célula [V];
- $\dot{Q}_{electric}$: Fluxo de calor devido à eletricidade [kW];
- $\dot{B}_{electric}$: Fluxo de energia elétrica [kW];
- $\dot{Q}_{heat,PEM}$: Fluxo de calor devido à eletrólise [kW];
- T : temperatura [K];
- T_0 : temperatura = 373 K;
- σ : entropia gerada [kJ/mol];
- Δs : entropia [kJ/mol.K];

e V é dada por:

$$V = V_0 + \eta_{act,a} + \eta_{act,c} + \eta_{ohm} \quad (35)$$

na qual as variáveis são:

- $\eta_{act,a}$: sobrepotencial de ativação do ânodo [V];
- $\eta_{act,c}$: sobrepotencial de ativação do catodo [V];
- η_{ohm} : sobrepotencial de ôhmico do eletólito [V];

e V_0 é o potencial reversível, definido a partir da Equação de Nernst e aproximado por [Dale, Mann e Salehfar \(2008\)](#) como:

$$V_0 = 1,5241 - 1,2261 \cdot T \cdot 10^{-3} + 1,1858 \cdot T \ln T \cdot 10^{-5} + 5,6692 \cdot T^2 \cdot 10^{-7} \quad (36)$$

em que T é a temperatura em Kelvin.

Ainda, é possível definir os sobrepotenciais ohmico (η_{ohm}) e de ativação ($\eta_{act,i}$) de um eletrodo como na Equação [\(37\)](#):

$$\eta_{ohm} = J \cdot R_{PEM} \quad (37)$$

na qual R_{PEM} é a resistência ohmica geral, da qual:

$$R_{PEM} = \int_0^L \frac{1}{\omega(\lambda(x))} dx \quad (38)$$

$$\omega(\lambda(x)) = (0,5139\lambda(x) - 0,326) \cdot \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (39)$$

$$\lambda(x) = \frac{\lambda_a - \lambda_c}{L} \cdot x + \lambda_c \quad (40)$$

sendo x a profundidade da membrana (μm) e L sua espessura (μm), ω a condutividade local iônica, $\lambda(x)$ o conteúdo de água no ponto x da membrana e λ_a e λ_c as quantidades de água na interface da membrana do ânodo e do cátodo, respectivamente. T é a temperatura do sistema (K).

Pode-se definir $\eta_{act,i}$ como:

$$\eta_{act,i} = \frac{RT}{F} \cdot \ln \left[\left(\frac{J}{2J_{0,i}} \right) + \sqrt{\left(\frac{J}{2J_{0,i}} \right)^2 + 1} \right], \quad i = a, c \quad (41)$$

$$J_{0,i}^{ref} = J_i \cdot \exp \left(-\frac{E_{act,i}}{RT} \right), \quad i = a, c \quad (42)$$

sendo $J_{0,i}^{ref}$ o fator pré-exponencial e $E_{act,i}$ a energia de ativação para o ânodo e cátodo, respectivamente. R é a constante universal dos gases.

Para a geração de entropia (σ), também em J/mol.K:

$$\sigma = 2F(\eta_{act,a} + \eta_{act,c} + \eta_{ohm}) \quad (43)$$

Trocador de Calor

Para a modelagem do trocador de calor, segundo [Ni, Leung e Leung \(2008\)](#), o calor necessário para aquecer a água (Q_{heat,H_2O}) e a exergia decorrente dele (B_{heat}) são descritos nas Equações [44](#) a [46](#).

$$Q_{heat,H_2O}^{theoretical} = \frac{J}{2F} (h_{H_2O}(T) - h_{H_2O}(T_0)) \quad (44)$$

$$Q_{heat,H_2O} = \frac{Q_{heat,H_2O}^{theoretical}}{\varepsilon} \quad (45)$$

$$B_{heat,H_2O} = Q_{heat,H_2O} \left(1 - \frac{T_0}{T_{source}} \right) \quad (46)$$

na qual as variáveis são dadas por:

- $Q_{heat,H_2O}^{theoretical}$: calor teórico [kW];
- $h_{H_2O}(T)$: entalpia da água na corrente [kJ/mol];
- $h_{H_2O}(T_0)$: entalpia da água no estado morto [kJ/mol];
- ε : fator de efetividade;
- B_{heat,H_2O} : exergia devido à troca de calor [kW]

3.3.2 Fontes de CO₂

Desde 1990, a maior emissão de CO₂ no mundo é associada à geração de energia (energia elétrica e calor). Ela é seguida das provenientes do setor de transporte, manufatura e construção, agricultura, indústria, habitação e outros ([RITCHIE; ROSADO, 2020](#)).

O setor de produção de cimento contabilizou por 3% de todas as emissões de CO₂ do mundo - que, relativamente à parcela da indústria, essa quantia equivale a 57,7% das emissões de CO₂ em 2018 (RITCHIE; ROSADO, 2020). Ainda, entre 2015 e 2020 as emissões de CO₂ relacionadas à produção de cimento cresceu 1,8% (IEA, 2021d).

No Brasil, a maior parte das emissões medidas desde a década de 1990 são associadas ao uso de terra e agricultura, seguidas daquelas associadas ao setor de transporte, manufatura, construção civil, eletricidade e geração de calor, resíduos, indústria e outros (RITCHIE; ROSADO, 2020; SEEG, 2020). Nos processos da indústria, as produções que se sobressaem neste aspecto são as indústrias de ferro gusa e aço, seguidas da de cimento (SEEG, 2021).

Produção de Cimento

As cimenteiras são fábricas que produzem cimento a partir de processos físicos e químicos sobre o calcário e um segundo material que contenha alumino-silicatos - como por exemplo, argila. *Clínquer* é o nome dado ao produto da queima do calcário com alumino-silicatos. Ao se misturar este último subproduto com alguns aditivos têm-se o que se denomina de cimento (GHG, 2008). Um exemplo é apresentado na Tabela 1. Ressalta-se que a composição majoritária do cimento é de CaCO₃, SiO₂, MgCO₃ e Al₂O₃. Salienta-se que para cada composto existe uma reação de referência para o cálculo da exergia química (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1987).

Tabela 1: Exemplo de composição em massa da matéria prima que formará o composto conhecido como cimento (RENÓ et al., 2013)

Componente	Porcentagem em Massa
CaCO ₃	75,21
SiO ₂	12,79
Al ₂ O ₃	3,44
Fe ₂ O ₃	1,86
MgCO ₃	3,57
SO ₃	0,92
Na ₂ O	0,03
K ₂ O	0,80
Outros	1,38

O processo de fabricação do cimento se dá, primeiramente, com a extração da matéria-prima da crosta terrestre. Então essa matéria-prima é levada até a indústria, onde passa por processos mecânicos de quebra (britagem e moagem) e então entra no forno, no qual passa por processos químicos, com os processos de calcinação e sinterização ocorrendo a 1450 a 1550 °C. O diagrama de processos de uma planta hipotética será apresentando nas seções adiante, na Figura 8.

Quatro processos distintos podem ser empregados na produção de clínquer: por via seca, semi-seca, semi-úmida e por via úmida. No primeiro, a matéria-prima é moída e seca em uma planta de secagem e moagem para formar uma mistura seca, a qual alimenta o pré-aquecedor,

forno pré-calcinador ou forno seco longo. Nestes processos ocorre a calcinação parcial da mistura crua antes que ela entre na seção rotativa do forno. O consumo de combustível geralmente encontra-se numa faixa de 2750 a 4000 kJ/kg de clínquer e o consumo de energia, entre 120 e 125 kWh/tonelada de cimento produzido. Nos processos mais modernos pode-se chegar a valores entre 80 e 100 kWh/tonelada de cimento (GHG, 2008). A produção por via semi-seca utiliza-se de matéria-prima seca comprimida com água em um pélete (porção de matéria prensada em forma de cilindro ou esfera) e alimentada em um pré-aquecedor antes do forno ou um forno comprido que possibilite a troca de calor entre a alimentação do forno e os combustíveis gasosos. O processo por via semi-seca consome de combustível entre 3500 a 5000 kJ/kg de clínquer de energia (GHG, 2008). Vale salientar novamente que o clínquer é o principal componente do cimento, porém ainda não é caracterizado como tal.

No processo úmido, as matérias-primas possuem entre 30 e 40% de água para formar uma "lama" que alimenta diretamente o forno, onde a água será evaporada na zona de secagem (ou passa primeiramente um secador porém este demanda muita energia). Nesse processo o consumo de combustível é o maior entre os quatro apresentados (5000 a 7000 kJ/kg de clínquer), mas o consumo de energia geralmente é menor (110 a 115 kWh/tonelada de cimento) (GHG, 2008).

O processo semi-úmido usa lama (matéria-prima molhada da mesma forma que no processo úmido), a qual é desidratada em prensas de filtro e o material prensado é extrudado em péletes. Então esse material alimenta um pré-aquecedor ou diretamente em um secador de pélete para a produção da mistura crua e posteriormente passar pelo forno rotativo. O consumo de combustível é de 3500 a 5000 kJ/kg de clínquer e o de energia é de 115 a 120 kWh/tonelada de cimento (GHG, 2008).

Em suma, historicamente os sistemas úmidos precederam os secos, sendo que os sistemas úmidos facilitavam inicialmente a mistura e homogeneização da matéria-prima e com o desenvolvimento da tecnologia tornou-se possível produzir uma mistura homogênea da matéria prima utilizando o processo seco. Ainda, o processo por via seca requer menos energia e então têm menores custos de combustível que o processo úmido, o que torna sua aplicação mais viável atualmente. Uma representação deste processo é dada na Figura 3.

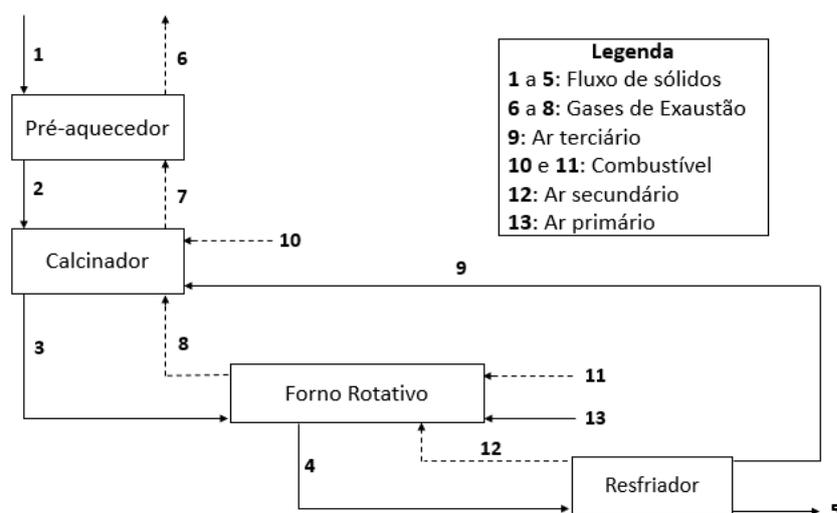


Figura 3: Representação dos processos de produção de cimento em via seca. Adaptado de Grillo et al. (GHG, 2008; RENÓ et al., 2013)

Nos itens subsequentes serão expostas algumas etapas da produção do cimento.

Extração e Transporte da Matéria-Prima

A extração da matéria prima e seu posterior transporte envolvem gastos energéticos associados às respectivas atividades. O consumo de energia na extração de calcário, o qual é a principal matéria-prima do cimento, consome em torno de 0,1 kWh/t quando feito por desmonte de rocha por explosivo (SILVA, 2009). Com relação ao transporte, um caminhão transportando a matéria prima até a indústria emite em média 0,0479 kg de CO₂/km rodado (EASY LEARNING TOOLS, 2020).

Britagem e Moagem

O objetivo do processo de britagem e moagem é formar uma mistura a partir das matérias-primas a qual reagirá quimicamente posteriormente no forno para produzir o clínquer. Nos britadores, o consumo é de cerca de 1 kWh/t e em circuitos de moagem, 10 kWh/t (SILVA, 2009).

Pré-aquecedores e pré-calcinadores

O aparato de pré-aquecimento e pré-calцинаção é utilizado em muitos processos como uma forma de poupar energia por aquecer a matéria-prima do cimento antes desta entrar no forno rotativo. O pré-aquecimento auxilia a retirada de água do material e no pré-calcinador a reação de calcinação começa a ocorrer, facilitando o acontecimento das reações posteriores de calcinação (BREWER, 2020).

Forno Rotativo

Depois de passar pelos processos físicos, o calcário e a argila entram no forno rotativo, o qual é o elemento central da produção de cimento. São geralmente cilindros giratórios feitos de aço, refratários e inclinados, nos quais há a queima interna de combustíveis fósseis para produzir clínquer pelo aquecimento da matéria prima. Os primeiros fornos eram muito compridos (32

a 35 vezes seu diâmetro) e todo o consumo térmico para a produção de cimento ocorria neles para poder haver a evaporação da água e a formação do cimento. Depois da implementação comercial do processo por via seca, que levou a secagem, pré-aquecimento e parte da calcinação a serem feitos fora do forno rotativo, seu comprimento diminuiu consideravelmente (11 a 20 vezes o seu diâmetro) (GHG, 2008).

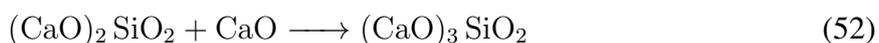
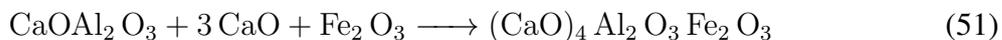
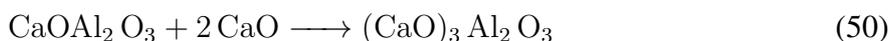
Nos fornos, o material vai se aquecendo conforme vai descendo. Ao atingir a temperatura de 700 a 800 °C, inicia-se o processo de calcinação, embora algumas outras reações possam começar a ocorrer em torno dos 500 °C (VIZCAÍNO-ANDRÉS et al., 2015; MUJUMDAR; RANADE, 2006).

Posteriormente no forno o material chega a temperaturas de 1450 °C, na qual inicia-se a sinterização dos materiais em clínquer. A composição do clínquer ao final do processo é de principalmente silicato tricálcio $(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$ (Equação 52), silicato dicálcio $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$ (Equação 49), aluminato tricálcio $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$ (Equação 51) e ferro-aluminato tetracálcio $(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Equação 51) (RODRIGUES et al., 2013; KORONEOS; ROUMBAS; MOUSSIOPOULOS, 2005a).

No forno ocorre a reação de calcinação, que consiste no aquecimento de materiais sólidos a altas temperaturas, com o propósito de remover substâncias voláteis, como nas Equações 47 e 48 (MINDESS; YOUNG; DARWIN, 2003).



Na formação do clínquer, mais adiante no forno, ocorrem as reações químicas de sinterização apresentadas nas Equações 49 a 52.



Um exemplo de forno rotativo está representado na Figura 4.

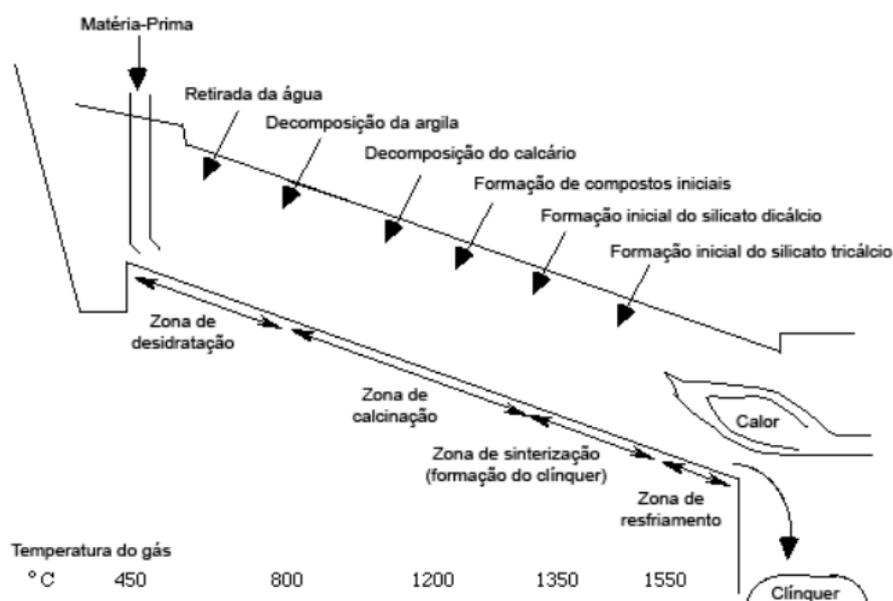


Figura 4: Diagrama esquemático Forno Rotativo. Adaptado de Scientific Principles (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011)

Ainda, na finalização do produto (formação do cimento), pode ocorrer a adição de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou anidrita, que possuem sulfato de cálcio em sua constituição.

O clínquer de cimento é classificado de acordo com a porcentagem de seus compostos pois desta forma é possível prever as propriedades do cimento. Há uma classificação ASTM que os difere os cinco tipos de cimento Portland entre si, sendo o tipo I o mais utilizado. Esses diferentes tipos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Composição típica de cimentos tipo Portland (ASTM Tipos I a V). Adaptado de “Concrete, 2nd Ed.” (RODRIGUES et al., 2013)

Composto	Formula Química	Média do conteúdo (%)				
		I	II	III	IV	V
Silicato Tricálcio (C_3S)	$(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$	55	55	55	42	55
Silicato Dicálcio (C_2S)	$(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$	18	19	17	32	22
Ferro-Aluminato Tetracálcio (C_4AF)	$(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$	8	11	8	15	12
Aluminato Tricálcio (C_3A)	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$	10	6	10	4	4
Sulfato de Cálcio di-hidratado ($\text{C}\overline{\text{S}}\text{H}_2$)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	5	6	4	4
Total		97	96	96	97	97

Para as reações químicas das Equações 47 a 52 os calores específicos das espécies químicas do cimento são apresentadas, juntamente com as demais, no Apêndice C (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1987; ROBIE; RUSSELL-ROBINSON; HEMINGWAY, 1989; BENTZ et al., 2011).

Os combustíveis mais utilizados nos fornos rotativos são carvões vegetais e minerais, óleos pesados e coque de petróleo (referido apenas como coque a partir deste ponto) (RODRIGUES et al., 2013; RENÓ, 2007; LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).

É possível calcular a exergia química dos combustíveis segundo a definição de Szargut, Morris e Steward (1987). Para carvão betuminoso, lignito, coque e turfa, o cálculo é o da Equação 53.

$$b_{ch_{combustivel}} = (C_l + L \cdot z_w)\beta + (b_{ch_S} - C_S)z_s + b_{cha}z_a + b_{chw}z_w \quad (53)$$

em que:

$$\beta = 1,0437 + 0,1896 \frac{z_{H_2}}{z_C} + 0,0617 \frac{z_{O_2}}{z_C} + 0,0428 \frac{z_{N_2}}{z_C} \quad \text{para} \quad \frac{z_{O_2}}{z_C} \leq 0,667 \quad (54)$$

No qual, z_C , z_{H_2} , z_{O_2} , z_{N_2} , z_S , z_{H_2O} são as frações mássicas dos elementos carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e água no combustível e z_a é a fração molar da quantidade de cinzas no combustível. Além disso, L é a entalpia de vaporização da água e C_l é o poder calorífico inferior do combustível, ambos em kJ/kg.

