



Faculdade de Engenharia
Departamento de Engenharia Química
Licenciatura em Engenharia Química

TRABALHO DE LICENCIATURA

**USO NÃO-ENERGÉTICO DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS:
OPORTUNIDADE PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL
EM MOÇAMBIQUE NA ERA DA TRANSIÇÃO ENERGÉTICA
GLOBAL**

Estudante:

Felizarda Custódio Romão

Supervisor:

Prof. Doutor Eng^o Alberto Júlio Tsamba

Maputo, Maio de 2025



Faculdade de Engenharia
Departamento de Engenharia Química
Licenciatura em Engenharia Química
TRABALHO DE LICENCIATURA

**USO NÃO-ENERGÉTICO DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS:
OPORTUNIDADE PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL
EM MOÇAMBIQUE NA ERA DA TRANSIÇÃO ENERGÉTICA
GLOBAL**

Estudante finalista:

Felizarda Custódio Romão

Supervisor:

Prof. Doutor Engº Alberto Júlio Tsamba

TERMO DE ENTREGA DO RELATÓRIO DE TRABALHO DE LICENCIATURA

Declaro que a estudante **Felizarda Custódio Romão** entregou no dia ____/____/20____ as ____ cópias do relatório do seu Trabalho de Licenciatura intitulado:

Uso não-energético dos combustíveis fósseis: Oportunidade para o desenvolvimento sustentável em Moçambique na era da Transição Energética global

Maputo, ____ de _____ de 20____

O Chefe da Secretaria

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

Eu, Felizarda Custódio Romão, declaro por minha honra que este trabalho final do curso de Licenciatura em Engenharia Química, da Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane, nunca foi apresentado para obtenção de qualquer nível a uma instituição ou qualquer outra entidade. Ele é fruto da minha investigação.

Maputo, _____ de _____ de 20____

(Felizarda Custódio Romão)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Argentina Isaías Mavume, que sempre acreditou no meu potencial e foi uma constante fonte de motivação e incentivo ao longo de toda trilha certa para a conclusão bem-sucedida do curso:

“Sou muito grata mãe, pois a Senhora é o meu alicerce”

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por todas as bênçãos que me concedeu durante esta longa caminhada, pela saúde e força que me proporcionou para enfrentar os inúmeros desafios pelos quais passei e continuo passando até hoje, posso dizer que estou concluindo uma das etapas mais importantes da minha vida.

Meu especial agradecimento vai para a minha mãe, Argentina Isáfas Mavume, por apoiar-me e cuidar-me, por ser um pai, uma irmã e amiga em todas as circunstâncias da vida. Agradeço imenso por confiar e ter semeado em mim, desde criança, o valor da educação para que eu possa colher bons frutos no futuro. Agradeço do fundo do meu coração por todo o amor que me tem dado e que se sente em todas as suas acções. Obrigada mamã, por ter-se alegrado com cada conquista minha a cada semestre, por ter-me apoiado nos momentos mais difíceis, dia e noite, por ter-me acordado nos dias em que tive sono e precisava estudar, por ter-se preocupado nos dias em que saía de casa para estudar e regressava tarde, obrigada mamã.

Meu muitíssimo obrigado ao meu supervisor, Prof. Doutor Eng.º Alberto Júlio Tsamba, a quem expresso a minha profunda gratidão por ter aceitado o meu pedido e acreditado que seria capaz de fazer o trabalho de licenciatura sob a sua supervisão. O Doutor é a minha inspiração e admiro-o imensamente. Muito obrigada pela disponibilidade que me concedeu, a paciência que sempre teve, as correcções e sugestões que me proporcionou ao longo do trabalho, por todos ensinamentos transmitidos, pela rigorosidade e exigência por um trabalho de elevada qualidade. Tenha a certeza que farei valer a pena tudo que me ensinou.

Agradeço aos meus amigos Juliana Mazive e Júlio Pinto, e em especial ao meu grupo, composto por Ivan Nhacuahe, Herison Mate, Clésio Nhaduco, João Magul e Zenilda Uchavo, que juntos demo-nos força na culminação do curso de Engenharia Química. Agradeço imensamente aos colegas da turma de Engenharia Química, edição 2018.

RESUMO

Os problemas ambientais decorrentes do uso de combustíveis fósseis, como as emissões de gases de efeito estufa, têm levado à busca por alternativas sustentáveis, sendo esta, o uso não-energético do combustível fóssil gás natural, neste caso, a indústria petroquímica para a produção de polietilenos. Em Moçambique, que possui grandes reservas de combustíveis fósseis, há o desafio de utilizar esses recursos de maneira sustentável. Minimizando impactos ambientais como ciclones tropicais e secas. O objectivo deste trabalho é de propor e avaliar o uso não-energético do gás natural como alternativa para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e promover o desenvolvimento sustentável. A metodologia inclui o uso de dados encontrados no relatório do IPCC 2006, dados estes de factores de emissão para o uso energético e uso não-energético do gás natural para estimar as emissões de CO₂-eq. Os resultados indicam que para o uso energético as emissões variam aproximadamente de 3837,407 a 2878,05 kgCO₂eq/MWh o que indica que as emissões são significativamente maiores, o que ainda contribui nas mudanças climáticas. Para o uso petroquímico (não-energético) as emissões são aproximadamente zero ($X \text{ kgCO}_2 \approx 0$) isso com uso de tecnologia de CCS no processo petroquímico que emite o CO₂ com a combustão directa do combustível primário. Portanto a indústria petroquímica, utilizando gás natural para a produção de polietileno e outros produtos, reduz significativamente as emissões de gases de efeito estufa e oferece oportunidades de desenvolvimento socioeconómico. Essa abordagem é promissora para a mitigação das mudanças climáticas e o aproveitamento sustentável dos recursos fósseis em Moçambique.

Palavras-chave: Combustíveis fósseis, Uso não-energético de combustíveis fósseis, Indústria petroquímica, gás natural, emissões de gases de efeito estufa

ABSTRACT

The environmental problems caused by the use of fossil fuels, like greenhouse gas emissions, have led to the search for sustainable alternatives. One option is the non-energy use of natural gas, especially in the petrochemical industry to produce polyethylene. Mozambique has large fossil fuel reserves, but the challenge is to use them in a sustainable way to reduce environmental impacts like tropical cyclones and droughts.

The goal of this work is to suggest and evaluate the non-energy use of natural gas as a way to reduce greenhouse gas emissions and support sustainable development. The method used data from the 2006 IPCC report, including emission factors for both energy and non-energy uses of natural gas, to estimate CO₂-equivalent emissions.

The results show that for energy use, emissions range from about 3837.407 to 2878.05 kgCO₂eq per MWh, which is high and contributes to climate change. But for petrochemical use (non-energy), emissions are close to zero ($X \text{ kgCO}_2 \approx 0$), especially when using CCS (Carbon Capture and Storage) technology, which captures CO₂ from burning the primary fuel.

Therefore, using natural gas in the petrochemical industry to make polyethylene and other products greatly reduces greenhouse gas emissions and creates chances for social and economic development. This approach is a good way to fight climate change and use fossil resources more sustainably in Mozambique.