Moagem Fina Na última etapa, de moagem final, que consiste basicamente em realizar uma redução no tamanho dos grãos, o consumo de energia se dá na ordem de 100 kWh/t (SILVA, 2009).

3.3.3 Captura de CO₂

A categorização das tecnologias de captura de CO₂ hoje divide-se entre: captura de carbono com separação e a sem separação, sendo que a primeira contém formas consolidadas e mais utilizadas (SIFAT; HASELI, 2019).

Os principais processos de separação de CO₂ de uma corrente de gases/combustíveis são: absorção, adsorção, combustão controlada com captura de CO₂ (*chemical looping combustion*), separação por membrana, separação de gases baseada em hidratos (*Hydrate-based separation*) e destilação (sendo que a mais usada para captura de CO₂ é a criogênica) (AROONWILAS; VEAWAB, 2004).

Separação por Membrana

Este processo é realizado por membranas especiais que permitem a passagem seletiva de um gás através de sua superfície. Tal processo depende da natureza dos materiais e da diferença de pressão de cada lado da membrana, o que acarreta em uma transferência de massa. Essa tecnologia ainda não é produzida em larga escala. Suas principais ramificações são membranas de separação de gás (devido ao efeito de permeabilidade e seletividade da membrana), membranas de absorção de gás (absorção de gás através de microporos que entram em contato entre as misturas gasosas e líquidos absorventes) e membranas facilitadoras de transporte (formam reações complexas ou reversíveis dos componentes presentes em um gás com aqueles presentes na membrana, os quais serão transportados através da membrana) (GHG, 2008).

Separação Criogênica

Separação criogênica envolve a compressão e resfriamento das misturas de gases em múltiplos estágios para induzir a mudança de fases entre o CO₂ e outros gases. Tal processo permite que eles sejam separados da mistura na forma líquida, da mesma forma que a água presente no ar condensa no contato com uma serpentina. Esse processo, apesar de muito efetivo, é complicado pela natureza do CO₂ pois pode levar à formação de sólidos que danificam o equipamento e reduzem as taxas de transferência (GHG, 2008).

Adsorção

No processo de adsorção o CO₂ de uma corrente de gases se une à superfície de um sólido sorbente por processos químicos ou físicos e então é removido da corrente de gases em que estava. Os sorbentes mais efetivos para captura de CO₂ são alumina, zeolita e carbono ativado. Os principais tipos de adsorção são: por mudança de temperatura (*Temperature Swing Adsorption*, cujo acrônimo é TSA), por mudança de pressão (*Pressure Swing Adsorption*, ou PSA) e por mudanças elétricas (*Electric Swing Adsorption*, ESA). Apesar de promissora, essa tecnologia possui muitos custos de remoção do gás absorvido (GHG, 2008).

Absorção

A separação de CO₂ por absorção é um dos processos mais maduros de separação. No processo ocorre a transferência de um ou mais tipos de moléculas (solutos) de sua fase gasosa para um líquido solvente, sendo estes posteriormente removidos da solução pelo processo de dessorção, o qual é o inverso da absorção (um ou mais componentes gasosos em uma corrente líquida são removidos da solução por vaporização em uma corrente de gases) (AARON; TSOURIS, 2005). Os solventes mais comuns são a monoetanolamina (também chamada de MEA ou simplesmente etanolamina), dietanolamina (DEA) e carbonato de potássio (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). Vewab et al. aponta em seus estudos que MEA é o solvente mais eficiente para absorção de CO₂, com eficiência de mais de 90%.

Absorção por Monoetanolamina

Rochelle (2012) concluiu que MEA é o método mais promissor para captura de CO₂. Contudo, um fator negativo neste produto é a degradação de aminas, o que resulta em perda de solvente, corrosão de equipamento e geração de compostos de degradação volátil (FREDRIKSEN; JENS, 2013; JASSIM; ROCHELLE, 2006b; LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).

Um sistema para a captura de carbono geralmente tem em sua planta um absorvedor, uma torre de separação por dessorção, bombas e trocadores de calor. O fluxo na planta se inicia com o gás de combustão (da planta anterior, no caso, da cimenteira) entrando no absorvedor para ter o CO₂ assimilado na solução aquosa (até 30% em peso de MEA) e os demais gases saem do absorvedor.

A solução rica com CO₂ é então bombeada da torre de absorção para um trocador de calor a contra-corrente, onde é pré-aquecido entre 5 e 30 °C. Deste ponto, a solução é levada para o topo da torre de separação (100 - 120 °C e 100 - 200 kPa), onde encontra com vapor de água (gerado por um refulvedor junto à esta torre). Do fundo da coluna de separação, o solvente pobre em CO₂ é enviado para o trocador de calor já mencionado e depois volta para a torre de absorção, formando um ciclo. Do topo da coluna de separação, o fluxo de vapor rico em CO₂ é enviado para um condensador onde a água é recuperada como refluxo e retorna para a torre de dessorção. Depois do condensador, o gás é enviado para compressão.

Ao contrário do processo de absorção, no qual as reações cinéticas são exotérmicas, as reações de dessorção são endotérmicas. Por isso o calor é provido pelo fluxo de vapor. Consequentemente, o vapor condensa, reduzindo a temperatura do sistema na torre de separação de cima para baixo. Um exemplo dessa planta pode ser visto na Figura 5 (YANG et al., 2010; MADEDDU; ERRICO; BARATTI, 2017; GUINÉE et al., 2011, 2011).

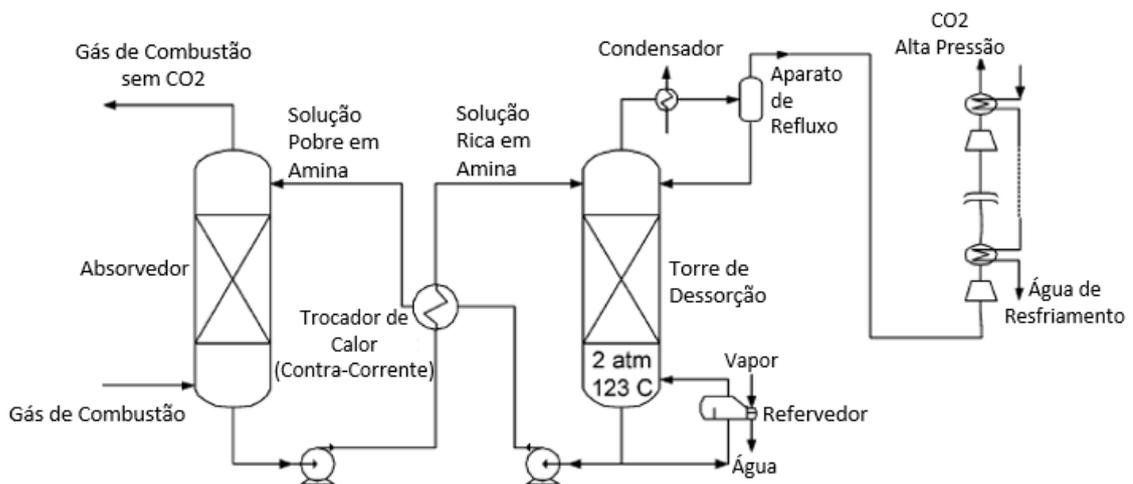


Figura 5: Sistema de Captura de CO₂ por Monoetanolamina. Adaptado de Jassim e Rochelle (2006a)

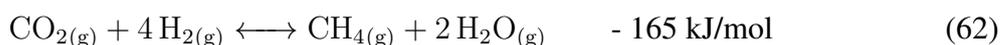
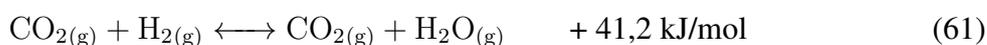
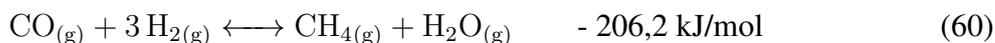
Na captura de carbono, as reações que ocorrem no processo de captura de CO₂ por MEA são indicadas nas Equações 55 a 59.



As propriedades capacidade térmica e calor específico da MEA em meios aquosos de diferentes proporções MEA/água podem ser encontradas nos estudos de Weiland, Dingman e Cronin (1997) e Abdulkadir et al. (2014). Estes estudos utilizam-se de experimentos para fornecer estas propriedades. Nota-se que é possível interpolar essas características como função da temperatura uma vez que os experimentos mostram uma relação entre esses dois parâmetros para obter uma equação que fornece informações para o intervalo experimentado e possível extrapolação para valores próximos aos já mensurados.

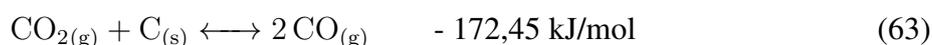
3.3.4 Metanação

Metanação é um processo de síntese de metano (CH₄) heterogêneo, por formas catalíticas ou biológicas, a partir do dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) e/ou no caso do processo biológico, outras fontes de carbono. A produção de metano via gás sintético (ou *syngas* em inglês) procede desde os anos 1915-1920 com pesquisa e desenvolvimento. Em 1970-1980, foram desenvolvidos projetos de *syngas* proveniente da gaseificação de plantas de carvão. Devido ao debate de fornecimento de energias sustentáveis, as pesquisas em metanação têm se intensificado nos últimos anos. Os processos de metanação de CO e CO₂ foram primeiramente notados por Sabatier e Senderens em 1902. A reação, que também leva o nome de Sabatier, está descrita nas Equações 60 a 62 (RÖNSCH et al., 2016).



As reações das Equações 60 a 61 são dadas para a temperatura de 25 °C, e a Equação 62 é interpretada como a reação global do sistema (soma da Equação 60 com 62). Temperaturas mais baixas causam constantes de equilíbrio mais altas e portanto, taxas de conversão melhores. Porém, temperaturas mais baixas geram uma cinética de reação desfavorável, sendo necessário a utilização de catalisadores apropriados. Maiores pressões geram melhores taxas de conversão devido à redução de volume da reação química (GHAIB; BEN-FARES, 2018; LEHNER; TICHLER; KOPPE, 2014; GÖTZ et al., 2016).

Como CO e CO₂ participam da reação, dependendo das condições de operação, uma reação indesejável de formação de coque deve ser levada em consideração (nomeada como equilíbrio de Boudouard) como descrito na Equação 63 (LEHNER; TICHLER; KOPPE, 2014).



A corrente deixando o reator contém vapor, CO e outras substâncias que já existiam no começo da reação além da produção de CH₄. A composição da corrente é influenciada pelo processo de metanação, pelos parâmetros de reação, pelo tipo de reator utilizado e pelos catalisadores. Estes últimos influenciam a cinética, taxa de conversão e seletividade do processo.

Os catalisadores são substâncias que auxiliam a reação de hidrogenação do CO e do CO₂.

São materiais muito sensíveis a substâncias tóxicas (metais pesados, compostos sulfúricos ou oxigênio) não desejáveis e o contato com tais substâncias pode resultar em sua desativação catalisadora. São metais do grupo VIII da tabela periódica (grupo do Fe, Co e Ni) principalmente por seu custo e performance razoáveis em questão de taxa de conversão e seletividade. Os catalisadores de Ni são os mais utilizados para processos de metanação atualmente (GHAIB; BEN-FARES, 2018; LEHNER; TICHLER; KOPPE, 2014; GÖTZ et al., 2016).

Os processos de metanação química catalítica podem ser classificados em sistemas bifásicos: leito fixo, leito fluidizado e colmeia revestida; e sistemas trifásicos: coluna de bolhas (lama). O principal foco desses processos é o gerenciamento de calor dos reatores, pois como já mencionado, as reações de metanação são muito exotérmicas, o que causa uma dificuldade na regulação de temperatura do processo. Além dos processos catalíticos, há também os processos biológicos (GHAIB; BEN-FARES, 2018; LEHNER; TICHLER; KOPPE, 2014; GÖTZ et al., 2016).

Metanação por Processos Biológicos

O processo de metanação por meios biológicos é uma alternativa aos métodos catalíticos, utilizando bio-catalisadores no processo (enzimas). As bactérias do domínio Archaea produzem as enzimas necessárias para o processo. A produção de metano baseada em ácidos é a principal forma de decomposição de biomassa (GHAIB; BEN-FARES, 2018; LEHNER; TICHLER; KOPPE, 2014).

É uma tecnologia recente que vêm ganhando importância pois suas moderadas temperaturas de operação (30-60 °C) à pressão atmosférica, bem como maior tolerância à poluentes nos gases de entrada do sistema são vantagens com relação aos processos catalíticos. Uma de suas desvantagens é a operação em sistema de três fases resultando em uma limitação de transferência de massa entre a fase líquida e gasosa. Ainda, como as bactérias são seres vivos, elas necessitam além dos gases de alimentação, outros nutrientes como sais, que precisam alimentar o bio-reator. Ainda é muito estudado esse tipo de metanação (GÖTZ et al., 2016).

Metanação em Coluna de Bolhas

Essa forma de metanação é feita em um sistema com 3 fases: resíduos de materiais gasosos, catalisadores sólidos e um meio de transporte de calor líquido.

Introduzindo uma fase líquida a troca de calor nas reações exotérmicas é promovida e, portanto, um perfil de temperatura exotérmica no reator é alcançado. Além disso, a abrasão por catalisadores é reduzida se comparada ao leito fluidizado. A operação hidráulica de uma coluna de bolhas de três fases é bastante sofisticada. Devido à introdução da fase líquida, ocorre uma resistência adicional de transferência de massa entre os resíduos gasosos e o catalisador sólido, a qual pode influenciar negativamente a cinética do processo total (GHAIB; BEN-FARES, 2018; LEHNER; TICHLER; KOPPE, 2014; GÖTZ et al., 2016).

Metanação em Leito Fluidizado

A metanação em leito fluidizado promove um perfil de temperatura aproximadamente isotérmica no reator, a qual é atingida por forte turbulência como resultado da fluidização das

partículas sólidas do catalisador. A força necessária para fluidização é aplicada pelo gás. Assim, o intervalo de operação de um leito fluidizado é limitado à uma certa quantidade de fluxo de gases, o que causa uma limitação de operação não estável (LEHNER; TICHLER; KOPPE, 2014; GÖTZ et al., 2016).

Além disso, o movimento do catalisador no leito fluidizado gera abrasão tanto dos próprios catalisadores quanto do interior do reator. As vantagens desse reator são uma boa troca de calor e uma boa área superficial específica do catalisador combinado com poucas limitações de transferência de massa. Portanto séries de reatores são evitadas, e é feito um arranjo simplificado, se comparado com o de leito fixo (GHAIB; BEN-FARES, 2018; LEHNER; TICHLER; KOPPE, 2014).

Metanação em Leito Fixo

A metanação de leito fixo utiliza catalisadores em forma comprimida de alguns milímetros os quais são inseridos no reator, formando um leito estático catalisador. As reações exotérmicas fazem com que o fluxo de gases pré-aquecidos (entre 250 e 300°C) aumentem significativamente, podendo chegar a 400-500°C. Por esse motivo o processo de metanação em leito fixo divide a reação em vários reatores em série com refrigeração dos gases, reciclagem de gases e recuperação de calor entre cada fase do reator. Esse controle de temperatura é importante para que não haja a destruição dos catalisadores (GHAIB; BEN-FARES, 2018; LEHNER; TICHLER; KOPPE, 2014; GÖTZ et al., 2016).

Limitações em transferência de massa entre os gases e o sólido catalisador é outro ponto negativo deste tipo de processo, embora a tensão mecânica no catalisador seja relativamente baixa e portanto, um de seus principais benefícios.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

A partir deste ponto, quando menciona-se *planta*, refere-se ao conjunto dos processos: produção de cimento, captura de CO₂, eletrólise, metanação e geração de energia. Quando menciona-se *sub-planta(s)*, cada um do(s) processos, em seus respectivos volumes de controle, é (são) referenciados.

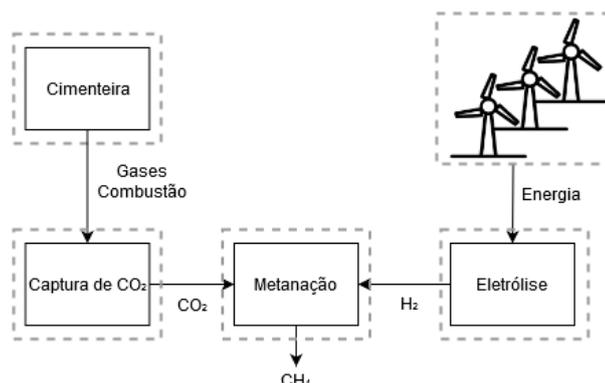


Figura 6: Diagrama de Conexão entre Sub-Plantas

Cada sub-planta representada na Figura 6 comprime uma série de equipamentos e processos representados com mais detalhes nas seções deste capítulo. Os volumes de controle definidos em cada uma comprimem um ou mais equipamentos, definidos de maneira a facilitar o entendimento dos processos de conversão de energia, de exergia e de materiais utilizados em cada parte do sistema.

Como premissa inicial para os cálculos, levou em consideração que as correntes materiais aproximadas da fábrica de cimento do estudo GHG (2008) seriam utilizadas como base para os demais cálculos. Delas, decorre a quantidade de CO₂ que sai dos processos, é capturada, e alimenta o processo de metanação. Desta forma, para o processo de metanação, a quantidade de H₂ necessária precisa atender a quantidade de CO₂ nos reatores. Por conseguinte, a quantidade de energia do parque eólico a ser utilizada é aquela que cumpre a demanda de produção de H₂.

4.1 Análise Termodinâmica

Os cálculos termodinâmicos em cada volume de controle foram feitos de tal forma a ser possível obter o valor mais aproximado ao da literatura. Algumas sub-plantas demandaram simulações computacionais, as quais foram realizadas em Aspen Plus, Aspen Hysys e/ou código em Python. O EES® (*Equation Engineering Solver*) foi usado como forma auxiliar de avaliar as propriedades termodinâmicas de cada corrente bem como para a sistematização de informações. A utilização de cada pacote computacional para as estimativas mencionadas está melhor detalhada em cada seção deste capítulo.

De posse das correntes de materiais e energia em cada volume de controle dos processos, foi elaborado um código em Python, de autoria própria, no qual tais correntes serviram de dados de entrada para os cálculos de exergia. Este código utilizou-se de propriedades de elementos descritas em Szargut, Morris e Steward (1987), Smith, Van Ness e Abbott (2017), Rodrigues et al. (2013) inseridas no programa em Python para cálculo da exergia em cada volume de controle das sub-plantas. A manipulação dos dados foi feita com o auxílio da biblioteca *Pandas*.

4.1.1 Energia Eólica

A fonte eólica foi escolhida como origem da energia utilizada nos processos de *power-to-gas* em razão de ser uma das fontes de energia intermitentes que motivam o estudo.

Suas eficiências energética e exergética possuem diversos relatórios reportados na literatura visto que os processos internos à este sistema (turbina eólica) serem fruto de extensivos estudos de parâmetros de projeto dedicados a entendê-los (ŞAHIN; DINCER; ROSEN, 2006; KOCER; YUKSEL; OZTURK, 2014; KHANJARI; SARRESHTEHDARI; MAHMOODI, 2017; KHANJARI; MAHMOODI; AHMADI, 2020).

Assim, esta sub-planta não foi levada em consideração nas análises energética e exergética.

4.1.2 Eletrólise

Devido ao fato da fonte que provém energia para o processo de eletrólise neste estudo ser intermitente, a eletrólise via membrana de troca de prótons (PEM) foi escolhida pois é a mais indicada para processos com variação de corrente.

As condições de operação para a eletrólise PEM foram definidas como sendo a 1 bar e temperatura constante de 353 K para a entrada, saída e reação dos elementos como no modelo proposto e validado por (NI; LEUNG; LEUNG, 2008). Nele, o sistema em análise engloba um pré-aquecedor para a água e o eletrolizador PEM, representados na Figura 7 e com os fluxos sistematizados no Apêndice E.

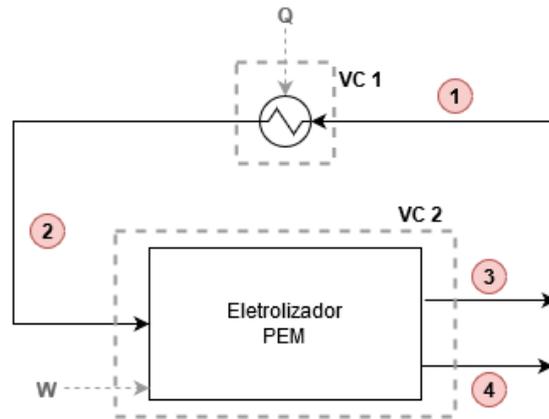


Figura 7: Volumes de Controle Sub-planta de Eletrólise

Os parâmetros utilizados nas Equações (27) a (65) do modelo estão resumidos na Tabela 3. No qual os dados de operação são: a temperatura dos fluidos no eletrolizador (T), temperatura ambiente (T_0), temperatura do fornecimento de calor no trocador de calor (T_{source}). Os dados de projeto são: energia de ativação para o ânodo ($E_{act,a}$) e para o cátodo ($E_{act,c}$), condutividade iônica de membrana para o ânodo (λ_a) e para o cátodo (λ_c), a densidade de corrente de troca para o ânodo ($J_{0,a}$) e para o cátodo ($J_{0,c}$), coeficiente de efetividade (ε) e espessura da membrana (L) (NI; LEUNG; LEUNG, 2008).

Tabela 3: Parâmetros utilizados no eletrolizador PEM (NI; LEUNG; LEUNG, 2008)

Parâmetros	Valores
$T(K)$	353
$T_0(K)$	298,15
$T_{source}(K)$	373
$E_{act,a}(kJ/mol)$	76
$E_{act,c}(kJ/mol)$	18
λ_a	14
λ_c	10
$J_{0,a}$	0,00001
$J_{0,c}$	10
ε	0,8
$L(m)$	0,0001

Uma vez que a reação no eletrolizador é exotérmica a partir de 1000 A/m^2 e a transferência de calor é de duas ordens de grandeza menor frente aos demais parâmetros de energia levados em consideração para o cômputo das eficiências, para fins de simplificação ela foi portanto, desprezada. O calor foi só levado em consideração para o aquecimento da água no aquecedor como descrito em (NI; LEUNG; LEUNG, 2008).

Eficiências energética e exergética

Pode-se calcular as eficiências de primeira e segunda lei utilizando as equações sugeridas por Ni, Leung e Leung (2008).

$$\eta_{en} = \frac{LHV_{H_2} \cdot \dot{N}_{H_2out}}{Q_{electric} + Q_{heat,PEM} + Q_{heat,H_2O}} \quad (64)$$

$$\eta_{ex} = \frac{B_{H_2} \cdot \dot{N}_{H_2out}}{B_{electric} + B_{heat,PEM} + B_{heat,H_2O}} \quad (65)$$

em que LHV_{H_2} : Poder calorífico inferior do H_2 [kJ/mol].

4.1.3 Cimenteira

Na etapa de produção do cimento, foi seguida a sub-planta do estudo técnico realizado por GHG (2008), o qual utilizou-se de uma fábrica de cimento no Reino Unido como base. Os fluxos mássicos foram adaptados do mesmo estudo para este, com o intuito de que a análise exergética pudesse ser aplicada em cada volume de controle criado. Tal fábrica é representada na Figura 8, com os respectivos volumes de controle, definidos de forma a delimitar parcelas para análise.

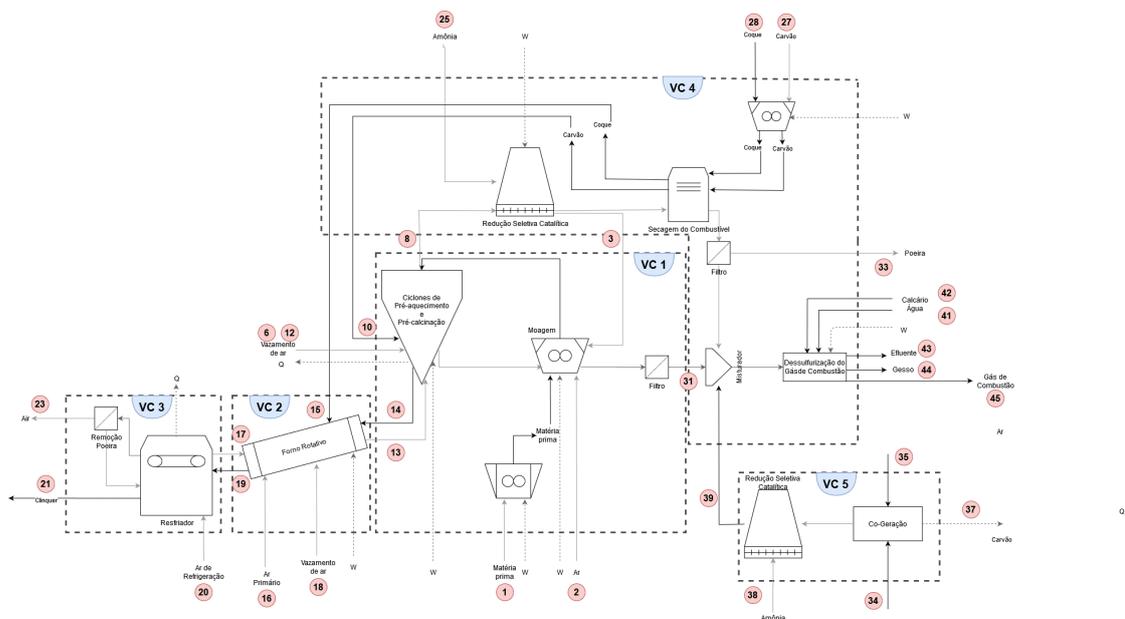


Figura 8: Representação da Cimenteira e seus Processos. Adaptado de GHG (2008).

Na trituração da matéria prima (corrente 1) nos processos de britagem, moagem e moagem fina considerou-se que toda a entrada de energia elétrica (\dot{W}) para a realização destes processos foi convertida na diminuição física do tamanho das rochas. Também foram consideradas como hipóteses a não modificação da química do material, bem como os processos serem adiabáticos.

Como pode ser notado na Figura 8, as etapas de pré-aquecimento, e pré-calcação foram reunidas junto com os processos de moagem da matéria prima presentes no volume de controle VC1. O forno rotativo foi considerado separadamente (VC2), bem como o resfriador (VC3). As etapas de preparação dos combustíveis a serem utilizados foram agregadas ao processo de Redução Seletiva Catalítica bem como ao de dessulfurização dos gases de combustão. Ambos os volumes de controle são grandes "geradores de entropia", portanto torna-se necessária uma análise detalhada desses processos.

A composição do cimento foi definida com base na proposta do estudo (GHG, 2008). A composição utilizada para o clínquer na saída da sub-planta é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4: Composição do clínquer na saída da cimenteira

Composto	Formula Química	Conteúdo (% em massa)
Silicato Tricálcio	$(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$	62,0
Silicato Dicálcio	$(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$	15,0
Ferro-Aluminato Tetracálcio	$(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$	8,0
Aluminato Tricálcio	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$	11,0
Sulfato de Cálcio	CaSO_4	0,5
Óxido de Cálcio livre	CaO	1,0
Óxido de Magnésio livre	MgO	1,5

Os fluxos mássicos nas reações de calcinação foram determinados utilizando-se os dados da Tabela 4 e de acordo com a estequiometria das reações apresentadas nas Equações 47 a 52.

Os combustíveis utilizados para as reações químicas do clínquer foram carvão (na pré-calcinação e pré-aquecimento) e coque (no forno rotativo para sinterização). A composição dos dois insumos está descrita no Apêndice A. Nota-se que a composição destes varia entre sua entrada na câmara de secagem uma vez que a água presente no interior dos combustíveis considerados evapora parcialmente. Isso altera, portanto, a exergia química dos compostos segundo a equação 53.

Para o cálculo da exergia dos fluxos, utilizou-se das Equações 9 e 10 para a exergia física e utilizou-se a exergia química tabelada disponível na literatura (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1987; AMROLLAHI; ERTESVÅG; BOLLAND, 2010) e condensada no Apêndice C. Os combustíveis coque e carvão são, contudo, excessão. Para estes utilizou-se o cálculo segundo a Equação 53 que leva em consideração também as exergias químicas de outros elementos tabelados. Ainda para a conta mencionada, utilizou-se a exergia química das cinzas b_a como zero, segundo recomendação de (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1987).

A composição de cada fluxo da sub-planta de cimento e suas propriedades estão definidas no Apêndice E. Ainda, para os combustíveis, foi feita a hipótese que sua exergia física é desprezível perto da química e, portanto, só a segunda foi considerada.

Os fluxos gasosos com mais de um componente na mesma corrente foram tratados como mistura enquanto os sólidos, não.

Eficiências energética e exergética

Para fins de cálculo, a equação para eficiência energética (η_{en}) e exergética (η_{ex}) utilizada foi a mesma dos estudos comparativos:

$$\eta_{en} = \frac{\text{Energia de formação do clínquer}}{\text{Energia que entra no sistema}} \quad (66)$$

$$\eta_{ex} = \frac{\text{Exergia de formação do clínquer}}{\text{Exergia que entra no sistema}} \quad (67)$$

As energias e exergias associadas à cada volume de controle utilizam os dados referenciados na Seção 3.3.2 e são ponderadas para o processo em questão.

$\text{CO}_2/(\text{mol}_{\text{MEA}})$ para a mistura de amina rica, $0,1 \text{ mol CO}_2/(\text{mol}_{\text{MEA}})$ para a mistura de amina pobre e a proporção de 30% de MEA em massa para água.

Foram utilizadas colunas de equilíbrio para representar as torres de absorção e dessorção, conforme Figura 9. Nelas, foi aplicado o modelo de equilíbrio de Gibbs de reação de forma a quantificar as taxas de reações entre o fluido de trabalho e o dióxido de carbono (Aspen Technology, 2013). Também a partir das especificações e instruções de GHG (2008), Aspen Technology (2013), foi possível estabelecer a torre de dessorção com 35 estágios, pressão no topo de e na base de próximas 101,3 kPa. Também foi definida a sub-planta de dessorção com 35 estágios, reauecimento (*reboiler*), condensador e tambor (refluxo de líquidos). A partir desse aparato assegura que ao final do processo 85% de CO_2 em massa. O calor retirado dos equipamentos desta sub-planta foi transposto até a torre de resfriamento.

Para calcular as parcelas de exergia associada aos fluxos mássicos e de energia em cada equipamento utilizou-se o *Engineering Equation Solver* (EES®) para cada um dos elementos em cada corrente do sistema. Uma vez que não foi encontrado nenhum estudo que define diretamente o calor específico da MEA para diferentes cargas de CO_2 e temperaturas, fez-se a modelagem do calor específico da MEA por meio da interpolação polinomial quadrática aplicada aos dados fornecidos por Weiland, Dingman e Cronin (1997), Abdulkadir et al. (2014) para 30% em massa (ou 5M em base molar). No estudo de Abdulkadir et al. (2014) os calores específicos são mensurados de acordo com a máxima capacidade de concentração de CO_2 na mistura a cada temperatura. Para fins de simplificação, foi pressuposto como hipótese que é desprezível a variação do calor específico para diferentes valores de carga de CO_2 à uma mesma temperatura de mistura de CO_2 -MEA- H_2O .

A composição de cada fluxo e suas propriedades estão definidas no Apêndice E.

Eficiências energética e exergetica

No equacionamento das equações de eficiência energética (η_{en}) e exergetica (η_{ex}) utilizadas, valeu-se das relações:

$$\eta_{en} = \frac{\text{Energia de conversão dos compostos}}{\text{Energia que entra no sistema}} = 1 - \frac{\text{Energia que sai do sistema}}{\text{Energia que entra no sistema}} \quad (68)$$

$$\eta_{ex} = \frac{\text{Exergia de conversão dos compostos}}{\text{Exergia que entra no sistema}} = 1 - \frac{\text{Exergia que sai do sistema}}{\text{Exergia que entra no sistema}} \quad (69)$$

Os valores a serem utilizados nas Equações 68 e 69 são aqueles fornecidos na saída das simulações pelo Aspen HYSYS.

4.1.5 Metanação

Para a simulação do processo de metanação foi utilizado o modelo de *Topsøe Recycle Energy-efficient Methanation Process* (Processo de metanação de eficiência energética de reciclagem Topsøe ou TREMP) pois é uma tecnologia já consolidada na produção de metano (LEHNER; TICHLER; KOPPE, 2014). Esta tecnologia foi desenvolvida para viabilizar a re-

ação entre H_2 e CO_2 ocorra quase estequiometricamente, de forma a permitir que a síntese de metano seja facilitada e a reação de Bourdouard, evitada.

As reações de metanação ocorrem nos três reatores adiabáticos de leito fixo dispostos em série. Uma vez que as reações são exotérmicas, elas geram a necessidade de remoção de calor do fluido, o qual é retirado logo após este passar por cada um dos reatores. Logo após o primeiro reator, parte do fluido retorna ao topo do tanque para aumentar a taxa de conversão deste. O fluido que deixa o primeiro reator e não é reciclado (divisão da corrente 5 em 6 e 7) segue para as duas últimas etapas de metanação, em reatores similares ao primeiro. Este modelo é apresentado na Figura 22.

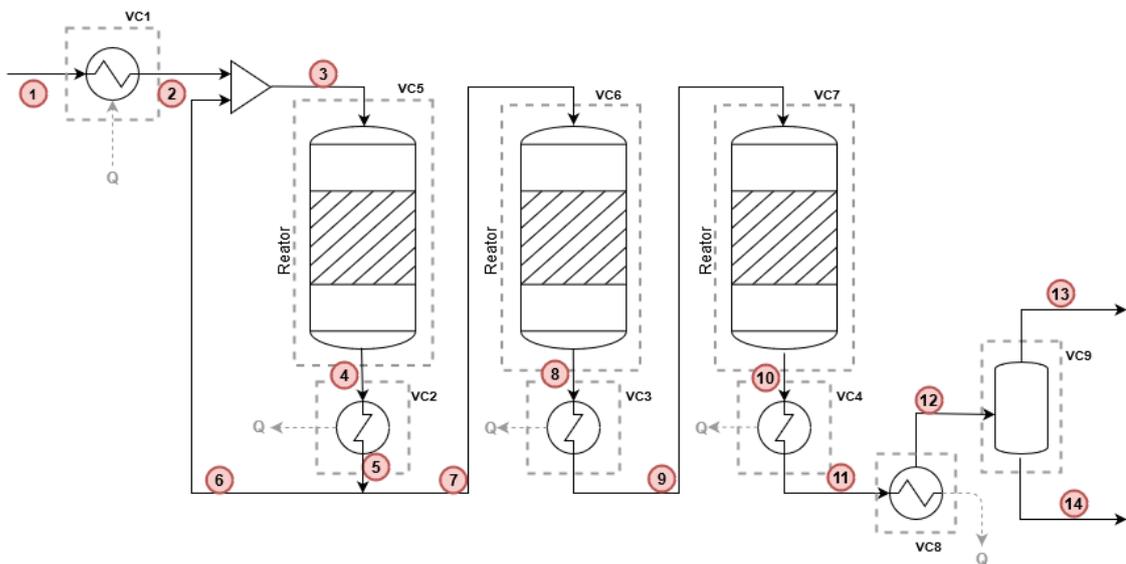


Figura 10: Representação da sub-planta de Metanação Utilizada

Assim, o modelo da Figura 22 foi reproduzido no Aspen Plus segundo as orientações de Topsoe (2009), Nakashima, Flórez-Orrego e Oliveira (2019) e simulado para os fluxos provenientes da eletrólise e metanação. Foram utilizados três reatores de equilíbrio com pressão constante de 33 bar como especificado em Nakashima et al. (2020) e os fluxos conectados como na sub-planta teórica (TOPSOE, 2009).

A composição de cada fluxo e suas propriedades estão definidas no Apêndice E.

Eficiências energética e exergética

As equações para eficiência energética (η_{en}) e exergética (η_{ex}) utilizadas foram:

$$\eta_{en} = \frac{\text{Energia para formação do metano}}{\text{Energia que entra no sistema}} \quad (70)$$

$$\eta_{ex} = \frac{\text{Exergia para formação do metano}}{\text{Exergia que entra no sistema}} \quad (71)$$

As eficiências das Equações 70 e 71 seguiram as definições utilizadas pelo estudo Evely (2019), no qual:

$$\text{Energia para formação do metano} = (m_{SNG} \cdot LHV_{SNG}) + Q_{in} \quad (72)$$

$$\text{Exergia para formação do metano} = (m_{SNG} \cdot b_{SNG}) + Q_{in} \quad (73)$$

$$\text{Energia que entra no sistema} = \text{Exergia que entra no sistema} = (m_{H_2} \cdot LHV_{H_2}) + W_{in} \quad (74)$$

nas quais:

- *SNG*: Gás Natural Sintético (ou *Synthetic Natural Gas* em inglês - SNG);
- m_{SNG} : massa de SNG;
- LHV_{SNG} : Poder calorífico inferior do SNG (ou *Lower Heating Value* em inglês - LHV);
- Q_{in} : Calor que entra no sistema;
- W_{in} : Trabalho que entra no sistema;
- b_{SNG} : exergia associada ao SNG.

Neste estudo, os valores associados ao SNG foram aproximados aos do metano (CH_4) por este ser o principal componente das correntes deste processo.