Keywords: Fossil fuels, non-energy use of fossil fuels, Petrochemical industry, Natural gas, Greenhouse gas emissions.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJECTIVOS	3
1.2. JUSTIFICATIVA.....	4
2. METODOLOGIA.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. Uso energético dos combustíveis fósseis na actualidade	6
3.2. Efeito Estufa.....	7
3.3. Uso de combustíveis fósseis no contexto de transição energética e mudanças climáticas.....	8
3.4. Indústria petroquímica como alternativa à indústria de energia na utilização dos combustíveis fósseis	10
3.5. Estrutura da indústria petroquímica	11
3.6. Características dos produtos da indústria petroquímica	13
3.7. Impactos ambientais na indústria petroquímica	14
3.8. Captura, armazenamento e utilização de dióxido de carbono na indústria petroquímica	16
3.8.1. Captura do dióxido de carbono	16
3.8.2. Técnicas de separação de dióxido de carbono	18
3.8.3. Armazenamento de dióxido de carbono.....	20
3.8.4. Utilização do dióxido de carbono	21
4. MATÉRIA – PRIMA E PROCESSOS DE PRODUÇÃO PETROQUÍMICA	23
4.1. Matéria-prima para a indústria petroquímica.....	23
4.2. Processos utilizados na indústria petroquímica	24
4.2.1. Craqueamento a vapor.....	24
4.2.2. Polimerização do etileno	26

4.2.3. Processo de transformação de polietilenos para obtenção dos artigos petroquímicos: extrusão, sopro e injeção.....	30
5. MÉTODOS DE ESTIMATIVA DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA GERADOS A PARTIR DO PROCESSAMENTO DO GÁS NATURAL ...	35
5.1. Uso energético do gás natural	35
5.2. Uso não-energético do gás natural	42
6. RESULTADOS E RESPECTIVA DISCUSSÃO	43
6.1. Emissões do uso energético do Gás Natural:	43
6.2. Emissões do uso não-energético do Gás Natural	45
7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	46
7.1. Conclusões	46
7.2. Recomendações	46
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

LISTA DE SÍMBOLOS, ACRONÓMOS E ABREVIATURAS

CH₄	Methane
C₂H₆	Ethane
C₂H₄	Ethylene
C₃H₈	Propane
C₄H₁₀	Butane
CCS	Carbon Capture and Storage
CH₃OH	Methanol
COVs	Volatile Organic Compounds
CO₂	Carbon dioxide
CO₂ eq	Carbon dioxide equivalent
DME	Dimethyl Ether
EDC	Ethylene Dichloride
°C	Degrees Celsius (Centigrade)
EF	Emission Factor
EFDB	Emission Factor Database
GEE	Greenhouse Gases
Gg	Gigagram
Gt	Gigatonne
GHG	Greenhouse gases (Gases de efeito estufa)
GWP	Global Warming Potential
H₂S	Hydrogen Sulfide
IEA	International Energy Agency
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IPQ	Petrochemical Industry
Kg	Kilogram
Kton	Kilotonne
m	Mass
MEA	Monoethanolamine

MPa	Megapascal
N₂O	Nitrous Oxide
P	Pressure
PC	Calorific Value (or Heating Value)
PE	Polyethylene
HDPE	High-Density Polyethylene
LDPE	Low-Density Polyethylene
PEBDL	Linear Low-Density Polyethylene
PP	Polypropylene
PVC	Polyvinyl Chloride
T	Temperature
T_m	Melting Temperature (Crystalline)
Ton	Tonne
UEM	Eduardo Mondlane University
UNFCC	United Nations Framework Convention on Climate Change
UPGN	Natural Gas Processing Unit

LISTA DE FIGURAS

Figura 2: Distribuição do consumo dos combustíveis fósseis para a geração de energia no mundo.	6
Figura 3: Esquema de integração das indústrias de refino e petroquímica (modificado).....	11
Figura 4: Artigos petroquímicos produzidos na terceira geração	13
Figura 5: Estrutura química de etileno.....	24
Figura 6: Forno típico para craqueamento a vapor de hidrocarbonetos	25
Figura 7: Estrutura de uma máquina injetora e seus principais componentes.....	31
Figura 8: Estrutura de uma máquina extrusora e seus principais componentes ..	32
Figura 9: Processo básico de moldagem por sopro.	33
Figura 10: Cadeia petroquímica que utiliza o gás natural para a produção de produtos petroquímicos.	34
Figura 11: Uma turbina a gás de ciclo aberto.....	36
Figura 12: Ciclo de Rankine simples e ideal.....	37
Figura 13: Ciclo Combinado.....	39
Figura 14: Estimativa das emissões de CO ₂ eq na combustão do gás natural em ciclos de potência de Ciclo Combinado.....	43

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Comparação entre as principais propriedades do PEBD, PEBDL e PEAD.	30
Tabela 2: Factor de emissão para o cálculo das emissões gasosas de efeito estufa (CO ₂)	41
Tabela 3: Dados de factores de emissão de CO ₂ na indústria petroquímica.....	42

1. INTRODUÇÃO

As actuais preocupações ambientais, designadamente, as emissões de gases de efeito estufa (GEE) e o aquecimento global, aliados ao uso de combustíveis fósseis para a geração de energia, vêm impulsionando a busca por alternativas ao uso deste combustíveis, visando minimizar as emissões de gases de efeito estufa, de origem antropogénica, expelidos para a atmosfera. Deste modo, o uso de combustíveis fósseis para a geração de energia tem sido uma das causas da maior preocupação ambiental da actualidade, as mudanças climáticas [1].

E em muitos países, o uso de combustíveis fósseis como fonte de produção de energia, tem contribuído, entre 70% e 90% em CO₂-eq, nas emissões nacionais de gases de efeito estufa [2].

A figura 1 ilustra o crescimento das emissões de CO₂ desde 1995 a 2023.

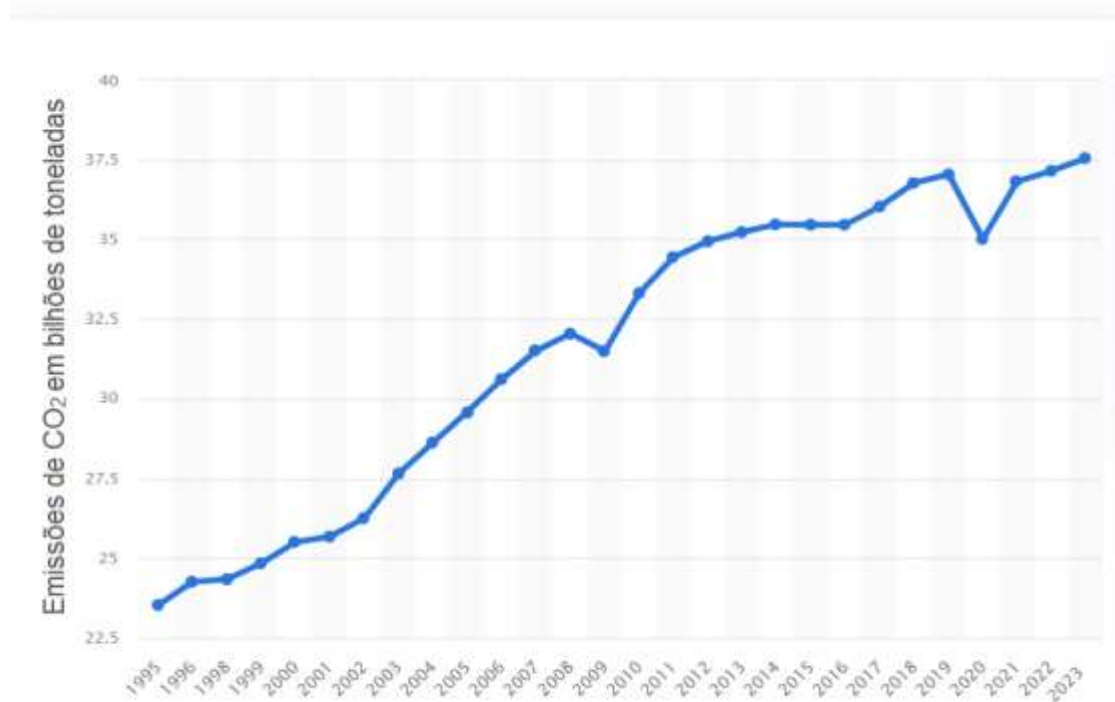


Figura 1: Emissões globais de CO₂ [3]

A transição para a economia de baixo carbono implica uma descarbonização

progressiva da matriz energética global, através da eliminação também progressiva dos combustíveis fósseis como fonte de energia.

Moçambique, sendo um país que tem estado a descobrir enormes reservas de carvão mineral e de gás natural e parte da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre as Mudanças Climática (UNFCCC), necessita de desenvolver capacidade de usar estas fontes não-renováveis para fins não energéticos.

Assim, o presente trabalho propõe a indústria petroquímica (IPQ) como alternativa económica para o uso não-energético de combustíveis fósseis, em especial o gás natural, de modo a garantir a descarbonização da economia sem deixar de adicionar valor a estes recursos e alimentar os objectivos de desenvolvimento sócio-económico do país e dos Moçambicanos.

A indústria petroquímica é o ramo da indústria química que emprega os combustíveis fósseis como matéria-prima para a produção de artigos petroquímicos como plásticos, borrachas sintéticas, detergentes, tintas, vernizes, fármacos, fibras sintéticas diversificadas, fertilizantes, entre outros artigos.