4.2 Análise de viabilidade de escala

O presente estudo foi realizado com base na premissa inicial de que, dada a produção de uma fábrica de cimento especificada, todo o CO_2 capturado dela seria utilizado no processo de metanação, com quantidade de H_2 equivalente para sua produção. Contudo, na atualidade há limitações de engenharia e comerciais para os aparatos envolvidos nesses processos, de tal forma que se faz necessário um paralelo com demais sub-plantas em operação atualmente. Para tanto, será realizada uma análise comparativa entre os valores encontrados neste estudo e os reais no ano de 2022. Também serão ajustadas, caso necessárias, as dimensões das plantas para serem similares às existentes hoje, tornando o processo total da planta de *power-to-methane* reproduzível.

4.3 Análise de viabilidade geográfica

Com o intuito de planejar a operação da planta de *power-to-methane* e pensando na sua integração setorial como mencionada na Seção 3.2 e para utilização do metano gerado em território brasileiro, foram estudados e analisados locais no Brasil que já possuem alguma fábrica de produção de cimento, usinas eólicas (capazes de comportar a operação da sub-planta de eletrólise) e nos arredores de alguma rede de gasodutos e possível armazenagem.

Levou-se em consideração também a produção de cada um dos insumos mencionados quando comparados à produção por estado a fim de tornar otimizada a instalação geográfica do processo da planta de *power-to-methane* proposta, caso possível. Desta forma, ao final deste estudo, serão selecionados estados e suas cidades, cujos arredores são locais interessantes para a construção.

Capítulo 5

Resultados e discussões

Nas seções deste capítulo serão apresentados os valores dos parâmetros encontrados nas simulações e feitas análises relacionadas.

5.1 Análise Termodinâmica

A partir das simulações como descritas no Capítulo 4 - Metodologia, obteve-se os parâmetros termodinâmicos por volume de controle em cada planta.

Ainda, foi possível analisar os resultados por sub-planta. Considerou-se os valores de comparação utilizados na literatura (explicados e referenciados nas seções seguintes) para poder-se avaliar a acurácia dos dados obtidos neste estudo.

Como síntese dos valores discutidos nas seções seguintes, por sub-planta, foram geradas as Tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Resumo comparativo entre valores obtidos neste estudo e os da literatura- Eficiência energética e exergética

Planta	Eficiência energética		Eficiência exergética	
	Este estudo	Literatura	Este estudo	Literatura
Cimenteira	67%	50,2 - 68,8%	54%	25,7 - 68,8%
Captura de CO2	87,6%	88,2%	99%	-
Eletrólise	55,4 - 61,6%	55,0 - 61,4%	50,0 - 70,0%	50,0 - 70,0%
Metanação	82,3%	87,1%	72,4%	72,3%

Tabela 6: Resumo comparativo entre valores obtidos neste estudo e os da literatura - outras métricas

Planta	Outras métricas	
	Este estudo	Literatura
Cimenteira	-	-
Captura de CO2	2,5 MJ/kg CO2	1,4 - 4,0 MJ/kg CO2
Eletrólise	-	-
Metanação	-	-

5.1.1 Cimento

Para fins de comparação, a sub-planta de produção de cimento deste estudo utilizou-se dos valores de energia e exergia dos volumes de controle VC1, VC2 e VC3 (Figura 8) - pois essas plantas são as que mais se aproximam das encontradas na literatura. Apesar de as plantas similares a esta encontradas na literatura serem utilizadas como base para comparação, algumas utilizam-se de processos de reciclagem de energia para aumento da eficiência - fato que será pontuado na sequência.

O valor de eficiência energética total do processo de produção de cimento deste estudo foi de 67%, e exergética, de 54% com relação ao total. Tais valores aproximam-se da planta e processo relatados por [Koroneos, Roumbas e Moussiopoulos \(2005b\)](#), o qual aponta 68,8% como o valor da eficiência energética e 50,2% da eficiência exergética da planta estudada - proximidade que principalmente decorre do fato de os combustíveis utilizados possuírem similaridades nas suas capacidades caloríficas: carvão e coque neste estudo; e coque e óleo combustível no estudo de [Koroneos, Roumbas e Moussiopoulos \(2005b\)](#). Por outro lado, de acordo com [Farag \(2012\)](#), a eficiência energética relatada foi de 52,3% e a exergética, de 25,7% - este estudo utilizou apenas óleo combustível como fonte de energia, o que pode explicar a diferença entre a eficiência exergética deste processo e os demais. Também, no estudo de [Renó et al. \(2013\)](#), é relatado que os valores totais de eficiência exergética na produção de cimento variaram entre 29,8 e 29,4% - com os combustíveis principais utilizados sendo uma mistura de partes quase iguais de coque, carvão e pneus de descarte. Estes valores mostram uma perda de quase metade de toda energia de entrada para a transformação da matéria prima em clínquer - e esta perda deve-se principalmente na conversão dos combustíveis em calor utilizado nos processos. Da mesma forma que a energia, mas com enfoque na degradação desta, a eficiência exergética evidencia um processo com alta geração de irreversibilidades. Esta perda, novamente, deve-se à conversão dos combustíveis em calor utilizado nos processos e é maior ou menor dependendo do tipo de combustível utilizado.

Desta forma, à luz da comparação termodinâmica entre a atual sub-planta e as encontradas na literatura, é possível concluir que os valores encontrados estão próximos dos retratados em outros estudos. É pertinente mencionar que as variações de valores finais de eficiência podem ser devido às diferenças encontradas entre os estudos: de combustíveis, de modelagem, de pressupostos (como temperatura de estado morto utilizadas, localização geográfica e temperatura utilizada em cada processo), de definições de fronteira do sistema (considerando um processo ou vários por volume de controle), de equipamentos utilizados na planta, de material a ser transformado (tipo de calcário por exemplo), de tipo de clínquer e de cimento almejados (com ou sem misturas adicionais de materiais).

5.1.2 Captura de CO₂

Por meio da simulação com as premissas de modelagem descritas no capítulo 4, foi possível assegurar a extração de 85% de CO₂ (em massa) ao final do processo de captura (quando comparado com a corrente de entrada).

A eficiência de 1ª lei obtida no presente estudo foi de 87,6%. De acordo com a literatura, o estudo de [Xie et al. \(2017\)](#) relata que na simulação do processo de captura de carbono por MEA a eficiência energética foi de 88,19%.

Quanto à exergia, o fator de comparação mais encontrado é o de exergia destruída por kg de CO₂. O valor desta métrica para o presente estudo foi de 2,5 MJ/kg CO₂ e, comparativamente, em plantas de captura de CO₂ por MEA encontrou-se valores que variaram entre 2,98 e 4,00 MJ/kg CO₂ (1,31 e 1,76 MJ/mol em CO₂) para captura de CO₂ proveniente de uma usina de carvão betuminoso em Ferrara et al. (2017) e 1,4 e 1,7 MJ/kg de CO₂ em Geuzebroek et al. (2004) para captura de CO₂ proveniente de uma usina de energia a carvão. O cálculo por via da Equação 69 com os dados da simulação forneceu um valor de eficiência exergética de 99%. Este valor, por ser maior que o da eficiência energética e próximo de 100% demonstra que o processo seria muito próximo a um ideal. Isto indica que o formato de cálculo utilizado possivelmente não é o mais acurado - mas outros que fossem viáveis com a base de resultados não foram encontrados. Assim, este é um ponto futuro de melhoria para o atual tópico.

Assim, os valores de eficiência obtidos pelo presente estudo estão próximos daqueles encontrados nos estudos similares mencionados, estando dentro da janela de 1,4 a 4,0 MJ/kg de CO₂ encontrada. Variações possivelmente podem se dever ao fato de as simulações serem feitas com parâmetros diversos diferentes do utilizados neste estudo como: premissas adotadas quanto ao modelo de simulação e corrente de entrada com mistura de elementos diferente da presente utilizada (uma vez que são provenientes de plantas de geração de energia e não de cimenteiras).

5.1.3 Eletrólise

A simulação da sub-planta de eletrólise levou em consideração o procedimento descrito por Ni, Leung e Leung (2008). Este modelo foi escolhido pois era um dos poucos que permitiu simulação com as ferramentas disponíveis para este estudo. Para uma variação de densidade de corrente entre 0 e 10000, como descrito pelos autores, foram encontrados valores de eficiência energética entre 55,4 e 61,6% e eficiência exergética entre 55,0 e 61,4%. Tais valores estão próximos com outra literatura que se utilizou de parâmetros semelhantes, e cujos resultados de eficiências (energética e exergética) ficaram ambas entre, aproximadamente, 50 e 70 % (Moradi Nafchi et al., 2019).

Os valores de eficiência energética e exergética são muito próximos uma vez que a forma de energia que alimenta o processo de eletrólise é a elétrica - a qual se degrada da mesma forma para as duas formas de cálculo.

5.1.4 Metanação

A sub-planta de metanação simulada pelo *Aspen Hysys* e *EES* obteve taxa de conversão de 45%, com a corrente final possuindo 95% de pureza de CH₄ e vestígios de outros elementos: 4% de H₂ e 1% de CO₂. Tal pureza foi obtida com apenas um processo TREMP, pois a corrente de entrada possuía CO₂ capturado do processo anterior.

A eficiência energética foi de 82,3 % e a exergética foi de 87,1 %. Para uma planta de eletrólise similar, o resultado de eficiência energética e exergética sob parâmetros similares de comparação foi de 72,4% e 72,3%, respectivamente (EVELOY, 2019).

Alguns outros estudos abordam o processo diferentemente pois suas correntes de entrada possui gases de exaustão sem tratamento prévio. Assim, para obter altas taxas (>90%) de pureza na saída de suas correntes, elas incluem mais reatores, o que faz o processo ser diferente do

utilizado no presente estudo. Assim, as opções de comparação com outros estudos foi limitada uma vez que a maioria destes possui suas correntes de entrada sem tratamento prévio, além de serem provenientes de processos industriais diferentes, com queima de diferentes tipos de combustíveis - acarretando em diferença de composição dos gases de entrada. Essas dissonâncias entre estudos resultam em variações de processo que impactam diretamente na montagem e eficiência do processo. Ainda, alguns estudos calcularam a eficiência da planta de metanação conjunta com outros processos, o que também inviabilizou sua comparação.

5.1.5 Diagramas termodinâmicos

Os valores de energia que entram e saem em cada processo através das sub-plantas estão representados no diagrama de Sankey na Figura 11.

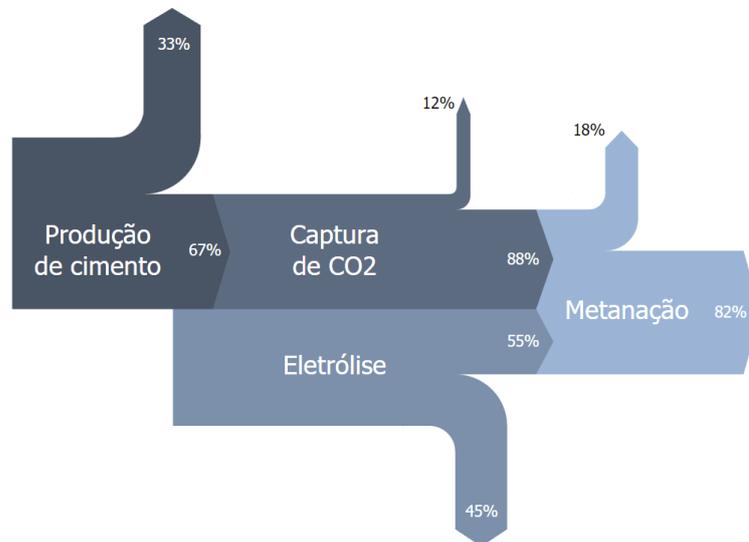


Figura 11: Diagrama de Sankey

Ainda, os valores relacionados à exergia entre as sub-plantas estão retratados no diagrama de Grassmann na Figura 12.

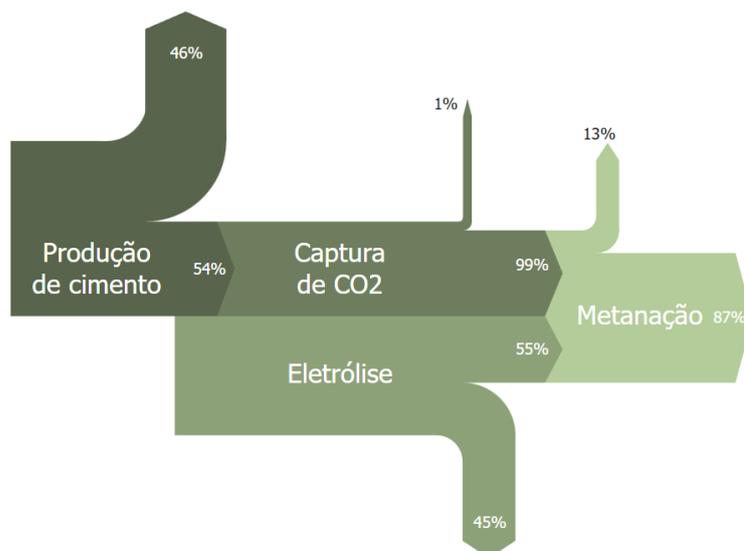


Figura 12: Diagrama de Grassmann

Nos gráficos das Figuras [11](#) e [12](#), estão resumidos os dados apresentados nas seções anteriores. Assim, é possível ter uma visão global de todo processo e notar os processos com mais perdas energéticas e exergéticas: primeiramente o de eletrólise, seguido do da produção de cimento. O primeiro possui muitas perdas relacionadas à natureza da transformação de energia elétrica para química (separação das moléculas de hidrogênio e oxigênio). As altas perdas no segundo ocorrem principalmente devido aos processos de calcinação e sinterização - que demandam muito calor, (e que não é totalmente convertido) para que as reações ocorram. O processo de captura de CO₂ e o de metanação possuem as menores taxas de perda uma vez que seus processos químicos são conhecidos da indústria, o que fez com que fossem melhorados no decorrer do tempo, fazendo sua efetividade nas transformações energéticas e físico-químicas ser alta.

Portanto, depreende-se da análise que o processo é factível do ponto de vista termodinâmico e as saídas de simulação do processo se mostraram semelhantes aos valores encontrados na literatura. Assim, este é um processo viável de ser reproduzido fisicamente, cujas perdas calculadas podem ser levadas em consideração quando comparadas a outras opções de *power-to-X* para *sector coupling*.

5.2 Análise de viabilidade de escala

Nas seções que seguem, realizou-se uma análise comparativa entre as dimensões da planta base deste estudo e outras operantes ao redor do mundo.

5.2.1 Captura de CO₂

Contrapondo os valores de captura totais deste estudo (42,60 kg/s CO₂) com as maiores plantas de captura de CO₂ com químicos baseados em amina, como Petra Nova (EUA) e Boundary Dam (Canadá), é possível notar que estas possuem capacidade de captura de carbono similares ao valor obtido neste estudo. A primeira possui capacidade de captura de 54,59 kg/s CO₂ (5.200

toneladas curtas de CO₂ por dia) (MIT, 2016; DOE; MANAGEMENT, 2017; NRG, 2018) e a segunda, de 33,59 kg/s (3.200 toneladas de CO₂ por dia) (SCHLISSEL, 2021). Ainda, o projeto europeu LEILAC2 (Alemanha) é acoplado a uma planta de produção de cimento e pretende retirar 3,17 kg/s de CO₂ (100.000 toneladas de CO₂ por ano) - o equivalente a 20% das emissões do processo, o que demonstra outra forma de realizar o processo (BEUMELBURG, 2021).

Assim, o processo é factível do ponto de vista operacional com o existente hoje, embora seja ainda apenas feito em escalas experimentais ou de operação restrita. Portanto, apesar de haver variações nos valores obtidos se comparados com os da literatura, a simulação deste estudo resultou em valores próximos aos observados em outros e, desta forma, a planta é possível de ser reproduzida.

5.2.2 Eletrólise

A quantidade máxima de H₂ produzido por uma unidade de produção (ou *stack*) obtida nas condições de uso dos autores foi de 0,052 mol/s (aproximadamente 0,000104 kg/s) de H₂ com consumo de energia elétrica relacionado de 21,23 kW e de 120,21 W de calor. Tendo em vista a quantidade de CO₂ capturada, foi possível estimar de maneira estequiométrica a quantidade de H₂ necessária de ser produzida para realizar o processo de metanação. A quantidade a ser produzida de hidrogênio seria de 3.935,2 mol/s ou 8 kg/s de H₂, com consumo de energia elétrica de 1,7 GW.

Comparativamente, verifica-se que comercialmente os equipamentos de eletrolise PEM entregam valores em torno de 0,09 kg/s, como o Silyzer 300 da Siemens, o qual em uma unidade fornece 340 kg H₂/h (ou 0,09 kg/s) (SIEMENS, 2018) e o HyLYZER® - 5000-30 da Hydrogenics, que fornece 5.000 Nm³/h (aproximadamente 47,95 mol/s, 95,90 g/s ou o equivalente: 0,096 kg/s) (THOMAS, 2019). Mundialmente, a maior planta em operação atualmente, situada em Bécancour - Canadá, tem sua produção de H₂ igual a 8,2 toneladas por dia (aproximadamente 0,094 kg/s) (Air Liquide, 2021).

Desta forma, a produção de H₂ é um limitante para a metanação, sendo a produção contínua um gargalo atualmente não viável de ser resolvido por ser além da capacidade de produção em quaisquer plantas semelhantes atuais. Também, o modelo escolhido para a simulação se provou restrito na produção de H₂ se comparado com os demais modelos presentes no mercado - tanto na sua eficiência quanto na quantidade de H₂ produzido. Por conseguinte, uma planta que contemple um eletrolisador mais atualizado, vai possuir uma eficiência melhor e mais próxima da realidade que a aparelhagem pode oferecer.

De forma a utilizar todo o CO₂ obtido do processo de cimento deste estudo, seria necessária uma sub-planta de eletrólise aproximadamente 80 vezes o tamanho da maior existente hoje - o que torna o processo inviável com as tecnologias encontradas hoje. Diante do exposto, um ajuste de escala da planta se faz necessário para ser plausível.

5.2.3 Metanação

Com relação à comparação com plantas de metanação existentes: a maior planta de produção hoje é a e-Audi na Alemanha, que produz o equivalente a 1.000 toneladas de metano por ano (aproximadamente 0,032 kg/s de CH₄) (van der Zwaan et al., 2022; AUDI, 2013; DUYAR;

(TREVILHO; FARRAUTO, 2015). A simulação realizada neste estudo, resultou no valor hipotético de 15,37 kg/s de CH₄, muito acima do existente hoje.

O fator limitante descrito na produção de H₂, atualmente também é encontrado para o processo de metanação. Para utilizar todo o CO₂ obtido do processo de cimento deste estudo, seria necessária uma sub-planta de metanação aproximadamente 50 vezes o tamanho da maior existente hoje, o que torna o processo inviável com as tecnologias de hoje. Assim, uma redução de escala da planta originalmente pensada se faz necessária.

5.2.4 Ajustes de escala

Uma vez que o gargalo do processo idealizado é a metanação, sua produção total compatibilizada para o máximo dos dias de hoje seria de 0,032 kg/s de CH₄. Com isso, os insumos necessários (ajustados de forma estequiométrica), seriam de aproximadamente 0,092 kg/s de CO₂ e 0,017 kg/s de H₂. Assim, para a produção de H₂, por aproximação estequiométrica dos cálculos utilizados neste estudo, seria necessário de energia elétrica o equivalente a 3,61 kW. Tais valores são factíveis de serem reproduzidos em plantas de eletrólise comercializadas na atualidade.

Por fim, vale a pena mencionar que nem todo CO₂ capturado seria utilizado nesse cenário de ajuste (apenas 0,2% de todo o CO₂ capturado). Alternativas como armazenagem ou outros processamentos podem ser vias para fornecer um destino para tal composto - e são sugeridas como estudo sequente.

5.3 Análise de viabilidade geográfica

De posse de bases de dados sobre localização da produção de energia eólica, produção de cimento, localização de gasodutos e localização de potenciais locais para armazenamento de gás natural, formulou-se os gráficos e figuras nas seções seguintes para que possa ser feita uma aproximação por inspeção visual das possíveis localizações onde a planta do presente estudo possa ser construída.

Ainda, vale a pena mencionar que o metano produzido necessita ser misturado com outros compostos a fim de cumprir as especificações necessárias de transporte nos gasodutos no Brasil (MME, 2021; CNI, 2019). Contudo, esta parcela de estudo não compõe o escopo desta pesquisa e o assunto permanece como proposta de estudos futuros.

5.3.1 Geração Eólica

A potência fiscalizada de geração eólica em 2022 por cidades está representada no mapa da Figura 13.



Figura 13: Produção de energia eólica. Dados de ANEEL (2022). Autoria própria (2022).

Um resumo da produção de energia eólica fornecida na Figura 13 é fornecido na Figura 14 por unidade da federação (ANEEL, 2022). O gráfico foi plotado em escala logarítmica para melhor visualização dos dados.



Figura 14: Geração de energia eólica. Dados de ANEEL (2022). Autoria própria (2022).

Por meio dos dados é possível dizer que a geração de energia eólica se concentra nos estados do Nordeste, em especial no Rio Grande do Norte (6,76 GW), Bahia (6,03 GW), Ceará (2,51 GW), Piauí (2,48 GW), Pernambuco (0,9 GW), Paraíba (0,63 GW), Maranhão (0,43 GW) e Sergipe (0,03 GW). Dela, se segue a geração no Sul do país, principalmente no Rio Grande do Sul (1,84 GW), Santa Catarina (0,25 GW) e Paraná (0,003 GW).

5.3.2 Cimenteiras

Quanto às cimenteiras, no mapa da Figura 15 são representadas as localidades com atividades relacionadas à produção de cimento (moagem e fábricas).



Figura 15: Produção de cimento tipo Portland. Dados de [Struffaldi et al. \(2020\)](#). Autoria própria (2022).

No ano de 2020, o estado que mais produziu cimento (tipo Portland) foi Minas Gerais, com 14.858 mil toneladas [Struffaldi et al. \(2020\)](#). Segue o estado do Paraná (6.869 mil toneladas), São Paulo (5.937 mil toneladas), Paraíba (3.356 mil toneladas), Distrito Federal (2.860 mil toneladas), Rio de Janeiro (2.628 mil toneladas), Ceará (2.487 mil toneladas), Sergipe (2.256 mil toneladas), e os demais [Struffaldi et al. \(2020\)](#). Um resumo em porcentagem da participação de cada estado na produção de cimento no ano de 2020 foi compilado na Figura [16](#).

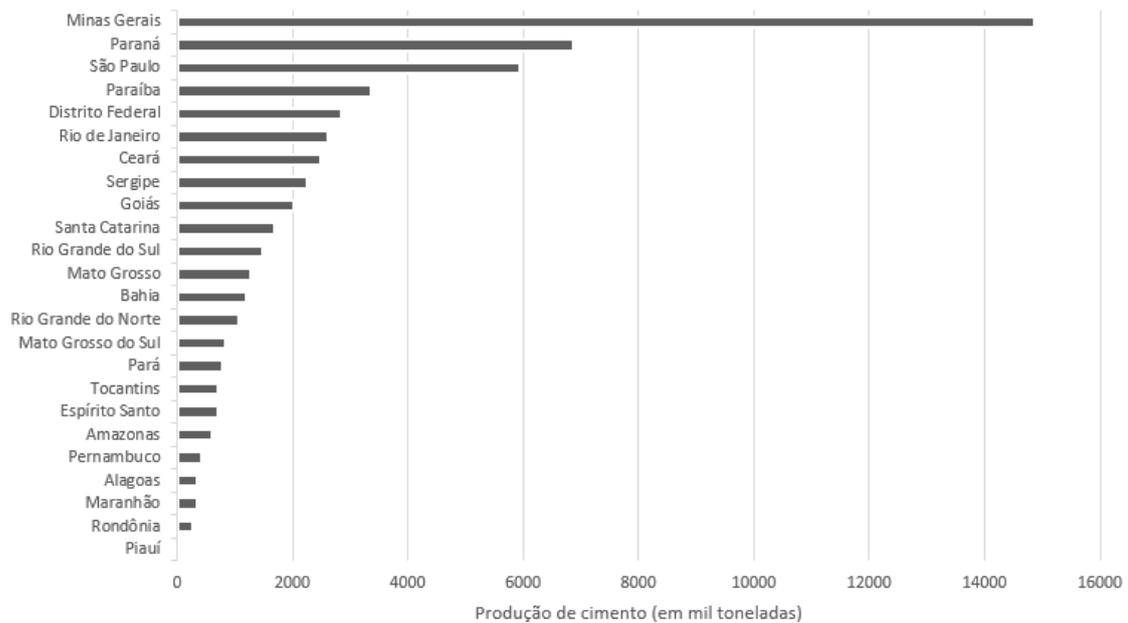


Figura 16: Produção de cimento em 2020 por estado (em mil toneladas). Dados de [Struffaldi et al. \(2020\)](#). Autoria própria (2022).

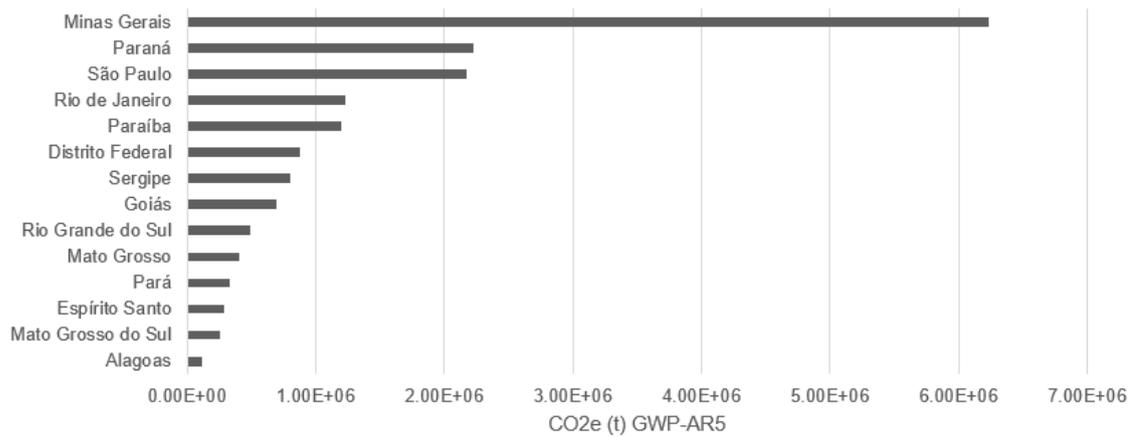


Figura 18: Resumo geração de CO₂ associado à produção de cimento em 2020, por estado. Dados de SEEG (2020). Autoria própria (2022).

Por meio dos dados e informações compilados nesta subseção, é possível dizer que os estados que os cinco primeiros estados que mais produzem cimento são também os que mais geram CO₂ devido à atividade associada. Também é possível notar que as cidades que contemplam atividade produtoras de cimento se localizam principalmente nas proximidades da região da costa brasileira.

5.3.3 Gasodutos

Um mapa representativo com os gasodutos hoje no Brasil foi ilustrado na Figura 19.



Figura 19: Gasodutos no Brasil. Dados de [Transpetro \(2019\)](#), [GasNet \(2020\)](#), [TBG \(2019\)](#), [EPE, MME e Energia \(2019\)](#), [EPE \(2018b\)](#). Autoria própria (2022).

Nota-se a partir do mapa da [19](#) que a maior parte da malha de gasodutos está localizada acompanhando a costa brasileira, entre o Rio Grande do Sul e o Ceará. Ela se junta aos gasodutos que vêm da Bolívia e atravessam os estados de Mato Grosso do Sul e São Paulo.

5.3.4 Estocagem Subterrânea de Gás Natural

Os locais mencionados pelos estudos de A e B como possíveis para armazenagem de gás natural são representados na Figura [20](#). Eles são campos depletados dentro da bacia Potiguar (entre os estados do Ceará e Rio Grande do Norte), bacia de Alagoas (no estado de Alagoas), bacia do Recôncavo (no estado da Bahia) e bacia do Espírito Santo (estado de Espírito Santo) ([EPE, 2018a](#)).



Figura 20: Possíveis locais para armazenagem subterrânea de gás natural. Dados de [EPE \(2018a\)](#). Autoria própria (2022).

Todos os locais mencionados e ilustrados na Figura [20](#) ficam em regiões litorâneas brasileiras e são atravessados por gasodutos de transporte.

5.4 Considerações finais

De posse das informações levantadas e baseando-se na ideia de *sector coupling*, é possível estimar tanto a viabilidade de cada sub-planta nos estados brasileiros, quanto estimar sua localização por meio do cruzamento de dados de produção de energia eólica, geração de CO₂ associada à indústria de cimento, estar ao redor da malha de gasodutos e ter proximidade com algum local de armazenamento de energia.

Para o presente estudo, as saídas da planta calculada são de 30,3 kg/s de clínquer. Considerando um turno da fábrica (8h), teria-se 209 mil toneladas/ano. Em dois turnos, somaria-se 418 mil toneladas/ano e, em três turnos, 627 mil toneladas/ano. Assim, dada a produção de cimento por estado em 2020 e considerando a premissa de que as toneladas de clínquer são aproximadamente as mesmas das de cimento e que as cimenteiras poderiam ser resumidas em uma por estado, a fábrica do presente estudo representaria bem a produção em quaisquer um dos primeiros 18 estados da Figura [16](#) - entre Minas Gerais e Espírito Santo na premissa de três turnos.

A produção de H₂ por meios semelhantes aos comercializados atualmente teria necessidade de 3,61 kW para sua produção. Este valor pode ser um excedente de produção de energia proveniente de fonte eólica encontrado em estados nordestinos e Rio Grande do Sul, como ilustrado na Figura [14](#).

Desta forma, é possível dizer que os locais potenciais para armazenagem subterrânea são

próximos aos gasodutos e também da produção de energia eólica: litoral nordestino dos estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Alagoas, Sergipe e Bahia.

Alternativamente, opções de *power-to-methane* sem a opção de armazenagem poderiam ser desenvolvidas no Rio Grande do Sul. A região possui produção de cimento, geração de energia eólica e também faz parte da rede de gasodutos.

Assim, os locais mais indicados onde pode ser planejada a implementação de cada sub-planta seriam:

- **Paraíba:** as cidades de Alhandra, Pitimbu, Caaporã e João Pessoa possuem produção de cimento (STRUFFALDI et al., 2020). Os municípios com produção de energia eólica são: São Mamede, Santa Luzia, São João do Sabugi e Mataraca (ANEEL, 2022). A rede de gasodutos passa por Santa Rita e Taipu (TRANSPETRO, 2019; GASNET, 2020; TBG, 2019; EPE; MME; ENERGIA, 2019; EPE, 2018b). As bacias Potiguar e de Alagoas localizam-se nos estados de Ceará, Rio Grande do Norte e de Alagoas, respectivamente. Elas são avaliadas como opções para estocagem subterrânea de gás natural e, por serem conectadas com o estado da Paraíba por meio de gasodutos, tornam atrativa a instalação da planta de *power-to-methane* deste estudo nos seus arredores (EPE, 2018a).
- **Sergipe:** as cidades de Laranjeiras e Pacatuba possuem fábrica de cimento (STRUFFALDI et al., 2020). O município que gera energia eólica é o de Barra dos Coqueiros (ANEEL, 2022). A rede de gasodutos passa por Itaporanga, Carmópolis, Atalaia, Riachuelo e Laranjeiras (TRANSPETRO, 2019; GASNET, 2020; TBG, 2019; EPE; MME; ENERGIA, 2019; EPE, 2018b). Ainda, bacia de Alagoas é uma das cotadas como possíveis para estocagem de gás natural e está localizada no estado de mesmo nome, adjacente ao estado da Paraíba e conectado por meio de gasodutos entre elas (EPE, 2018a).
- **Rio Grande do Sul:** em Nova Santa Rita, Esteio, Candiota e Pinheiro Machado encontram-se fábricas com produção de cimento (STRUFFALDI et al., 2020). Parques eólicos são encontrados em Santa Vitória do Palmar, Osório, Santana do Livramento, Palmares do Sul, Rio Grande, Chuí, Tramandaí, Viamão, Xangri-lá e Pelotas (ANEEL, 2022). A rede de gasodutos Bolívia-Brasil passa por São José dos Ausentes, Cambará do Sul, Jaquirana, São Francisco de Paula, Taquara, Igrejinha, Parobé, Nova Hartz, Araricá, Sapiranga, Novo Hamburgo, Gravataí, Cachoeirinha e Canoas (TRANSPETRO, 2019; GASNET, 2020; TBG, 2019; EPE; MME; ENERGIA, 2019; EPE, 2018b).

Portanto, a construção da planta de *power-to-methane* objeto deste estudo pode ser localizada nos arredores dos municípios mencionados como centros de cada parâmetro para um *sector coupling* integrado (produção de cimento, geração de energia eólica, rede de gasodutos e com ou sem locais para armazenagem de gás natural).

Capítulo 6

Conclusão

As mudanças climáticas têm feito diversas economias se atentarem às emissões geradas em cada um de seus territórios. Desta forma, a transição energética para gerações menos carbono-intensivas estão ocorrendo ao redor no mundo. Com a intenção de reverter parcela dessa tendência, a energia proveniente de fontes renováveis vem ganhando destaque e espaço dentro da matriz energética de vários países. Contudo, um fator comum à algumas destas fontes é que elas não possuem produção contínua, o que pode acarretar em desencontros entre oferta e demanda. Ainda, dentro do setor de indústrias, a produção de cimento é hoje uma das que mais geram gases de efeito estufa que, muitas vezes, não são endereçados para destinos adequados de captura e descarte. Tal segmento continua tendo um grande impacto negativo na contenção de emissões.

Com o intuito de assimilar a demanda de estabilização de fornecimento de energia com a necessidade de reduzir a emissão de poluentes na atmosfera, este estudo desenvolveu uma possibilidade de junção destes dois interesses. Baseando-se no conceito de integração setorial (*sector coupling*), foi possível notar a conexão entre a produção de energia fora de pico à captura de carbono da fábrica de cimento para produzir metano e a destinação deste combustível para uso ou conservação de acordo com o conceito de integração setorial. Desta forma, foi ideada uma planta composta pela geração de energia eólica, fábrica de cimento, captura de CO₂, eletrolizadores e metanadores.

Para o entendimento da viabilidade de tal planta, objetivou-se verificar a possibilidade de sua construção através da óptica da termodinâmica (conceituação técnica) e através da análise comercial e geográfica do que seria necessário para tal construção. A premissa inicial foi de que todo o CO₂ capturado na saída da geração de cimento seria utilizado como insumo para os demais processos e, assim, as entradas de demais produtos e energia seriam feitas para atender tal demanda.

Então, dividiu-se a planta almejada em sub-plantas que representam seus processos. Por meio das especificações encontradas na literatura, do equacionamento dos volumes de controle de acordo com as leis termodinâmicas e da utilização de softwares de simulação (*Aspen Hysys* e *EES*) realizou-se a análise termodinâmica. Ainda, por meio da comparação entre sub-plantas similares às delimitadas, foi possível dimensionar a grandeza de cada uma neste estudo. Por fim, da pesquisa e estudo das infraestruturas e indústrias do território brasileiro, delimitou-se localizações possíveis e mais interessantes para sua instalação.

A análise termodinâmica mostrou que o processo possui várias perdas associadas a cada um

dos processos, sendo o de produção de cimento e eletrólise os menos eficientes do ponto de vista de primeira e segunda lei, com eficiências energéticas de 67 e 55%, e eficiências exergéticas de 54 e 55%, respectivamente. Tais dados, contudo, devem ser utilizados em contexto de comparação com outras formas de geração e estocagem de energia para direcionar decisões - e que por ultrapassarem o escopo deste estudo, ficam como sugestão de trabalhos futuros. Sob outro ponto de vista, de posse dos dados da produção comercial de cada processo, verificou-se inviabilidades e gargalos dada a premissa inicial de utilizar todo o CO₂ capturado na produção de cimento. Ajustando a escala da planta para aquela compatível com produções existentes hoje, depreende-se que 0,2% do CO₂ capturado apenas pode ser usado (0,092 kg/s), para que 0,032 kg/s de CH₄ sejam produzidos. Neste processo, 3,61 kW seriam necessários para gerar 0,017 kg/s de H₂ utilizados.

Ademais, para as conduções ajustadas da planta estudada, verificou-se que os estados da Paraíba e Sergipe seriam os mais viáveis por possuírem proximidade de todos os parâmetros levantados como mais importantes ao *sector coupling* (geração de energia eólica, malha de gasodutos, armazenagem de gás natural e fábrica de cimento). O estado do Rio Grande do Sul foi também levantado como viável pois apenas não possui hoje proximidade a nenhum local provável de armazenamento, mas possuía os demais parâmetros.

Em resumo, foi possível comprovar através desta dissertação que um processo de *power-to-methane* é possível do ponto de vista termodinâmico e calculou suas eficiências para usos futuros. Ainda, foi atestado que nem todo CO₂ gerado por uma fábrica de cimento nas dimensões utilizadas pode ser utilizado para a produção de CH₄ equivalente. Também foi comprovado que uma planta deste tipo é possível de ser implantada em território brasileiro de acordo com os princípios da integração setorial (*sector coupling*).

Capítulo 7

Trabalhos Futuros

Alguns tópicos foram deixados como propostas de trabalho futuro e são mencionados abaixo: seja por restrições de escopo ou por assuntos que foram levantados no decorrer das análises do presente estudo.

O primeiro refere-se à destinação que pode ser dada ao CO₂ que não será utilizado para metanação - posterior averiguação pode ser dada às possibilidades de armazenagem subterrânea ou utilização em outros processos.