Para Moçambique, o uso não-energético de combustíveis fósseis pode-se considerar uma alternativa que, além de reduzir as emissões crescentes de gases de efeito estufa, pode impulsionar o desenvolvimento sócio-económico do país, permitindo a industrialização do país e adicionando valor aos hidrocarbonetos fósseis, o que permitiria a produção doméstica de muitos artigos que actualmente são importados. Com esta alternativa de processamento não-energético dos hidrocarbonetos fósseis, o país contribuiria simultaneamente para a redução das emissões globais dos gases de efeito estufa e para o seu desenvolvimento sócio-económico, uma vez que o carbono presente nos hidrocarbonetos passaria a ser incorporado na composição química dos produtos petroquímicos, servindo assim de meio de captura e armazenamento de carbono.

É de salientar que a indústria petroquímica não é isenta de emissões de gases de efeito estufa. Porém, as emissões desta indústria resultam da necessidade de

produzir energia de processamento nas linhas de produção. Deste modo, a solução seria o recurso a formas de mitigar estas emissões paralelas através do uso de fontes de energia térmica isentas de emissões de gases de efeito estufa ou simplesmente a utilização do CO₂ emitido em outras linhas de produção da própria indústria petroquímica, evitando-se deste modo a sua libertação para a atmosfera.

1.1. OBJECTIVOS

O objectivo geral do presente trabalho é avaliar e propôr o uso não-energético do gás natural como medida de mitigação das mudanças climáticas por redução das emissões de gases de efeito estufa produzidas durante o uso do gás natural como combustível.

Este trabalho tem como objectivos específicos, os seguintes:

- Avaliar os níveis das emissões de gases de efeito estufa associadas ao uso de gás natural como fonte de produção de energia no mundo;
- Quantificar as emissões de gases de efeito estufa produzidas na geração de energia eléctrica através de centrais termoeléctricas em Ciclo Combinado;
- Avaliar o potencial da indústria petroquímica como alternativa ao uso energético do gás natural em Moçambique;
- Avaliar o nível das emissões de gases de efeito estufa produzidos pela indústria petroquímica, usando a linha de produção de etileno como caso de estudo; e,
- Comparar as emissões potenciais do uso energético e não-energético do gás natural.

1.2. JUSTIFICATIVA

Devido ao aumento das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera, muitos estudos têm sido feitos com vista a reduzir progressivamente estas emissões até à sua eliminação. Esta perspectiva tem sido, muitas vezes, orientada para a redução do uso de centrais térmicas à base de combustíveis fósseis, no sector energético. Com efeito, pouca atenção tem sido dada à potencial redução das emissões de gases de efeito estufa através da promoção e desenvolvimento do processamento não-energético dos actuais combustíveis fósseis.

No presente caso de estudo, a alternativa consiste em usar estes recursos fósseis como matéria-prima para a produção de artigos petroquímicos nos quais o carbono é totalmente integrado na sua composição química, sendo por isso, armazenado de forma definitiva.

Moçambique, estando a descobrir enormes reservas de carvão mineral e de gás natural, coloca-se em posição delicada no que se refere aos compromissos globais assumidos para a transição energética. Por outro lado, a necessidade de usar os recursos naturalmente disponíveis em Moçambique para proporcionar o desenvolvimento sócio-económico almejado pelos seus cidadãos, coloca enormes desafios ao país. Deste modo, a adopção de alternativas ao uso energético de combustíveis fósseis, reduziria as emissões causadas pela combustão destes como fontes de energia, e contribuiria para o relançamento da indústria transformadora e de processamento, continuando a contribuir para o relançamento económico do país.

O uso não-energético dos combustíveis fósseis implica o consumo destes recursos como matéria-prima para a produção de artigos petroquímicos de grande importância económica em sectores que não o de energia.

2. METODOLOGIA

Como forma de alcançar os objectivos traçados, o presente trabalho foi baseado na revisão bibliográfica, com o fim de mostrar como a indústria petroquímica tem grande potencial no uso do gás natural com impactos ambientais mínimos, apresentando-se assim como uma medida de mitigação altamente vantajosa, sob a perspectiva de aproveitamento económico destes recursos.

Para a avaliação das emissões de gases de efeito estufa (GEE) resultantes do uso energético e uso não-energético dos combustíveis fósseis, especialmente o gás natural, foram usados os factores de emissões publicados pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas de 2006 (IPCC 2006), através do *2006 IPCC guidelines for GHG national inventories*, para a indústria energética (uso energético do gás natural) e para a indústria petroquímica (uso não-energético do gás natural).

Para a avaliação das emissões de referência dos gases de efeito estufa do sector de energia, foi usado o Ciclo Combinado Gás-Vapor baseado no gás natural, tendo sido definido como base de cálculo uma tonelada de gás natural processada.

Por outro lado, para o cálculo das emissões de gases de efeito estufa da indústria petroquímica, foi usada a linha de produção do etileno (C_2H_4), a partir do metano, etano, propano e butano presentes na composição química do gás natural.

Dado que a maior fracção do gás natural é metano, foi considerada a transformação do metano em etano, como etapa primária para a alimentação da linha de produção petroquímica eleita.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Uso energético dos combustíveis fósseis na actualidade

Os combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e gás natural) constituem-se como o resultado dos processos que reúnem fenómenos de decomposição, pressão e temperatura, que conduzem à formação de materiais combustíveis muito utilizados na actualidade como fontes de energia nas Centrais eléctricas, nos transportes entre outros. Esta condição deve-se, em parte, ao facto de as suas reservas apresentarem uma grande relação de energia por unidade de volume, à sua disponibilidade, à sua facilidade de exploração, entre outros factores característicos. Actualmente, cerca de 2/3 da energia consumida mundialmente tem origem em combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e gás natural) [4], o que torna os combustíveis fósseis predominantes do panorama energético mundial, como ilustra a figura 2.

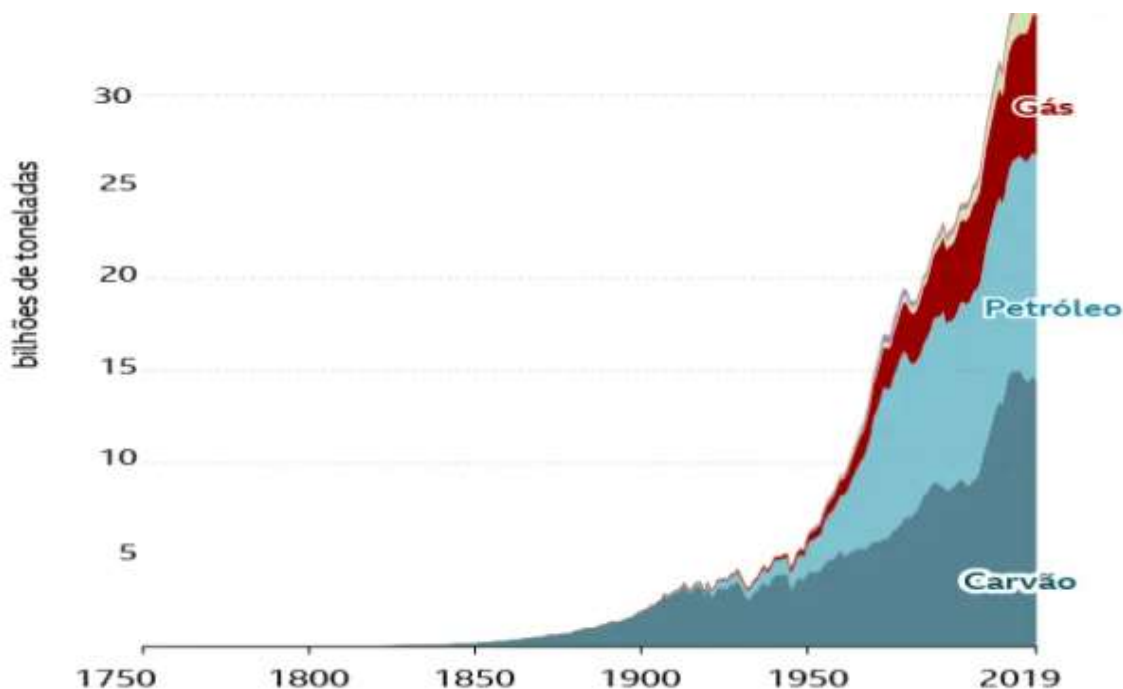


Figura 2: Distribuição do consumo dos combustíveis fósseis para a geração de energia no mundo [5].