O segundo tópico tange a questão de pesquisa e análise para viabilidade de utilização do metano gerado (pelos meios deste estudo) no gás natural que é transportado na atual malha de dutos brasileira.

Como terceiro ponto, sugere-se a utilização dos dados encontrados no contexto de comparação com outras opções de geração e/ou estocagem de energia para classificar a viabilidade de implementação deste estudo.

Por fim, menciona-se o estudo para a proposta da localização da planta toda. Conforme outros parâmetros sejam inseridos na equação e os devidos pesos dados - como por exemplo a quantidade de água utilizada, a melhoria dos produtos para eletrólise e metanação, o aumento e maior conexão da malha de dutos de gases ou mesmo a inclusão de variável relacionada aos custos, dentre outros - uma proposta de localização da planta, de acordo com tais pontos, pode ser mais adequada.

Referências Bibliográficas

AARON, D.; TSOURIS, C. Separation of CO₂ from flue gas: A review. *Separation Science and Technology*, v. 40, n. 1-3, p. 321–348, 2005. ISSN 01496395. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 50.

ABDULKADIR, A. et al. Heat of absorption and specific heat of carbon dioxide in aqueous solutions of monoethanolamine,3-piperidinemethanol and their blends. *Energy Procedia*, Elsevier B.V., v. 63, p. 2070–2081, 2014. ISSN 18766102. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.223>>. Citado 4 vezes nas páginas 10, 42, 51 e 84.

Air Liquide. *Air Liquide inaugurates the world's largest low-carbon hydrogen membrane-based production unit in Canada*. 2021. Disponível em: <<https://www.airliquide.com/group/press-releases-news/2021-01-26/air-liquide-inaugurates-worlds-largest-low-carbon-hydrogen-membrane-based-production-unit-canada>>. Citado na página 59.

ALLAN, J. et al. Performance testing of thermal and photovoltaic thermal solar collectors. *Energy Science and Engineering*, v. 3, n. 4, p. 310–326, 2015. ISSN 20500505. Citado na página 22.

AMROLLAHI, Z.; ERTESVÅG, I. S.; BOLLAND, O. Thermodynamic Analysis on Post Combustion CO₂ Capture of Natural Gas Fired Power Plant. *Proceedings of the 2nd Annual Gas Processing Symposium*, n. 7491, p. 321–329, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 88.

ANEEL, A. N. d. E. E. *Atlas de energia elétrica do Brasil*. 3rd. ed. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica (Brasil). Atlas, 2008. 236 p. ISBN 978-85-87491-10-7. Citado na página 24.

ANEEL, A. N. d. E. E. 2012. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/cedoc/ren2012482.pdf>>. Citado na página 23.

ANEEL, S. S. d. I. d. G. d. A. *Sistema de Informações de Geração da ANEEL*. ANEEL, 2022. Disponível em: <<https://app.powerbi.com/view?r=eyJrljoiNjc4OGYyYjQtYWM2ZC00YjllLWJlYmEtYzdkNTQ1MTc1NjM2liwidCI6IjQwZDZmOWI4LW>>. Citado 5 vezes nas páginas 9, 23, 24, 61 e 67.

ANI, E. C.; AGACHI, P. Prediction of the behaviour of a hydrogen-oxygen PEM fuel cell based on a simplified model. *Revue Roumaine de Chimie*, v. 53, n. 5, p. 357–362, 2008. ISSN 00353930. Citado na página 30.

ANP AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, G. N. e. B. Segurança do suprimento de gás natural: A experiência internacional em diversificação de fornecedores, gás natural liquefeito e estocagem subterrânea. 2006. Citado na página 26.

AROONWILAS, A.; VEAWAB, A. Characterization and Comparison of the CO₂ Absorption Performance into Single and Blended Alkanolamines in a Packed Column. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 9, p. 2228–2237, 2004. ISSN 08885885. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 50.

Aspen Technology. *Aspen Plus Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by MEA using Aspen Plus*. 2013. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 51.

ATMACA, A.; YUMRUTAS, R. Analysis of the parameters affecting energy consumption of a rotary kiln in cement industry. *Applied Thermal Engineering*, v. 66, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 86 e 88.

AUDI, A. A. *Audi e-gas*. 2013. Disponível em: <https://www.audi-technology-portal.de/en/mobility-for-the-future/audi-future-lab-mobility_en/audi-future-energies_en/audi-e-gas_en>. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 60.

BAIER, J.; SCHNEIDER, G.; HEEL, A. A cost estimation for CO₂ reduction and reuse by methanation from cement industry sources in Switzerland. *Frontiers in Energy Research*, v. 6, n. FEB, p. 1–9, 2018. ISSN 2296598X. Citado na página 14.

BARBOSA, J. et al. When is the sun going to shine for the Brazilian energy sector? A story of how modelling affects solar electricity. *Renewable Energy*, v. 162, p. 1684–1702, 2020. ISSN 18790682. Citado na página 13.

BENTZ, D. P. et al. Thermal properties of high-volume fly ash mortars and concretes. *Journal of Building Physics*, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 86.

BEUMELBURG, C. *Next industrial scale-up of a CO₂ capture technology: LEILAC 2 pilot project will be located at HeidelbergCement's Hanover cement plant*. 2021. Disponível em: <<https://www.heidelbergcement.com/en/pr-01-02-2021#:~:text=With%20LEILAC%202%2C%20an%20installation,tonnes%20of%20CO2%20per%20year.>>> Citado na página 59.

BP, P. *BP Statistical Review of World Energy*. London, 2019. 61 p. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 22.

BREWER, J. *Como customizar o abnTeX2*. 2020. Disponível em: <<http://matse1.matse.illinois.edu/concrete/prin.html>>. Acesso em: 01 nov 2020. Citado na página 36.

BURHEIM, O. S. *Engineering Energy Storage*. [S.l.: s.n.], 2017. ISBN 9780128141007. Citado na página 26.

BUTTLER, A.; SPLIETHOFF, H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, n. September 2017, p. 2440–2454, 2018. ISSN 18790690. Citado 3 vezes nas páginas 28, 29 e 30.

CARMO, M. et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 12, p. 4901–4934, 2013. ISSN 03603199. Citado 4 vezes nas páginas 9, 28, 29 e 30.

CASTRO, C. O. D. South America's Natural Gas Infrastructures and Possibilities for Brazil. *Rio Pipeline 2019*, 2019. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/sala-de-imprensa/noticias/Documents/ESTANDE-NaturalGasInfrastructuresinBrazilandSouthAmerica.pdf>. Citado na página 25.

CHEN, H. et al. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science*, National Natural Science Foundation of China and Chinese Academy of Sciences, v. 19, n. 3, p. 291–312, 2009. ISSN 10020071. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>. Citado na página 27.

CIVAN, F. Natural Gas Transportation and Storage. *Encyclopedia of Energy*, v. 4, p. 273–282, 2004. Citado na página 26.

CNI, C. N. D. I. Especificação do gás natural: Oportunidades e experiência internacional. 2019. Disponível em: https://static.portaldaindustria.com.br/media/filer_public/ee/78/ee78f794-84fc-4b8b-8aec-5ce5be3c74f0/estudo_especificacao_do_gas_natural_new.pdf. Citado na página 60.

COMMISSION, E. *Hydrogen Energy and Fuel Cells – A vision of our future*. [S.l.]: Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2004. ISBN 92-894-5589-6. Citado na página 30.

DA ROSA. Citado na página 23.

DALE, N. V.; MANN, M. D.; SALEHFAR, H. Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6 kW proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics. *Journal of Power Sources*, v. 185, n. 2, p. 1348–1353, 2008. ISSN 03787753. Citado na página 32.

DINCER, I. Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 2, p. 1954–1971, 2012. ISSN 0360-3199. 10th International Conference on Clean Energy 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911019823>. Citado na página 24.

DOE, U. D. o. E. O. o. F. E.; MANAGEMENT, C. *Petra Nova - W.A. Parish Project*. 2017. Disponível em: <https://www.energy.gov/fecm/petra-nova-wa-parish-project>. Citado na página 59.

DUYAR, M. S.; TREVIÑO, M. A. A.; FARRAUTO, R. J. Dual function materials for CO₂ capture and conversion using renewable H₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 168-169, p. 370–376, 2015. ISSN 0926-3373. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314007991>. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 60.

DW, D. W. *Solar technology heralds greener future in Chile*. Deutsche Welle, 2021. Disponível em: <https://www.dw.com/en/solar-technology-heralds-greener-future-in-chile/a-59683214>. Citado na página 23.

EASY LEARNING TOOLS. *Simulador de Emissao de CO₂*. 2020. Disponível em: <http://www.learningtools.com.br/agro101/simuladorco2.aspx>. Acesso em: 01 nov 2020. Citado na página 36.

EIA, U. E. I. A. *Natural gas explained: Use of natural gas*. U.S. Energy Information Administration, 2022. Disponível em: <shorturl.at/beRW7>. Citado na página 25.

EIA, U. E. I. A. *What is energy?: Sources of energy*. U.S. Energy Information Administration, 2022. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/what-is-energy/sources-of-energy.php>. Citado na página 22.

ENDESA, E. E. S. 2021. Disponível em: <https://bit.ly/3w2HdtS>. Citado na página 23.

ENERGY, U. D. o. E. Office of E. E. . R. *Hydrogen Delivery: Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office*. 2018. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-delivery>. Citado na página 25.

ENGIE, G. E. *Pecém terá planta de hidrogênio verde de US\$ 5,4 bilhões*. 2021. Disponível em: <https://www.alemdaenergia.engie.com.br/pecem-tera-planta-de-hidrogenio-verde-de-us-54-bilhoes/>. Citado na página 27.

ENTSOG; GIE; Hydrogen Europe. *How To Transport and Store Hydrogen – Facts and Figures*. p. 16, 2021. Disponível em: <shorturl.at/binSW>. Citado na página 25.

EPE; MME, E. d. P. E.; ENERGIA, M. de Minas e. *Plano Indicativo de Gasodutos de Transporte - PIG*. p. 13, 2019. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/plano-indicativo-de-gasodutos-de-transporte-pig>. Citado 3 vezes nas páginas 9, 65 e 67.

EPE, E. d. P. E. *The ten-year expansion plan 2027*. p. 1–30, 2017. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-en/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-195/PDE2027ExecutiveSummary.pdf>. Citado na página 25.

EPE, E. d. P. E. *Estocagem subterrânea de gas natural: Aspectos gerais, regulatorios, estimativa de custos e simulacao*. 2018. Disponível em: <shorturl.at/dfgwL>. Citado 5 vezes nas páginas 9, 26, 65, 66 e 67.

EPE, E. d. P. E. *Gás Natural*. 2018. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-332/topico-430/07%20G%C3%A1s%20Natural_Texto.pdf. Citado 3 vezes nas páginas 9, 65 e 67.

EPE, E. d. P. E. *Nota técnica epe/dea/sma 012/2022: Emissão de gases de efeito estufa em reservatórios hidrelétricos*. 2018. Disponível em: <https://bit.ly/3wr8dUb>. Citado na página 23.

EPE, E. d. P. E. *Potencial dos Recursos Energéticos no Horizonte 2050. Nota Técnica PR 04/18. Setembro 2018*, p. 186, 2018. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227/topico-416/NT04PR{_}RecursosEnergeticos2050.> Citado na página 23.

EPE, E. d. P. E. *BEN Interativo - Balanço Energetico Nacional Interativo*. 2020. Disponível em: <http://shinyepe.brazilsouth.cloudapp.azure.com:3838/ben/>. Citado na página 25.

EPE, E. d. P. E. *Technical note - baseline to support the brazilian hydrogen strategy*. 2021. Citado na página 24.

EPE, E. d. P. E. *Ben: Relatório síntese 2022 - ano base 2021*. 2022. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.

ERBACH, G. Energy storage and sector coupling: Towards an integrated, decarbonised energy system. 2019. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.

EVELOY, V. Hybridization of solid oxide electrolysis-based power-to-methane with oxyfuel combustion and carbon dioxide utilization for energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 108, p. 550–571, 2019. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032119301200>>. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 56.

FALCÃO, D. S.; PINTO, A. M. A review on PEM electrolyzer modelling: Guidelines for beginners. *Journal of Cleaner Production*, v. 261, 2020. ISSN 09596526. Citado na página 31.

FARAG, L. M. Energy and Exergy Analyses of Egyptian Cement Kiln Plant With Complete Kiln Gas Diversion through by Pass. *International Journal of Advances in Applied Sciences*, v. 1, n. 2252-8814, 2012. Citado na página 55.

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*, Elsevier B.V., v. 41, n. 1, p. 113–122, 2011. ISSN 00088846. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 38.

FERRARA, G. et al. Exergetic and exergoeconomic analysis of post-combustion co2 capture using me-a-solvent chemical absorption. *Energy*, v. 130, p. 113–128, 2017. ISSN 0360-5442. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054421730662X>>. Citado na página 56.

FREDRIKSEN, S. B.; JENS, K. J. Oxidative degradation of aqueous amine solutions of MEA, AMP, MDEA, Pz: A review. *Energy Procedia*, Elsevier B.V., v. 37, n. 1876, p. 1770–1777, 2013. ISSN 18766102. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.053>>. Citado na página 40.

G1, G. G. *Pioneira no Brasil, usina termossolar entra em operação no Oeste Paulista*. G1, 2022. Disponível em: <<https://g1.globo.com/sp/presidente-prudente-regiao/noticia/2022/03/21/pioneira-no-brasil-usina-termossolar-entra-em-operacao-no-oeste-paulista.ghtml>>. Citado na página 23.

GASNET, G. o. s. d. g. n. *Gasodutos Em Operação: Mapa*. 2020. Disponível em: <<https://www.gasnet.com.br/Pages/GasodutosEmOperacao>>. Citado 3 vezes nas páginas 9, 65 e 67.

GEUZEBROEK, F. et al. Exergy analysis of alkanolamine-based co2 removal unit with aspenplus. *Energy*, v. 29, n. 9, p. 1241–1248, 2004. ISSN 0360-5442. 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544204001665>>. Citado na página 56.

GHAIB, K.; BEN-FARES, F. Z. Power-to-Methane: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, n. August 2017, p. 433–446, 2018. ISSN 18790690. Citado 3 vezes nas páginas 42, 43 e 44.

GHG, I. Iea greenhouse gas r&d programme - co2 capture in the cement industry. n. July, p. 221, 2008. Citado 12 vezes nas páginas 9, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 45, 48, 49, 50 e 51.

GHG Protocol. Global Warming Potential Values. *Greenhouse Gas Protocol*, v. 2014, n. 1995, p. 1–4, 2016. Disponível em: <https://www.ghgprotocol.org/sites/default/files/ghgp/Global-Warming-Potential-Values%20%28Feb%2016%202016%29_1.pdf>. Citado na página 63.

GIZ, D. G. f. I. Z. G. Mapeamento do Setor de Hidrogênio Brasileiro, Panorama Atual e Potenciais para o Hidrogênio Verde. 2021. Disponível em: <https://www.energypartnership.com.br/fileadmin/user_upload/brazil/media_elements/Mapeamento_H2_-_Diagramado_-_V2h.pdf>. Citado na página 25.

GÖTZ, M. et al. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, v. 85, p. 1371–1390, 2016. ISSN 18790682. Citado 3 vezes nas páginas 42, 43 e 44.

GRIGORIEV, S. A. et al. High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 3, p. 2721–2728, 2011. ISSN 03603199. Citado na página 30.

GRUBB, W. T. Batteries with Solid Ion Exchange Electrolytes .1. Secondary Cells Employing Metal Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 106, n. 4, p. 275–278, 1959. ISSN 00134651. Citado na página 29.

GRUBB, W. T. Ionic migration in ion-exchange membranes. *Journal of Physical Chemistry*, v. 63, n. 1, p. 55–58, 1959. ISSN 00223654. Citado na página 29.

GUINÉE, J. B. et al. Life cycle assessment: Past, present, and future. *Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 1, p. 90–96, 2011. ISSN 0013936X. Citado na página 41.

HUB, T. R. E. H. U. T. R. E. *Photovoltaic vs Solar Thermal*. The Renewable Energy Hub UK, 2020. Disponível em: <<https://www.renewableenergyhub.co.uk/main/solar-panels/photovoltaic-vs-solar-thermal/>>. Citado na página 22.

IBERDROLA, I. S. *Green hydrogen: an alternative that reduces emissions and cares for our planet*. 2019. Disponível em: <<https://www.iberdrola.com/sustainability/green-hydrogen>>. Citado na página 24.

IEA, I. E. A. The future of hydrogen: Seizing today’s opportunities. *IEA Publications*, p. 203, 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>>. Citado 3 vezes nas páginas 24, 25 e 26.

IEA, I. E. A. *IEA Data and Statistics*. 2019. Disponível em: <shorturl.at/vwY25>. Citado na página 25.

IEA, I. E. A. *IEA Sankey - consumption by sector*. 2019. Disponível em: <shorturl.at/dGJKN>. Citado na página 25.

IEA, I. E. A. *International Energy Agency (IEA) Publications International.*, p. 167, 2021. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23 e 24.

IEA, I. E. A. 2021. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/wind-power>>. Citado na página 23.

- IEA, I. E. A. 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/hydropower>. Citado na página 24.
- IEA, I. E. A. *Cement*. 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/cement>. Citado na página 34.
- IEA, I. E. A. Global Hydrogen Review 2021. *Global Hydrogen Review 2021*, 2021. Citado na página 24.
- International Energy Agency, I. *Global Energy Review 2019*. Paris: [s.n.], 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2019>. Citado na página 13.
- IRENA, I. R. E. A. *Electricity Generation Trends*. International Renewable Energy Agency, 2020. Disponível em: <https://public.tableau.com/app/profile/irena.resource/viz/shared/TZWM5HDDM>. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23 e 24.
- IRENA, I. R. E. A. *Sector Coupling in Facilitating Integration of Variable Renewable Energy in Cities*. [s.n.], 2021. 80 p. ISBN 9789292603342. Disponível em: <https://www.irena.org/publications/2021/Oct/Sector-Coupling-in-Cities>. Citado na página 24.
- JAEGER-WALDAU, A. Snapshot of photovoltaics ? february 2020. *ENERGIES*, MDPI, BASEL (SWITZERLAND), v. 13, n. 4, p. 930, 2020. ISSN 1996-1073 (online). Disponível em: <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC119943>. Citado na página 23.
- JASSIM, M. S.; ROCHELLE, G. T. Innovative absorber/stripper configurations for CO₂ capture by aqueous monoethanolamine. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 8, p. 2465–2472, 2006. ISSN 08885885. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 41.
- JASSIM, M. S.; ROCHELLE, G. T. Innovative absorber/stripper configurations for CO₂ capture by aqueous monoethanolamine. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 8, p. 2465–2472, 2006. ISSN 08885885. Citado na página 40.
- KANORIA, Y. et al. Distributed storage for intermittent energy sources: Control design and performance limits. *2011 49th Annual Allerton Conference on Communication, Control, and Computing, Allerton 2011*, IEEE, p. 1310–1317, 2011. Citado na página 13.
- KANTHARAJ, B.; GARVEY, S.; PIMM, A. Compressed air energy storage with liquid air capacity extension. *Applied Energy*, Elsevier Ltd, v. 157, p. 152–164, 2015. ISSN 03062619. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.076>. Citado na página 27.
- KEMENES, A.; FORSBERG, B. R.; MELACK, J. M. Methane release below a tropical hydroelectric dam. *Geophysical Research Letters*, v. 34, n. 12, p. 1–5, 2007. ISSN 00948276. Citado na página 23.
- KHANJARI, A.; MAHMOODI, E.; AHMADI, M. H. Energy and exergy analyzing of a wind turbine in free stream and wind tunnel in CFD domain based on actuator disc technique. *Renewable Energy*, Elsevier Ltd, v. 160, p. 231–249, 2020. ISSN 18790682. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.183>. Citado na página 46.
- KHANJARI, A.; SARRESHTEHDARI, A.; MAHMOODI, E. Modeling of Energy and Exergy Efficiencies of a Wind Turbine Based on the Blade Element Momentum Theory under Different Roughness Intensities. *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*, v. 139, n. 2, p. 1–8, 2017. ISSN 15288994. Citado na página 46.

- KOCER, A. A.; YUKSEL, Y. E.; OZTURK, M. Thermodynamic and Environmental Assessment of a Wind Turbine System. p. 219–228, 2014. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/153449114.pdf>. Citado na página 46.
- KOJ, J. C.; WULF, C.; ZAPP, P. Environmental impacts of power-to-x systems - a review of technological and methodological choices in life cycle assessments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 112, p. 865–879, 2019. ISSN 1364-0321. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032119304228>. Citado na página 27.
- KORONEOS, C.; ROUMBAS, G.; MOUSSIOPOULOS, N. Exergy analysis of cement production. *International Journal of Exergy*, v. 2, n. 1, p. 55–68, 2005. ISSN 17428300. Citado na página 37.
- KORONEOS, C.; ROUMBAS, G.; MOUSSIOPOULOS, N. Exergy analysis of cement production. *International Journal of Exergy*, v. 2, n. 1, p. 55–68, 2005. ISSN 17428300. Citado na página 55.
- KOTAS, T. J. *The exergy method of thermal plant analysis*. [S.l.]: Elsevier, 2013. Citado na página 17.
- LEHNER, M.; TICHLER, R.; KOPPE, M. *Power-to-Gas : Technology and Business Models*. [S.l.]: Springer, 2014. ISBN 9783319039947. Citado 4 vezes nas páginas 42, 43, 44 e 51.
- LEUNG, D. Y.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 39, p. 426–443, 2014. ISSN 13640321. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 40.
- LIN, B.; ANKRAH, I.; MANU, S. A. Brazilian energy efficiency and energy substitution: A road to cleaner national energy system. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier Ltd, v. 162, p. 1275–1284, 2017. ISSN 09596526. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.011>. Citado na página 13.
- MADEDDU, C.; ERRICO, M.; BARATTI, R. Rigorous modeling of a CO₂-MEA stripping system. *Chemical Engineering Transactions*, v. 57, n. May, p. 451–456, 2017. ISSN 22839216. Citado na página 41.
- MADY, C. E. K.; PINTO, C. R.; PEREIRA, M. T. R. M. Application of the second law of thermodynamics in brazilian residential appliances towards a rational use of energy. *Entropy*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 22, n. 6, p. 616, 2020. Citado na página 14.
- MILLET, P. et al. GenHyPEM: A research program on PEM water electrolysis supported by the European Commission. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, v. 34, n. 11, p. 4974–4982, 2009. ISSN 03603199. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.114>. Citado na página 30.
- MILLET, P. et al. Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 6, p. 4134–4142, 2011. ISSN 03603199. Citado na página 30.

MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. *Concrete*. Prentice Hall, 2003. (Prentice-Hall civil engineering and engineering mechanics series). ISBN 9780130646323. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=euMXnwEACAAJ>>. Citado na página 37.

MIT, M. I. o. T. *Petra Nova W.A. Parish Fact Sheet: Carbon Dioxide Capture and Storage Project*. 2016. Disponível em: <https://sequestration.mit.edu/tools/projects/wa_parish.html#:~:text=The%20technology%20uses%20a%20proprietary,consuming%20CO2%20absorption%20and%20desorption.> Citado na página 59.

MME, M. d. M. e. E. *Processamento de Gás Natural*. 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/processamento-de-gas-natural>>. Citado na página 60.

Moradi Nafchi, F. et al. A parametric study of polymer membrane electrolyser performance, energy and exergy analyses. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 34, p. 18662–18670, 2019. ISSN 0360-3199. Selected Papers from the 3rd International Hydrogen Technologies Congress. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918336632>>. Citado na página 56.

MUJUMDAR, K. S.; RANADE, V. V. Simulation of rotary cement kilns using a one-dimensional model. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 84, n. 3 A, p. 165–177, 2006. ISSN 02638762. Citado na página 37.

NAKASHIMA, R.; FLÓREZ-ORREGO, D.; OLIVEIRA, S. Integrated anaerobic digestion and gasification processes for upgrade of ethanol biorefinery residues. *Journal of Power Technologies*, v. 99, n. 2, p. 104–114–114, 2019. ISSN 2083-4195. Citado na página 52.

NAKASHIMA, R. N. et al. Sugarcane bagasse and vinasse conversion to electricity and biofuels: An exergoeconomic and environmental assessment. *International Journal of Exergy*, v. 33, n. 1, p. 44–75, 2020. ISSN 17428300. Citado na página 52.

NEVERS, N. D.; SEADER, J. Lost work: A measure of thermodynamic efficiency. *Energy*, Elsevier, v. 5, n. 8-9, p. 757–769, 1980. Citado na página 17.

NI, M.; LEUNG, M. K.; LEUNG, D. Y. Energy and exergy analysis of hydrogen production by a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer plant. *Energy Conversion and Management*, v. 49, n. 10, p. 2748–2756, 2008. ISSN 01968904. Citado 5 vezes nas páginas 10, 33, 46, 47 e 56.

NRG, N. E. I. *Petra Nova: Carbon capture and the future of coal power*. 2018. Disponível em: <<https://www.nrg.com/case-studies/petra-nova.html>>. Citado na página 59.

OLIVEIRA-JUNIOR, S. *Exergy: production, cost and renewability*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 17.

PERRY, R. H. *Chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill Education; 8th edition (November 13, 2007), p. 2704 pages, 1954. Citado na página 86.

RENÓ, M. L. G. Uso de Técnicas de Otimização Robusta Multi-Objetivos na Produção de Cimento. *Universidade federal de ilajubá*, p. 123, 2007. Citado na página 38.

RENÓ, M. L. G. et al. Exergy analyses in cement production applying waste fuel and mineralizer. *Energy Conversion and Management*, v. 75, p. 98–104, 2013. ISSN 01968904. Citado 5 vezes nas páginas [9](#), [10](#), [34](#), [36](#) e [55](#).

RITCHIE, M. R. H.; ROSADO, P. Co and greenhouse gas emissions. *Our World in Data*, 2020. Disponível em: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>. Citado 3 vezes nas páginas [14](#), [33](#) e [34](#).

ROBIE, R. A.; RUSSELL-ROBINSON, S.; HEMINGWAY, B. S. Heat capacities and entropies from 8 to 1000 K of langbeinite (K₂Mg₂(SO₄)₃), anhydrite (CaSO₄) and of gypsum (CaSO₄·2H₂O). *Thermochimica Acta*, v. 139, n. C, p. 67–81, 1989. ISSN 00406031. Citado 2 vezes nas páginas [38](#) e [86](#).

ROCHELLE, G. T. Thermal degradation of amines for CO₂ capture. *Current Opinion in Chemical Engineering*, Elsevier Ltd, v. 1, n. 2, p. 183–190, 2012. ISSN 22113398. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2012.02.004>. Citado na página [40](#).

RODRIGUES, D. C. et al. Modelagem matemática de um forno rotativo empregado na produção de clínquer. *Cerâmica*, v. 59, n. 350, p. 302–309, 2013. ISSN 03666913. Citado 4 vezes nas páginas [10](#), [37](#), [38](#) e [46](#).

RÖNSCH, S. et al. Review on methanation - From fundamentals to current projects. *Fuel*, Elsevier Ltd, v. 166, p. 276–296, 2016. ISSN 00162361. Citado na página [42](#).

RUSSELL, J. H.; NUTTALL, L. J.; FICKETT, A. P. Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr*, v. 18, p. 24–40, 1973. Citado na página [29](#).

SCHLISSEL, D. Boundary Dam 3 Coal Plant Achieves Goal of Capturing 4 Million Metric Tons of CO₂ but Reaches the Goal Two Years Late. *Lakewood, Ohio: Institute for Energy Economics and Financial Analysis*, n. April, p. 2–6, 2021. Disponível em: https://ieefa.org/wp-content/uploads/2021/04/Boundary-Dam-3-Coal-Plant-Achieves-CO2-Capture-Goal-Two-Years-Late_April-2021.pdf. Citado na página [59](#).

SEEG, S. d. E. d. E. e. R. d. G. d. E. E. *Emissões Totais*. 2020. Disponível em: <http://seeg.eco.br>. Citado 4 vezes nas páginas [9](#), [34](#), [63](#) e [64](#).

SEEG, S. d. E. d. E. e. R. d. G. d. E. E. Análise das emissões brasileiras de e suas implicações para as metas climáticas do Brasil 1970 – 2020 gases de efeito estufa. v. 14, n. 5, p. 630–645, 2021. Disponível em: https://seeg-br.s3.amazonaws.com/DocumentosAnaliticos/SEEG{_}9/OC{_}03{_}relatorio{_}20. Citado na página [34](#).

SIEMENS. Silyzer 300. 2018. Disponível em: <https://assets.new.siemens.com/siemens/assets/public/1524040818.abae9c1e48d6d239c06d88e565a25040ed2078dc.ct-ree-18-047-db-silyzer-300-db-de-en-rz.pdf>. Citado na página [59](#).

SIFAT, N. S.; HASELI, Y. A critical review of co₂ capture technologies and prospects for clean power generation. *Energies*, v. 12, n. 21, 2019. ISSN 1996-1073. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/21/4143>. Citado na página [39](#).

SILVA, J. O. da. *Perfil do Calcário*. [S.l.], 2009. 56 p. Citado 2 vezes nas páginas [36](#) e [39](#).

SINIGAGLIA, T. et al. Current scenario and outlook for biogas and natural gas businesses in the mobility sector in Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 24, p. 12074–12095, 2022. ISSN 0360-3199. International Conference on Energy, Environment and Storage of Energy, 15. International Combustion Symposium. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319922004797>. Citado na página 25.

SMITH, J. M.; Van Ness, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 86.

STORAGE, E. E. IEC white paper. *Geneve, dec*, v. 1, n. 3, p. 6–8, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 27.

STRUFFALDI, M. et al. Sindicato Nacional Da Indústria Do Cimento - Relatório Anual 2020. p. 52, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 9, 62 e 67.

SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEWARD, F. R. Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes. Hemisphere Publishing, New York, NY, 1987. Citado 9 vezes nas páginas 17, 20, 21, 34, 38, 39, 46, 49 e 88.

TAYLOR, M.; TAM, C.; GIELEN, D. Energy Efficiency and CO₂ Emissions from the Global Cement Industry Energy Efficiency and CO₂ Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement. n. January, p. 4–5, 2006. Citado na página 14.

TBG, T. B. G. B.-B. S. *Traçado do Gasoduto*. 2019. Disponível em: <https://www.tbg.com.br/tra%C3%A7ado-do-gasoduto>. Citado 3 vezes nas páginas 9, 65 e 67.

THEMA, M.; BAUER, F.; STERNER, M. Power-to-gas: Electrolysis and methanation status review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 112, p. 775–787, 2019. ISSN 1364-0321. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211930423X>. Citado na página 27.

THOMAS, D. Large scale pem electrolysis : technology status and upscaling strategies. 2019. Disponível em: <http://hybalance.eu/wp-content/uploads/2019/10/Large-scale-PEM-electrolysis.pdf>. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 59.

TOPSOE, H. From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP. *Technical Report, Halder Topsøe*, p. 8, 2009. Citado na página 52.

TRANSPETRO, P. Mapa de localização dos terminais e dutos. 2019. Disponível em: <https://transpetro.com.br/transpetro-institucional/nossas-atividades/dutos-e-terminais.htm>. Citado 3 vezes nas páginas 9, 65 e 67.

UN, U. N. *What is renewable energy?* United Nations, 2022. Disponível em: https://www.un.org/en/climatechange/what-is-renewable-energy?gclid=Cj0KCQjwzqSWBhDPARIsAK38LY-qSQTPVUQxCygy7LNNHRltAc5Y0liQUhDhoEgA-HXDig_G7j8A4DYaAkaHEALw_wcB. Citado na página 22.

van der Zwaan, B. et al. Renewable natural gas as climate-neutral energy carrier? *Fuel*, v. 311, p. 122547, 2022. ISSN 0016-2361. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236121024169>. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 60.

VIEGAS, P. R. A. Perspectivas do “hidrogênio verde” no Brasil em 2021. *Boletim Legislativo - Núcleo de Estudos e Pesquisas da Consultoria Legislativa*, p. 1–15, 2021. Citado na página [25](#).

VIZCAÍNO-ANDRÉS, L. M. et al. Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement. *Materiales de Construcción*, v. 65, n. 317, p. e045, 2015. ISSN 19883226. Citado na página [37](#).

WEILAND, R. H.; DINGMAN, J. C.; CRONIN, D. B. Heat capacity of aqueous monoethanolamine, diethanolamine, N-methyldiethanolamine, and N-methyldiethanolamine-based blends with carbon dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 42, n. 5, p. 1004–1006, 1997. ISSN 00219568. Citado 4 vezes nas páginas [10](#), [42](#), [51](#) e [84](#).

XIE, N. et al. Energy consumption and exergy analysis of MEA-based and hydrate-based CO₂ separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 51, p. 15094–15101, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03729>. Citado na página [55](#).

YANG, Y. et al. MEA-based CO₂ Capture Technology and its Application in Power Plants. In: NATHWANI, J.; NG, A. (Ed.). *Paths to Sustainable Energy*. Rijeka: IntechOpen, 2010. v. 524, cap. 24, p. 141–157. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/13578>. Citado na página [41](#).

ZOULIAS, E.; VARKARAKI, E. A review on water electrolysis. *Tcjst*, v. 4, n. 2, p. 41–71, 2004. Disponível em: <http://large.stanford.edu/courses/2012/ph240/journal/docs/zoulias.pdf>. Citado 3 vezes nas páginas [28](#), [29](#) e [30](#).

ŞAHİN, A. D.; DINCER, I.; ROSEN, M. A. Thermodynamic analysis of wind energy. *International Journal of Energy Research*, v. 30, n. 8, p. 553–566, 2006. ISSN 0363907X. Citado na página [46](#).

Apêndice A

Composição Coque e Carvão

A composição de entrada dos combustíveis na câmara de secagem destes é descrita na Tabela 7.

Tabela 7: Composição dos combustíveis antes da secagem

Elemento	% em massa	
	Coque	Carvão
C	85,497	64,597
H ₂	3,611	4,384
O ₂	1,659	7,047
N ₂	1,464	1,409
S	5,368	0,861
Cinzas	0,400	12,200
H ₂ O	2,000	9,500

A composição de saída dos combustíveis da secagem é descrita na Tabela 8.

Tabela 8: Composição dos combustíveis depois da secagem

Elemento	% em massa	
	Coque	Carvão
C	85,965	70,443
H ₂	3,509	4,926
O ₂	1,754	7,882
N ₂	1,754	1,478
S	5,263	0,985
Cinzas	0,877	13,300
H ₂ O	0,877	0,985

Apêndice B

Estimativa do Calor Específico da Monoetanolamina

O valor do calor específico em função da temperatura da monoetanolamina (MEA) foi estimado segundo os estudo de [Weiland, Dingman e Cronin \(1997\)](#) e [Abdulkadir et al. \(2014\)](#).

Foi feita uma regressão polinomial quadrática nos dados dos estudos citados como segue na Tabela 9.

Tabela 9: Dados de temperatura e calor específico apreendidos ([WEILAND; DINGMAN; CRO-NIN, 1997](#); [ABDULKADIR et al., 2014](#))

T (K)	c_p (kJ/kmol.K)
303,15	3,92
308,15	3,93
313,15	3,94
318,15	3,94
323,15	3,95
333,15	3,97
338,15	3,99
343,15	4,01
348,15	4,02
353,15	4,04

Foi possível então obter os valores dos coeficientes para a função quadrática de c_p como sendo:

$$c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (75)$$

no qual:

Tabela 10: Coeficientes da função entre c_p e T

Coeficiente.	Valor	\pm Erro
a	6,53269230213901	0,629092460196936
b	-0,0180103743315506	0,00384169691715253
c	0,000031016042780748	0,000005852413565102

O valor do coeficiente estatístico R^2 para esta aproximação foi de 0,9929, sendo o valor 1 para uma aproximação adequada e o valor 0 para o contrário.

O valor de c_p para a MEA se tornou, então:

$$c_p = 6,532692 - 0,01801 \cdot T + 0,0000310 \cdot T^2 \quad (76)$$

Apêndice C

Calor Específico dos Elementos

O calor específico dos elementos contidos nos fluxos de cada volume de controle estão listados na tabela abaixo.

O valor do c_p em kJ/kmol·K é dado como segue:

$$c_p = A \cdot T^{-2} + B \cdot T + C + D \cdot T^1 + E \cdot T^2 + F \cdot T^3 + G \cdot T^4 \quad (77)$$

Abaixo, a Tabela [II](#) tem compilado as proporções de elementos considerados no cálculo do c_p do material particulado ([ATMACA; YUMRUTAS, 2014](#)):

Tabela 11: Composição do material particulado proveniente da produção de cimento

Material	Conteúdo	% massa
C4AF	4CaO	7%
	Al ₂ O ₃	1%
	Fe ₂ O ₃	4%
C2S	2CaO	14%
	SiO ₂	4%
C3A	3CaO	9%
	Al ₂ O ₃	3%
C3S	3CaO	52%
	SiO ₂	7%

Os valores de c_p foram retirados de [Smith, Van Ness e Abbott \(2017\)](#), [Perry \(1954\)](#), [Robie, Russell-Robinson e Hemingway \(1989\)](#), [Bentz et al. \(2011\)](#) com excessão do da monoetanolamina, calculado no Apêndice [B](#).

index	A	B	C	D	E	F	G
H2O_l			72,43592	0,010393	-1,50E-06		
H2O_g	100605,5		28,85132	0,012056			
MEA			6,532692	-0,01801	3,10E-05		
CH4			14,15128	0,075504	-1,80E-05		
CO	-25775		28,06975	0,004631			
CO2	-961988		45,37223	0,008689			
H2	69010,35		27,01381	0,003509			
N2	33258		27,27156	0,00493			
O2	-188739		30,25647	0,004207			
Ar			30,37287	-0,01112	2,74E-05	-1,59E-08	2,30E-12
NO2	-658508		41,42284	0,009936			
SO2	-843922		47,38434	0,00666			
NH3	-154650		29,74928	0,02511			
C	-720824		14,72409	0,00641			
S	-651025		34,20585	-0,01437			
CaCO3	-1285768		82,2624	0,0497			
MgCO3			70,642				
MgO	-872366		45,3948	0,005003			
CaO	-451440		41,8	0,0202			
SiO2	-1262360		53,504	0,018685			
(CaO)2SiO2	-735262		45,8964	0,01969			
CaOAl2O3	-1555796		73,6934	0,03108			
(CaO)3Al2O3	-1109832		60,98787	0,02679			
Fe2O3	-1769812		103,3296	0,067047			
(CaO)4Al2O3Fe2O3	-1,3E+07		72,70859	0,039229			
(CaO)3SiO2	-665117		44,884	0,019824			
Gesso (CaSO4)	1695000		372,8	-0,1574			
Al2O3	-2184050		92,2944	0,037499			
Cinzas			2554,509				
Material Particulado			2554,509				

Apêndice D

Exergia Química dos Elementos

Para a exergia química (b_{ch}) dos elementos, utilizou-se o valor tabelado por Szargut, Morris e Steward (1987), Amrollahi, Ertesvåg e Bolland (2010).