Moçambique é um país com grande potencial de reservas com recursos não-renováveis, com destaque para o carvão mineral e gás natural. Com base nestes combustíveis fósseis, Moçambique vem criando grandes expectativas de desenvolvimento sócio-económico, não apenas na vertente de produção de receita resultante das exportações destes recursos e da energia que pode produzir como também da oportunidade de diversificar as suas fontes de energia bem como de aumentar o acesso à electricidade e energia moderna para os seus cidadãos, serviços e indústria. Os sistemas energéticos são, para a maioria das economias, largamente impulsionados pela combustão de combustíveis fósseis em centrais térmicas. Estas centrais são responsáveis por grandes quantidades de emissões de gases de efeito estufa (GEE), com destaque para o dióxido de carbono e óxidos de nitrogénio.

3.2. Efeito Estufa

O efeito estufa é um fenómeno natural que desempenha um papel crucial na manutenção da temperatura da Terra, garantindo que esta seja habitável. O efeito estufa ocorre quando a radiação solar atinge a superfície terrestre, aquecendo-a, e essa, por sua vez, emite radiação infravermelha de volta ao espaço. Parte dessa radiação é absorvida por gases presentes na atmosfera, como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), vapor d'água (H_2O), óxidos de nitrogénio (NO_x) e clorofluorcarbonetos (CFCs). Esses gases, conhecidos como gases de efeito estufa (GEE), reemitem a radiação infravermelha em todas as direcções, incluindo de volta para a superfície terrestre, o que causa um aquecimento adicional do planeta [6]. Sem ele, a temperatura média da Terra seria cerca de -18°C , tornando o planeta inabitável para a vida como a conhecemos [7].

As actividades humanas, de diversa índole, têm estado a intensificar-se desde a Revolução Industrial resultando em um significativamente aumento da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera, principalmente devido à queima de combustíveis fósseis para a geração de energia. Este aumento está na origem de um aquecimento adicional do planeta, fenómeno conhecido como

Aquecimento Global. Com o crescente uso de combustíveis fósseis como fontes de energia, mais emissões têm sido produzidas, induzido pelas emissões de gases de efeito estufa, o que tem estado na origem dos chamados eventos climáticos extremos, nomeadamente:

- Derretimento de grandes massas de gelo das regiões polares, ocasionando o aumento dos níveis dos mares;
- Aumento de casos de desastres naturais como inundações, tempestades e ciclones; e
- Episódios frequentes de secas.

Moçambique é um país que tem enfrentado eventos extremos derivados das mudanças climáticas. Dados de 2016 indicam que cerca de 14,3% das emissões de gases de efeito estufa em Moçambique eram provenientes do sector de energia [8]. Em Moçambique, as mudanças climáticas têm-se manifestado principalmente através de eventos climáticos como secas, inundações e ciclones tropicais. O facto é que, as emissões de gases de efeito estufa provocadas pela combustão de combustíveis fósseis, só reduzirão consistentemente com uma mudança completa no modelo de produção ou consumo dos combustíveis fósseis.

3.3. Uso de combustíveis fósseis no contexto de transição energética e mudanças climáticas

Conforme indicado anteriormente, um dos grandes problemas da combustão de fósseis para o meio ambiente é a libertação de grandes quantidades do dióxido de carbono (CO₂), o maior contribuinte das emissões de gases de efeito estufa. Embora outros gases de efeito estufa, como metano (CH₄) e óxidos de nitrogénio (NO_x), sejam mais potentes em termos de aquecimento por molécula, o CO₂ é emitido em quantidades muito maiores, tornando seu impacto geral mais significativo. O uso de combustíveis fósseis no contexto da transição energética é um dos desafios mais significativos que a sociedade global enfrenta ao tentar

mitigar os efeitos das mudanças climáticas e avançar em direcção a um sistema energético sustentável. A transição energética refere-se ao processo de substituição de fontes de energia baseadas em combustíveis fósseis por fontes renováveis, como solar, eólica e hidroelétrica, com o objectivo de reduzir as emissões de gases de efeito estufa e alcançar um futuro de baixo carbono.

No entanto, como forma de mitigação as mudanças climáticas, ou seja, a descarbonização mundial, e para que o país Moçambique contribua muito menos com as emissões de CO₂ na combustão de combustíveis fósseis, teve-se como alternativa o uso não-energético de combustíveis fósseis, ou seja, o uso como matéria-prima para produção de artigos petroquímicos. A indústria petroquímica é usada como alternativa para agregar valor aos combustíveis fósseis que Moçambique oferece, processando-os para fins não-energéticos. Além da redução das emissões gases de efeito estufa, pode vir a contribuir na instalação de indústria de transformação e processamento, trazendo vantagens no desenvolvimento sócio-económico e sustentável.

3.4. Indústria petroquímica como alternativa à indústria de energia na utilização dos combustíveis fósseis

A indústria petroquímica é considerada uma alternativa à indústria energética na utilização de combustíveis fósseis, especialmente no contexto da transição energética e da busca por reduzir as emissões de gases de efeito estufa (GEE). A indústria petroquímica utiliza combustíveis fósseis principalmente como matéria-prima, não como fonte de energia. Por exemplo, o petróleo e o gás natural são usados para produzir uma ampla gama de artigos petroquímicos, como plásticos, fertilizantes, solventes e outros materiais essenciais para a economia global. Este uso não-energético não envolve a combustão dos combustíveis, o que significa que não há libertação directa de CO_2 , um dos principais gases de efeito estufa, como ocorre na queima de combustíveis fósseis para a geração de energia [9]. Ao contrário da queima de combustíveis fósseis para geração de electricidade ou calor, que liberta imediatamente CO_2 na atmosfera, o uso desses combustíveis na indústria petroquímica pode resultar em produtos que incorporam o carbono por longos períodos. Por exemplo, plásticos e outros polímeros podem armazenar carbono, retardando sua libertação na forma de CO_2 até o final da vida útil desses produtos. Isso não resolve completamente o problema das emissões, mas pode reduzir temporariamente o impacto directo [10].

As matérias-primas utilizadas para a obtenção dos referidos produtos petroquímicos são as olefinas (eteno, propeno e buteno) e os aromáticos (benzeno, xileno e tolueno) que podem ser obtidos a partir do gás natural, petróleo bruto ou carvão mineral.

A indústria petroquímica é uma indústria básica, com elevado potencial para gerar o desenvolvimento sócio-económico, agregando valor à matéria-prima e promovendo múltiplos empreendimentos industriais.

3.5. Estrutura da indústria petroquímica

A estrutura da indústria petroquímica é caracterizada por uma cadeia de valor complexa que vai desde a extração de matérias-primas até a produção e distribuição de produtos finais. Aqui está uma visão geral da estrutura da indústria petroquímica na figura 3 que apresenta um esquema da integração das indústrias de refino e petroquímica.

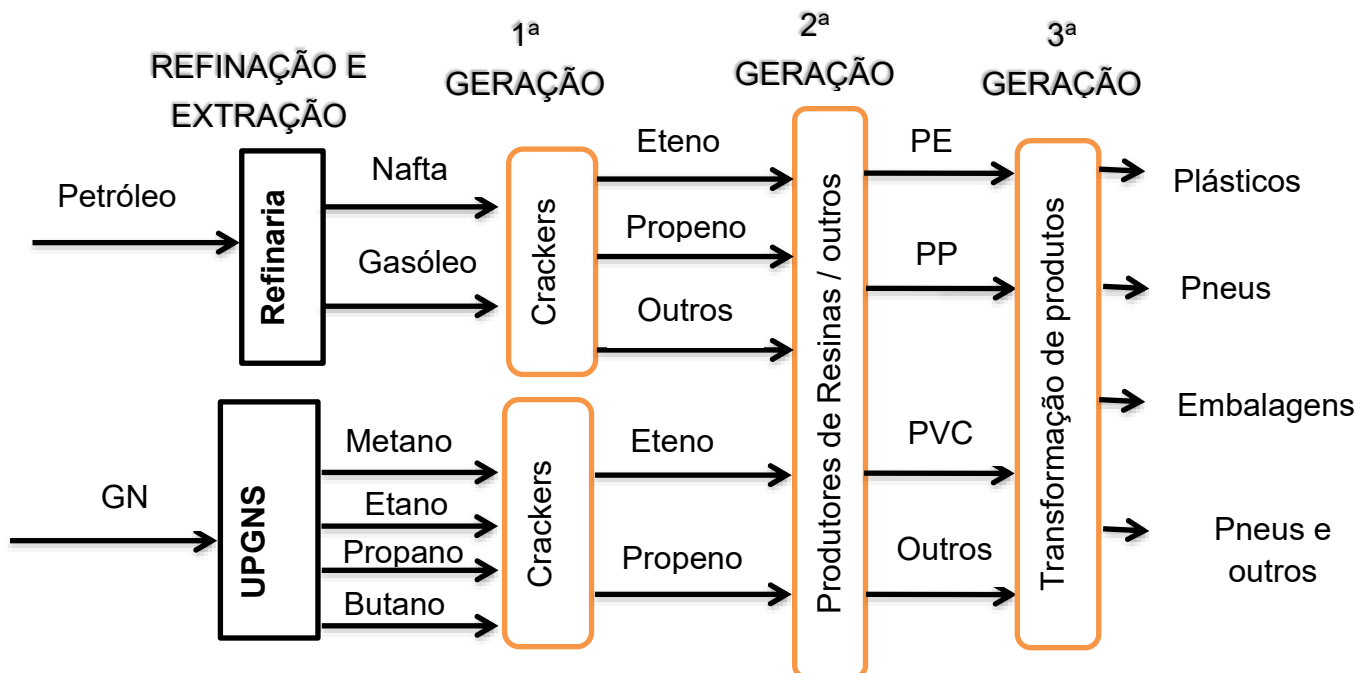


Figura 3: Esquema de integração das indústrias de refino e petroquímica [11] (modificado)

A indústria petroquímica é organizada em três (3) diferentes segmentos, cada um caracterizado pelo estágio de transformação de sua matéria-prima, nomeadamente, indústrias de produtos básicos (primeira geração), indústria de produtos intermediários e resinas (segunda geração) e indústria de produtos finais petroquímicos (terceira geração) [12].

Indústria de Primeira Geração (produtos básicos): Este grupo de indústrias é constituído pelas produtoras de petroquímicos básicos. Esses petroquímicos básicos, apresentam-se na forma gasosa ou líquida e são transportados por ductos às indústrias da *segunda geração*. Os principais produtos primários são as Olefinas (eteno, propeno e butadieno) e os compostos aromáticos (benzeno, tolueno e xileno).

Indústria de Segunda Geração (produtos intermediários e resinas): Estas indústrias são as produtoras de resinas termoplásticas (polietileno e propileno) e de intermediários, produtos resultantes do processamento dos produtos primários. Seus produtores usam os petroquímicos básicos da geração anterior e produzem petroquímicos intermediários. Os petroquímicos intermediários são produzidos na forma sólida, como *pellets* de plástico ou em pó.

Indústria de Terceira Geração (produtos finais petroquímicos): As indústrias de terceira geração são indústrias que usam como matéria-prima produtos de segunda geração. São as indústrias que constituem o sector de manufacturados e são denominados como transformadores. Essa geração usa os petroquímicos intermediários (2ª geração) e os transformam em artigos petroquímicos, sendo eles:

- Fibras acrílicas (produzidas a partir de acrilonitrila);
- Elastómeros (produzidos a partir de butadieno);
- Embalagens descartáveis (produzidas a partir de poliestireno e polipropileno);
- Plásticos (produzidos a partir de polietileno, polipropileno e PVC).

Essa geração fabrica inúmeros bens industriais e de consumo, principalmente para embalagens e recipientes, tais como filmes, garrafas, sacos, tecidos e outros, como ilustra-se na figura 4



Figura 4: Artigos petroquímicos produzidos na terceira geração [13]

3.6. Características dos produtos da indústria petroquímica

Os produtos petroquímicos possuem características que possibilitam a substituição das matérias-primas tradicionais tais como o aço, metais, fibras naturais, borracha natural, entre outros. Os produtos petroquímicos pertencem à categorias *commodities* e *pseudo-commodities*.

As *commodities* são categorias que os produtos petroquímicos têm na sua produção em larga escala, sendo estes produtos petroquímicos de origem da primeira geração ou petroquímicos básicos, normalmente com especificações padronizadas. O etileno faz parte dessa categoria, tal como o metanol, o propeno e outros. As *pseudo-commodities* são categorias de produtos petroquímicos finais ou seja, produtos de terceira geração, cuja menor padronização altera as condições de comercialização. Os produtos petroquímicos finais, devido à sua grande quantidade de produtos que podem ser produzidos, apresentam características que vão desde as *pseudo-commodities* até aos produtos com alto grau de especificidade que têm que seguir rígidos padrões de customização (às directrizes e especificações que determinam como um produto ou serviço deve ser

adaptado para atender às necessidades e preferências específicas de um cliente ou mercado), principalmente para as indústrias de consumo de bens finais [14]. Os produtos petroquímicos intermediários podem ser definidos numa posição entre *commodities* e *pseudo-commodities*.

Normalmente, a fabricação dos artigos petroquímicos obedece a uma sequência de transformações químicas, onde os chamados petroquímicos básicos são obtidos a partir de matérias-primas derivadas de combustíveis fósseis e dão origem aos produtos intermediários ou resinas. Os produtos petroquímicos intermediários ou resinas, por sua vez, são matérias-primas para a indústria de plástico, de fertilizantes, de detergentes, farmacêuticos, entre outros [11].

3.7. Impactos ambientais na indústria petroquímica

A indústria petroquímica, embora seja crucial para a produção de uma ampla variedade de produtos, tem impactos ambientais significativos. Alguns dos principais impactos incluem:

Poluição atmosférica: Durante diversas etapas do processo como por exemplo, a extração e processamento de matérias-primas como o gás natural, o craqueamento, a polimerização, emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs), óxidos de nitrogénio (NOx) e outros poluentes atmosféricos podem ocorrer. Isso pode levar à formação de *smog* e afectar a qualidade do ar atmosférico.

Resíduos sólidos e químicos: A produção de petroquímicos gera grandes volumes de resíduos sólidos e produtos químicos tóxicos como por exemplo catalisadores gastos que podem conter metais pesados como cromo, níquel e vanádio. O descarte inadequado desses resíduos pode causar contaminação do solo e afectar a fauna e flora locais. Em áreas petroquímicas, pode não haver instalações apropriadas para o tratamento e descarte seguro de resíduos perigosos. Isso leva ao descarte directo em aterros não preparados para receber esses materiais, causando contaminação do solo e das águas subterrâneas

Emissão de gases de efeito estufa: A produção de petroquímicos muitas vezes envolve processos que libertam grandes quantidades de dióxido de carbono (CO_2) e outros gases de efeito estufa no processo de craqueamento a vapor (steam cracking). A principal fonte de emissões de CO_2 no steam cracking é a combustão de combustíveis fósseis como por exemplo o gás natural nas fornalhas para fornecer o calor necessário para o processo. Essas emissões contribuem para as mudanças climáticas e o aquecimento global. No processo steam cracking as emissões de gases de efeito estufa podem ser directas ou indirectas

Emissões directas:

- Dióxido de Carbono (CO_2): O steam cracking resulta na emissão significativa de CO_2 . Isso ocorre devido à combustão de hidrocarbonetos para gerar calor necessário para o processo. A queima desses combustíveis fósseis liberta CO_2 , contribuindo para o efeito estufa.
- Monóxido de Carbono (CO): Também pode ser emitido, embora em menor quantidade, como resultado da combustão incompleta dos hidrocarbonetos.
- Metano (CH_4): O metano é um gás de efeito estufa potente e pode ser emitido, especialmente se houver vazamentos ou combustão incompleta durante o processo.

Emissões indirectas:

- Gases de Processo: Durante o steam cracking, outros gases como etano, propano e butano são convertidos em produtos petroquímicos e podem ser libertados na atmosfera, dependendo do controle e recuperação de gases durante o processo.

O *steam cracking* requer uma grande quantidade de energia térmica, geralmente fornecida pela queima de combustíveis fósseis. Isso contribui para as emissões directas de gases de efeito estufa associadas à produção e uso da energia.