Na produção de cimento, o valor de b_{ch} das cinzas foi suposto tendo valor zero (segundo recomendações de Szargut, Morris e Steward (1987)).

Já o valor de b_{ch} do material particulado foi calculado tomando-se como hipótese que sua composição é função dos vários compostos que não reagem no forno, como explicitado em Atmaca e Yumrutas (2014). As porcentagens da composição do material particulado foram retiradas do mesmo autor e foi feita uma ponderação simples com os valores das exergias químicas de cada composto. As porcentagens estão explícitas na Tabela 11.

A tabela 12 é o compilado das exergias químicas como mencionado acima:

Tabela 12: Exergia química por elemento

index	bq (J/mol)
H2O_l	900
H2O_g	9500
MEA	1274000
CH4	831650
CO	275100
CO2	19870
H2	236100
N2	720
O2	3970
Ar	11690
NO2	55600
SO2	313400
NH3	337900
C	410260
S	609600
CaCO3	1000
MgCO3	37900
MgO	66800
CaO	101200
SiO2	1900
(CaO)2SiO2	95700
CaOAl2O3	275400
(CaO)3Al2O3	500600
Fe2O3	16500
(CaO)4Al2O3Fe2O3	667000
(CaO)3SiO2	219800
Gesso (CaSO4)	8200
Al2O3	200400
Cinzas	0
Material Particulado	250771,65

Apêndice E

Planilhas de Fluxos e Propriedades

As próximas sub-seções contemplam as planilhas de fluxos e propriedades utilizadas neste estudo.

E.1 Planta de Captura de CO₂

A planilha abaixo mostra os fluxos molares em mol/s de cada corrente (números) da planta de Captura de CO₂.

Tabela 13: Fluxos Molares Por Elementos das Correntes da Planta de Captura de CO₂

index	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	10.1	11	12	13	14	15.2	15.1	16	17.2	17.1	18	19	20	21	22
H2O_l						40576.85	40576.85	39614.87	39614.87	39614.87	39614.87	1758.9	41373.77	41373.77	41373.77										
H2O_g	583.95	583.95	583.95	583.95	583.95											1369.921		961.9822	73.11				73.11	73.11	5021.134
MEA						3847.31	3847.31	3847.31	3847.31	3847.31	3847.31		3847.31	3847.31	3847.31	0.67	0.44								
CH4																									
CO																									
CO2	1001.14	1001.14	1001.14	1001.14	1001.14	1788.07	1788.07	878.13	878.13	878.13	878.13		878.13	878.13	878.13	92.26	0.16	909.94	909.58	0.36	0.36	909.58	909.58		
H2																									
N2	3550.09	3550.09	3550.09	3550.09	3550.09	0.23	0.23									3549.85		0.23	0.23				0.23	0.23	
O2	208.76	208.76	208.76	208.76	208.76	0.02	0.02									208.73		0.02	0.02				0.02	0.02	
Ar	42.05	42.05	42.05	42.05	42.05	0.86	0.86									41.19		0.86	0.86				0.86	0.86	
NO2																									
SO2																									
NH3																									
C																									
S																									
CaCO3																									
MgCO3																									
MgO																									
CaO																									
SiO2																									
(CaO)2SiO2																									
CaOAl2O3																									
(CaO)3Al2O3																									
Fe2O3																									
(CaO)4Al2O3Fe2O3																									
(CaO)3SiO2																									
Gesso (CaSO4)																									
Al2O3																									
Cinzas																									
Material Particulado																									
N Total	5385.99	5385.99	5385.99	5385.99	5385.99	46213.34	46213.34	44340.31	44340.31	44340.31	44340.31	1758.9	46099.21	46099.21	46099.21	5262.621	4.81	1873.032	983.8	889.23	889.23	983.8	983.8	5021.134	5021.134
T (K)	418	323.03	323	330.44	323	333.85	358	374.06	349.95	349.94	349.94	298	348.18	323	323	340.7	340.7	357	313	313	313	313	379.72	416.6	416.6
P (Pa)	101325	101000	95000	101325	101325	101325	101325	101325	210000	210000	101325	130000	101325	101325	101325	100325	100325	100325	100325	100325	100325	100325	200000	400000	400000
Mistura	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

E.2 Planta de Produção de Cimento

A planilha abaixo mostra os fluxos molares em mol/s de cada corrente (números) da planta de produção de cimento.

Tabela 14: Fluxos Molares Por Elementos das Correntes da Cimenteira

index	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27		
H2O_1	232.5803				28.86439																				0.555084		11.65677		
H2O_g		3.88559	102.1355	309.7371		1.110169	79.37706	109.3516			4.440675	1.110169	24.42371			0.555084	2.775422	0.555084		17.20761		9.436434	9.436434			11.65677			
MEA																													
CH4																													
CO																													
CO2		0.227221	508.0663	508.2936			580.3227	580.3227				0.227221		98.84117				0.227221			0.681663		0.454442	0.454442			57.94138		
H2																											49.60317		
N2		428.0095	1008.089	1436.098		111.3753	997.0229	1108.041			489.0517	128.8669	378.7473			40.33784	295.5728	42.83664		1813.061		1028.436	1028.436		39.26692	115.302	1.070916		
O2		115.3197	63.12895	178.1361		30.00188	34.37715	61.56635			131.5707	34.68967	9.688106			10.93818	79.69248	11.56322		487.843		276.8923	276.8923		10.62566	7.187949	5.000313		
Ar		5.006508	12.01562	17.02213		1.251627	11.76529	13.26725			5.757485	1.501953	4.505858			0.500651	3.504556	0.500651		21.52799		12.26595	12.26595		0.500651	1.251627			
NO2							3.477845	3.477845					1.086827																
SO2			2.653514	0.936534	1.716979			2.965692	1.716979					2.341335						4.214404		4.214404					0.312178		
NH3																									4.697317				
C																											119.0605		
S	4.989864				4.989864				1.871199					1.871199						1.871199		1.871199						0.623733	
CaCO3	474.608				474.608				474.608					118.652															
MgCO3	14.72963				14.72963				14.72963					3.682407															
MgO														8.592283						11.15881									
CaO														276.8547						5.345934									
SiO2	128.892				128.892				128.892					107.41															
(CaO)2SiO2																													
CaOAl2O3																													
(CaO)3Al2O3																													
Fe2O3	5.947563				5.947563				5.947563					4.956303															
(CaO)4Al2O3Fe2O3																													
(CaO)3SiO2																													
Gesso (CaSO4)																													
Al2O3	20.68726				20.68726				20.68726					17.23938															
Cinzas														1.799291															
Material Particulado																													
N Total	882.4347	552.4485	1718.014	2456.621	686.8332	143.7389	1798.84	1903.316	654.8501	178.2681	633.7134	166.1687	549.2137	552.5286	105.2671	52.33176	383.3719	55.4556	163.4122	2340.321	26.81077	1333.15	1327.486	5.664434	55.64564	193.6519	188.8147		
T (K)	282	282	583	383	373	282	1173	603	1053	373	1181	282	1298	1143	373	282	1298	282	1623	282	332	552	552	552	282	583	282		
P (Pa)	101300 101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	1000000	101300	101300								
Mistura	1 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1								

index	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
H2O_l	1.110169										1.110169				224.2541		217.5931		6039.873	5952.169		29.41947	29.41947			13.87711	13.87711	
H2O_g		22.75846		309.7371	22.75846		42.18641	17.7627	234.2456	3117.909		251.4532	583.9487					583.9487			642.7877	29.41947						
MEA																												
CH4																												
CO																												
CO2		57.94138		508.2936	57.94138			0.681663	431.4928			431.4928	997.7278					1001.136			150.1931	850.943		850.943	850.943			
H2	19.84127						173.6111																					
N2	0.713944	115.302		1436.098	115.302		3.926692	1896.592	1896.592		93.1697	1999.043	3550.087					3550.087			3550.087							
O2	0.625039	7.187949		178.1361	7.187949		17.50109	510.3444			25.00156	25.00156	210.6382					208.763			208.763							
Ar		1.251627		17.02213	1.251627			22.52929			1.001302	23.78092	42.05467					42.05467			42.05467							
NO2																												
SO2		0.312178		0.936534	0.312178				2.185246																			
NH3											10.56896																	
C	81.59391						430.4495																					
S	1.871199						2.183066																					
CaCO3													4.459861				1.090188											
MgCO3																												
MgO																												
CaO																												
SiO2																												
(CaO)2SiO2																												
CaOAl2O3																												
(CaO)3Al2O3																												
Fe2O3																												
(CaO)4Al2O3Fe2O3																												
(CaO)3SiO2																												
Gesso (CaSO4)																												
Al2O3																												
Cinzas	0.06664							6.530759		6.530759																		
Material Particulado	0.06664	0.06664	6.397478				0.06664																					
N Total	105.8888	204.8202	6.397478	2450.224	204.7536	0.06664	676.3886	2447.91	2601.619	3117.909	130.8517	2732.957	5387.734	4.459861	224.2541	4.186866	218.6833	5385.989	6039.873	5952.169	4593.885	880.3624	29.41947	850.943	850.943	13.87711	13.87711	
T (K)	282	403	383	383	403	403	373	282	673	413	282	583	413	282	282	332	323	323	282	300	300	300	300	300	300	316	282	318
P (Pa)	101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	101300	350000	1000000	101300	101300	101300	101300	101300	101300	138000	276000	101300	162000	101300	1200000	11000000	101300	101300		
Mistura		1		1	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	

E.3 Planta de Eletrólise

A planilha abaixo mostra os fluxos molares em mol/s de cada corrente (números) da planta de eletrólise

Tabela 15: Fluxos Molares Por Elementos das Correntes da Planta de Eletrólise

index	1	2	3	4
H2O_l	20000	20000	16000	
H2O_g				
MEA				
CH4				
CO				
CO2				
H2				4000
N2				
O2			2000	
Ar				
NO2				
SO2				
NH3				
C				
S				
CaCO3				
MgCO3				
MgO				
CaO				
SiO2				
(CaO)2SiO2				
CaOAl2O3				
(CaO)3Al2O3				
Fe2O3				
(CaO)4Al2O3Fe2O3				
(CaO)3SiO2				
Gesso (CaSO4)				
Al2O3				
Cinzas				
Material Particulado				
N Total	787040	787040	393520	393520
T (K)	298	353	353	353
P (Pa)	101325	101325	101325	101325
Mistura			1	

E.4 Planta de Metanação

A planilha abaixo mostra os fluxos molares em mol/s de cada corrente (números) da planta de metanação.

Tabela 16: Fluxos Molares Por Elementos das Correntes da Planta de Metanação

index	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11.2	11.1	13	14
H2O_l												1993.548		1993.548
H2O_g	77.78869	77.78869	4021.911	5634.461	5634.461	3944.122	1690.338	1891.455	1891.455	1994.732	1.183255		1.183255	
MEA														
CH4			1855.165	2650.238	2650.238	1855.165	795.0714	906.2797	906.2797	958.4689	958.4244	0.044284	958.4244	0.044284
CO			52.28117	74.68361	74.68361	52.28117	22.40508	1.105733	1.105733	3.82E-03	3.82E-03	1.80E-08	3.82E-03	1.80E-08
CO2	968.0142	968.0142	1319.321	501.8461	501.8461	351.3072	150.5538	60.64492	60.64492	9.56E+00	9.55E+00	6.84E-03	9.55E+00	6.84E-03
H2	3872.044	3872.044	5433.861	2231.166	2231.166	1561.815	669.35	245.8163	245.8163	38.16153	38.16092	0.000616	38.16092	0.000616
N2	0.20938	0.20938	0.697944	0.697944	0.697944	0.488564	0.209383	0.209383	0.209383	0.209383	0.209382	9.34E-07	0.209382	9.34E-07
O2														
Ar	0.942253	0.942253	3.140897	3.140897	3.140897	2.198643	0.942269	0.942269	0.942269	0.942269	0.942161	0.000107	0.942161	0.000107
N Total	4918.999	4918.999	12686.38	11096.23	11096.23	7767.378	3328.87	3106.454	3106.454	2611.349	980.4077	1630.945	980.4077	1630.945
T (K)	308	573	571.3453	872.3544	573	573	573	728.2415	483	556.4637	298	298	298	298
P (Pa)	3300000 3300000	3300000	3300000	3300000	3300000	3300000	3300000							
Mistura	1 1	1	1	1	1	1	1							

Apêndice F

Diagrama da Planta de Captura de CO₂ no Aspen Hysys

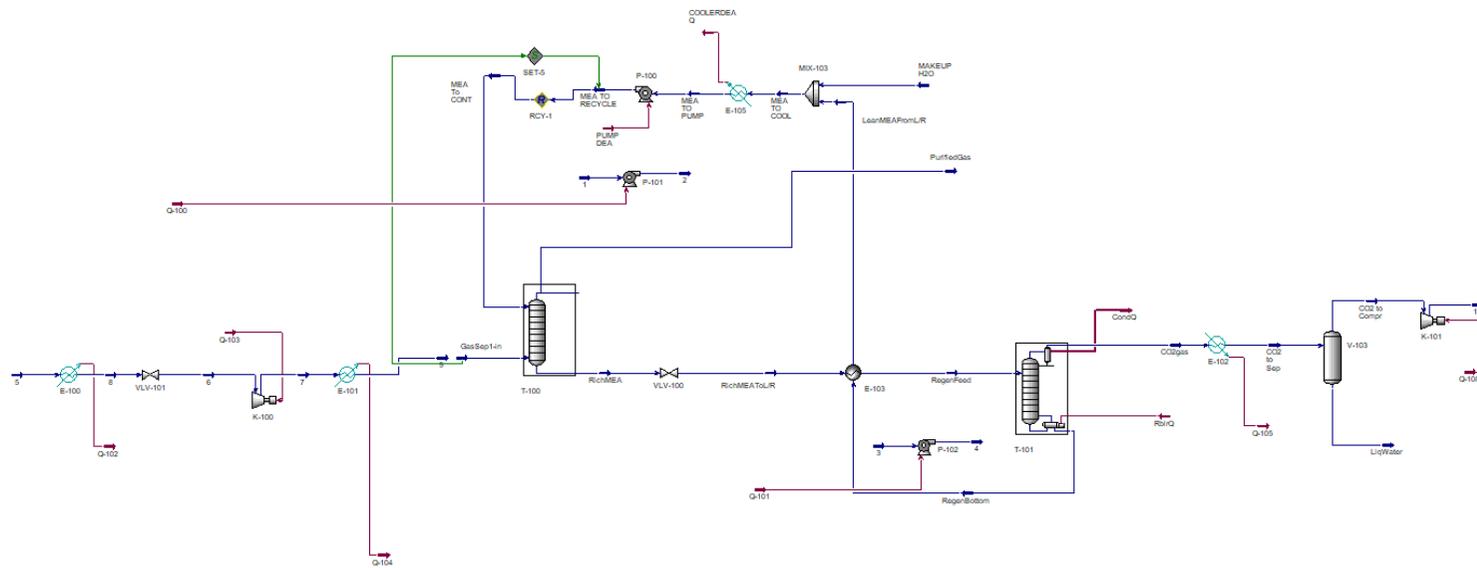


Figura 21: Representação da Planta de Captura de CO₂ Utilizada

Apêndice G

Diagrama da Planta de Metanação no Aspen Plus

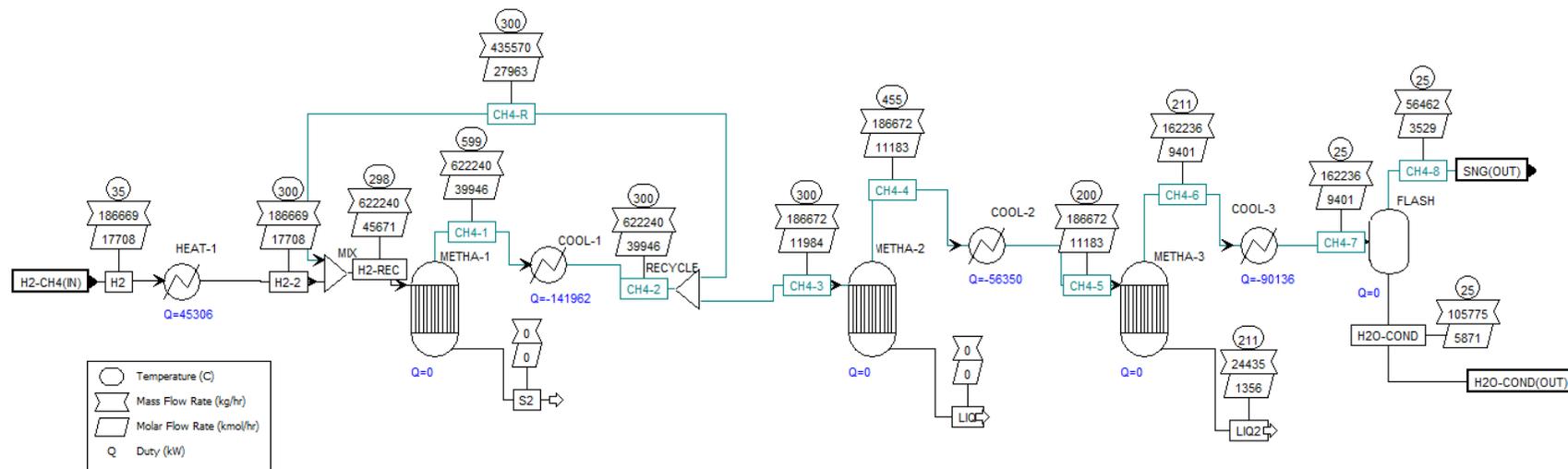


Figura 22: Representação da Planta de Metanação Utilizada