Para reduzir os impactos ambientais do processo steam cracking, várias medidas podem ser implementadas, sendo uma delas a tecnologia de captura e

armazenamento de carbono (CCS).

3.8. Captura, armazenamento e utilização de dióxido de carbono na indústria petroquímica

As tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS) são tecnologias essenciais para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa produzidos pelas actividades económica, como ocorre na indústria petroquímica.

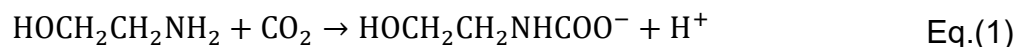
3.8.1. Captura do dióxido de carbono

A captura de CO₂ é o primeiro passo para reduzir as emissões de carbono. Existem três principais métodos de captura de dióxido de carbono, nomeadamente:

- **Captura pós-combustão:** é aquela que ocorre após o combustível ter sido queimado. Normalmente, utilizam-se solventes líquidos para a realização da captura de CO₂ [11,15]. Os solventes mais comuns empregados são as aminas, como por exemplo, monoetanolamina (MEA). Os gases de combustão, contendo CO₂ são passados através de uma solução aquosa de MEA que reage com o CO₂ para formar carbonato, uma reacção exotérmica que ocorre à temperaturas relativamente baixas, tipicamente na faixa de 40°C a 60°C, como pode-se verificar na reacção de absorção indicada a seguir.

Absorção:

Reacção de absorção química de CO₂



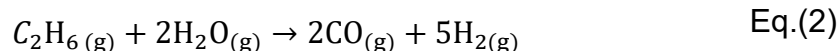
- **Captura pré-combustão:** é aquela na qual a captura de CO₂ ocorre antes da combustão, convertendo o combustível fóssil em gás de síntese (H₂ e

CO).

O combustível fóssil reage com vapor de água e com o oxigénio a altas temperaturas e pressões, em um sistema chamado reforma a vapor, quando utiliza hidrocarbonetos leves, ou gaseificação quando utiliza carvão mineral como matéria-prima. Normalmente há presença de impurezas na corrente de gás como o sulfureto de hidrogénio (H₂S), sendo necessária a remoção destas impurezas, usando tecnologia convencional de limpeza de gás, a dissulfurização dos gases de combustão [16,17].

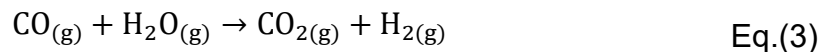
Na gaseificação, a eliminação de H₂S acontece após a geração de gás de síntese. Na reforma de gás leve (reforma à vapor), a remoção de H₂S ocorre antes da etapa inicial, que é a etapa de pré-tratamento do gás natural, visto que o sistema de reforma é catalisado, sendo esse catalisador passível de perda caso em contacto com H₂S.

Reacção de reforma a vapor:



Reacção de deslocamento gás-água:

Depois da formação de gás de síntese (H₂ e CO), o monóxido de carbono (CO) é convertido em dióxido de carbono (CO₂) e mais hidrogénio (H₂) por meio da reacção de deslocamento gás-água

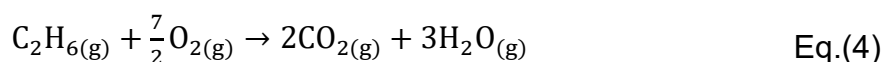


Captura do CO₂

O CO₂ formado na reacção de deslocamento é separado do fluxo de gás. Diversos métodos podem ser usados para capturar o CO₂, como absorção química com solventes como a monoetanolamina (MEA), adsorção em materiais sólidos, ou separação por membranas.

Captura oxi-combustão: é um processo no qual é utilizado oxigénio em substituição de ar, para realizar a combustão. Assim, o gás produzido é constituído somente de CO₂ e vapor de água, sendo que a água é depois removida por resfriamento e compressão da corrente dos gases de combustão, deixando a corrente com CO₂ praticamente pura [16,17]. As reacções envolvidas são:

Oxi-combustão de etano:



Captura de CO₂

O CO₂ é capturado utilizando métodos como absorção química, onde solventes como a monoetanolamina reagem com o CO₂ para permitir sua separação eficiente.

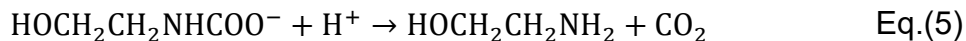
3.8.2. Técnicas de separação de dióxido de carbono

Após a captura do CO₂, o processo de separação é fundamental para garantir que o dióxido de carbono seja puro o suficiente para armazenamento e utilização em processos industriais. Para este efeito, existem várias tecnologias e métodos, dependendo da origem do gás e das impurezas presentes. No caso presente, destacam-se a absorção química e a física, a adsorção superficial, a separação por membranas e a separação criogénica.

Absorção química: Se o CO₂ foi capturado por absorção química, por exemplo, com monoetanolamina (MEA), o próximo passo é a regeneração do solvente e a separação do CO₂:

- O solvente que contém o CO₂ dissolvido (na forma de carbonato) é aquecido.
- O aquecimento quebra a ligação entre o CO₂ e o solvente, libertando CO₂ no seu estado gasoso.

- O CO₂ libertado é então comprimido para transporte ou armazenamento, enquanto o solvente é regenerado e reutilizado, como pode-se ilustrar na reacção química abaixo.



Absorção física: Utiliza-se um solvente físico (como metanol refrigerado) para absorver CO₂ a altas pressões. O gás contendo CO₂ é pressurizado e passado através do solvente físico, onde o CO₂ é dissolvido. A solução rica em CO₂ é despressurizada, libertando o CO₂. A absorção física é usada em processos de separação de gases em plantas de processamento de gás natural.

Adsorção: O CO₂ é adsorvido em materiais sólidos como zeólitos, carvão activado ou peneiras moleculares. O gás contendo CO₂ passa através de um leito de adsorvente sólido que captura o CO₂. O leito é regenerado por redução de pressão ou aumento de temperatura, libertando CO₂ puro. Este processo é utilizado em plantas de processamento de gás e refinação de petróleo

Separação por membrana: Utiliza membranas selectivamente permeáveis para separar CO₂ de outros gases. O CO₂ passa através da membrana mais rapidamente do que outros gases, resultando em uma corrente rica em CO₂. Este processo é usado em aplicações de captura de CO₂ de gases de combustão e processamento de gás natural.

Separação criogénica: O gás contendo CO₂ é resfriado a temperaturas extremamente baixas, tipicamente em torno de – 78,5°C, considerando-se assim por temperaturas criogénicas. O gás contendo CO₂ é comprimido e resfriado a temperaturas muito baixas, condensado e separado na forma líquida. Este método é utilizado em processos onde é necessária uma pureza muito alta de CO₂, como na indústria de alimentos e bebidas.

3.8.3. Armazenamento de dióxido de carbono

Após a captura e separação, o CO₂ é transportado e armazenado de forma segura para evitar o seu escapamento para a atmosfera. As principais formas de armazenamento de CO₂ incluem:

Armazenamento geológico: O CO₂ é armazenado em profundidades geológicas de mais de 800 metros, onde a pressão alta o mantém em estado supercrítico (quando está acima de temperatura e pressão críticas de 31,1°C e 7,38 Mpa, respectivamente). Os lugares geológicos comuns são os seguintes:

- **Reservatórios esgotados de petróleo e gás:** A injeção de CO₂ pode ajudar na recuperação avançada de petróleo (Enhanced Oil Recovery).
- **Aquíferos salinos profundos:** Estruturas geológicas que contêm água salina em profundidades onde a pressão e a temperatura são adequadas para o armazenamento de CO₂.
- **Camadas de carvão não exploráveis:** O CO₂ pode ser adsorvido nas superfícies dos poros do carvão, armazenando-o de forma segura.

Armazenamento mineral: Nesse processo, o CO₂ reage com minerais ricos em cálcio e magnésio para formar carbonatos estáveis. Esse método é naturalmente lento, mas a pesquisa está actualmente focada em acelerar essas reacções.

Armazenamento oceânico: Outra opção é injectar CO₂ em profundidades oceanográficas. No entanto, essa prática levanta preocupações ambientais significativas devido à acidificação dos oceanos e seus impactos na vida marinha.

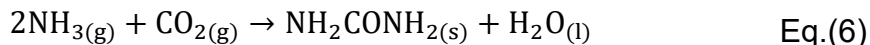
Armazenamento em soluções industriais: Algumas indústrias utilizam CO₂ em processos que o fixam em produtos, como betões geopoliméricos e em concreto, onde o CO₂ pode ser mineralizado e incorporado no produto final.

3.8.4. Utilização do dióxido de carbono

A utilização de CO₂ é uma abordagem inovadora e sustentável que pode contribuir significativamente para a redução das emissões de carbono. Por exemplo na indústria petroquímica pode ser usado como matéria-prima para:

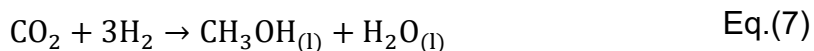
Produção de ureia: Neste processo, o CO₂ é combinado com o amoníaco (NH₃) para produzir ureia (NH₂CONH₂), que é amplamente utilizado como fertilizante.

Reacção química:



Produção de metanol: O CO₂ pode ser hidrogenado para produzir metanol (CH₃OH). Esta reacção requer hidrogénio que pode ser obtido de fontes renováveis para garantir a necessária sustentabilidade.

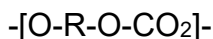
Reacção química:



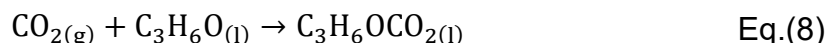
O metanol é um importante intermediário químico usado na produção de formaldeído, ácido acético e uma variedade de outros produtos químicos, além de ser um potencial combustível.

Produção de policarbonato: O CO₂ pode reagir com óxidos de epóxi, como o óxido de propileno, para formar policarbonatos.

A estrutura química geral do policarbonato depende do tipo específico de monómero usado, mas a estrutura mais comum do policarbonato pode ser ilustrada pela repetição da seguinte unidade estrutural.



Onde : R representa o grupo alquil ou aril derivado do monómero de óxido de epóxi, como o óxido de propileno

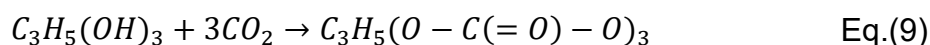
Reacção química:

Os polycarbonatos são utilizados na fabricação de artigos plásticos, que têm aplicação em dispositivos electrónicos, na construção civil, em automóveis e em outros sectores.

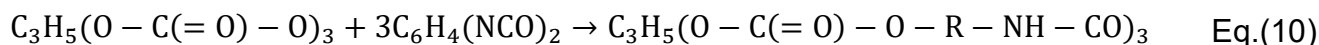
Produção de poliuretano: O CO_2 pode ser incorporado na produção de poliuretano, que é utilizado em revestimentos, adesivos e elastómeros.

A incorporação de CO_2 na produção de poliuretano envolve etapas, incluindo a reacção do dióxido de carbono com o poliol para formar um polycarbonato-poliol, que então reage com um isocianato para formar o poliuretano final.

Reacção química de formação de polycarbonato-poliol:

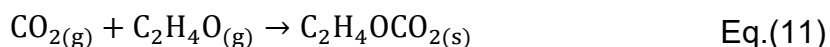


Reacção química de formação de poliuretano:



Onde: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4$, que é o anel de benzeno (fenila) que vem do diisocianato aromático

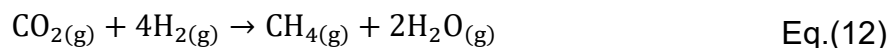
Síntese de carbonatos cíclicos: O CO_2 pode reagir com epóxidos para formar carbonatos cíclicos, que são utilizados como solventes e intermediários em síntese química. Para um epóxido específico, como o óxido de etileno, a reacção é:

Reacção química:

Produção de hidrocarbonetos sintéticos: O CO_2 pode ser usado para a síntese de hidrocarbonetos sintéticos, como metano (CH_4) e dimetil éter (DME), através de

processo de hidrogenação.

Reacção química: hidrogenação de CO₂ para metano



4. MATÉRIA – PRIMA E PROCESSOS DE PRODUÇÃO PETROQUÍMICA

4.1. Matéria-prima para a indústria petroquímica

A indústria petroquímica é processadora de hidrocarbonetos e, por consequência, todos os combustíveis fósseis conhecidos incluindo, naturalmente o gás natural, constituem matéria-prima para esta indústria.

O gás natural é uma mistura gasosa, à temperatura do ambiente, formada por hidrocarbonetos de baixo peso molecular. É formado principalmente por metano (CH₄) (acima de 68% de volume), seguida de etano (C₂H₆) e, em menores proporções, propano (C₃H₈) e butano (C₄H₁₀).

Para a presente pesquisa, as fracções do gás natural (metano, etano, propano e butano) constituem matérias-primas principais para a indústria petroquímica pois são usadas para sintetizar uma ampla gama de produtos, desde plásticos, borrachas e solventes. Esses produtos são fundamentais em várias indústrias, como embalagens, automotivo, construção civil e electrónicos, tornando o gás natural um recurso vital na economia moderna [18]. O etano é a melhor matéria-prima seguida de propano, por apresentarem maior rendimento e selectividade de etileno. O etileno é o que possui maior importância para a indústria petroquímica para a presente pesquisa pois é fundamental para a indústria petroquímica devido à sua versatilidade como matéria-prima, sua abundância e disponibilidade, e sua ampla gama de aplicações em diversos sectores da indústria petroquímica. O etileno é muito reactivo devido à dupla ligação entre seus dois átomos de carbono, podendo participar de diversos tipos de reacções [19]. A estrutura química do

etileno está representada na figura 5, a seguir.

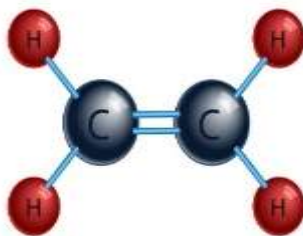


Figura 5: Estrutura química de etileno

O etileno pode ser convertido em outros compostos, através de reacções de halogenação, hidratação, oxidação, alquilação, oligomerização, polimerização, etc., [19]. O etileno é a olefina mais importante da cadeia petroquímica, cujos principais derivados são o polietileno, o óxido de etileno, o etilenoglicol, o dicloroetano, o etilbenzeno, as α -olefinas lineares, entre outros.

4.2. Processos utilizados na indústria petroquímica

4.2.1. Craqueamento a vapor

O processo de craqueamento a vapor (steam cracking) envolve a ruptura de ligações C-C ou C-H das moléculas hidrocarbónicas, resultando na quebra de moléculas grandes em menores, com vista à produção de olefinas leves como o etileno. O craqueamento a vapor é um processo endotérmico, isto é, ocorre com consumo de energia térmica, sendo o que mais energia consome na indústria petroquímica, chegando a consumir aproximadamente 8% da energia primária consumida total pelo sector petroquímico [20]. Neste processo, matérias-primas, como nafta, etano, propano e butano são convertidos em olefinas leves, como etileno, propileno, entre outros produtos químicos. O processo de craqueamento a vapor é actualmente responsável por emitir aproximadamente 180 – 200 milhões de toneladas de CO₂ por ano, no mundo [20].

A figura 6 mostra um esquema típico do processo de craqueamento que é conduzido em reactores tubulares, verticalmente em grandes fornos alimentados a gás.

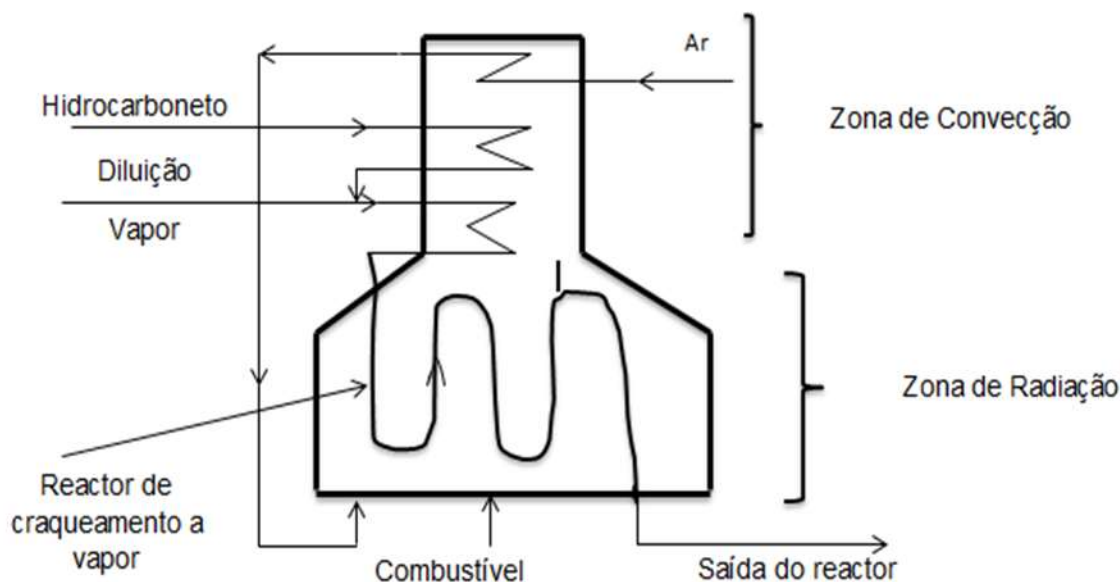


Figura 6: Forno típico para craqueamento a vapor de hidrocarbonetos [21]

O forno é constituído por duas secções, designadamente a secção de convecção e a de radiação.

Na **secção de convecção**, ocorre uma transferência de calor devido ao movimento dos gases quentes que são provenientes dos gases de combustão gerados pela queima do combustível, ao longo das superfícies dos tubos. Os gases de combustão, após passarem pela secção de radiação, ainda possuem uma quantidade significativa de calor que é aproveitada na secção de convecção para pré-aquecer a alimentação e o vapor de diluição.

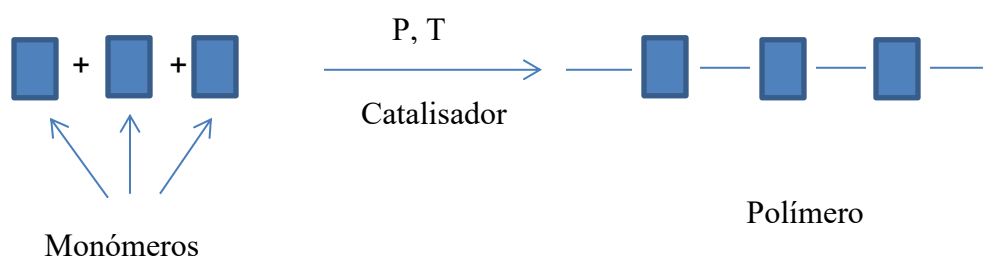
Na **secção de radiação**, ocorre a transferência de energia na forma de ondas electromagnéticas (principalmente na faixa da radiação infravermelha). Aqui, a radiação térmica é gerada pelos queimadores e pelas superfícies quentes das paredes do forno. A alimentação nos tubos absorve essa radiação, o que eleva sua temperatura a níveis suficientemente elevados para que ocorra o

craqueamento dos hidrocarbonetos.

A matéria-prima entra pela secção de convecção, de modo que o gás resultante da queima pré-aqueça a alimentação antes da sua entrada na secção de radiação. As temperaturas de entrada típicas na zona de radiação variam de 500 à 800 °C. Em um ponto intermediário na secção de convecção, o vapor é introduzido e é pré-aquecido em conjunto com a matéria-prima. O reactor é aquecido por queimadores, levando o gás de processo para a temperatura de craqueamento, que varia entre 500 à 900 °C. A temperatura à saída dos hidrocarbonetos varia tipicamente de 775 à 885 °C. O efluente da zona de radiação é rapidamente resfriado com objectivo de evitar reacções indesejadas, sendo comprimido e enviado para uma unidade de separação para a recuperação de etileno e outros produtos, tais como metano, etano, propano, propileno e buteno, [22].

4.2.2. Polimerização do etileno

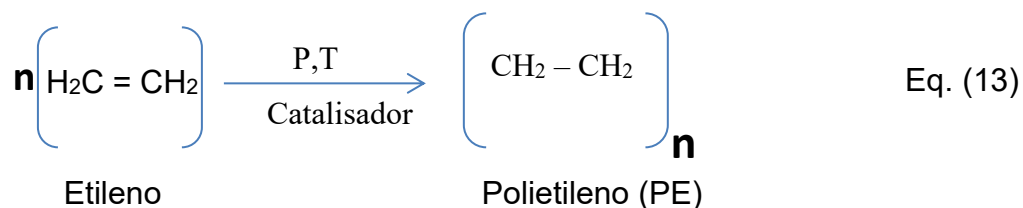
A polimerização é a reacção química que conduz à formação de polímeros, consistindo na transformação de moléculas de baixo peso molecular (monómeros) em moléculas mais pesadas e de cadeias mais extensas. Um dos monómeros que pode ser usado em reacções de polimerização, é o etileno (eteno).



As reacções de polimerização podem ser divididas em polimerização por condensação e polimerização por adição [23].

Polimerização por adição: resulta de reacções de adição do mesmo tipo de monómero. A reacção de adição ocorre com a quebra da ligação π , que resulta

em átomos com radicais livres que ficando quimicamente activos para se ligarem a outros átomos. No caso em estudo, os polímeros mais importantes são polímeros etilénicos, derivados do etileno (eteno), conforme pode-se verificar na reacção através da equação 13.



Tratando-se do processo de polimerização no sector industrial petroquímico, usa-se o catalisador, pois este possui a capacidade de:

a) Aceleração da reacção

- Aumento da velocidade de reacção: Os catalisadores aumentam a velocidade das reacções de polimerização permitindo que a conversão de monómeros em polímeros ocorra em um tempo significativamente menor.
- Redução da temperatura e pressão: Com o uso de catalisadores, as reacções de polimerização podem ocorrer em condições de temperatura e pressão mais baixas do que seriam necessárias sem o catalisador, economizando energia e reduzindo custos operacionais.

b) Controle da estrutura do polímero

- Controle da Massa Molecular: Catalisadores permitem o controle preciso do peso molecular do polímero resultante, o que é importante para determinar as propriedades físicas do produto final, como sua resistência, flexibilidade, e ponto de fusão.
- Controle da Microestrutura: Os catalisadores também permitem controlar a microestrutura dos polímeros, como a distribuição de ramificações e a configuração isotática, sindiotática ou atática

(relacionadas à regularidade na disposição dos grupos laterais ao longo da cadeia polimérica), o que afecta directamente as propriedades mecânicas e térmicas do polímero.

c) Melhoria da qualidade do produto final

- Polímero Mais Puro: O catalisador minimiza as reacções secundárias que podem levar à formação de subprodutos indesejados, resultando, deste modo, na síntese de polímeros mais puros e consistentes;
- Homogeneidade do Produto Final: O uso de catalisadores adequados pode garantir uma distribuição mais uniforme das cadeias poliméricas, resultando em materiais com propriedades mais homogéneas e previsíveis.

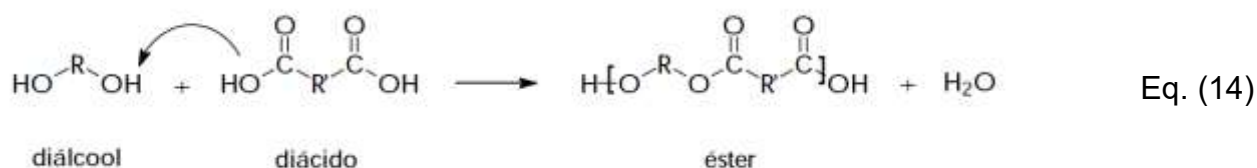
Para a indústria petroquímica em estudo, no processo de polimerização, utiliza-se o catalisador *Ziegler-Natta heterogéneo*, muito comum na polimerização do etileno. O catalisador Ziegler-Natta heterogéneo, na polimerização do etileno, favorece a capacidade de produzir polietileno com propriedades específicas e desejadas, como alta densidade e linearidade. Além disso, sua alta actividade catalítica, facilidade de separação do produto final, e viabilidade económica tornam-no a escolha preferida na produção em larga escala de polietileno, que é um dos polímeros mais amplamente utilizados.

O catalisador é caracterizado pela combinação de metais pertencentes a duas classes diferentes. A primeira classe compreende os sais de metais de transição (tipicamente titânio, zircónio ou vanádio) abrangendo os grupos IV-VIII da tabela periódica e fazem referência ao grupo B da tabela periódica. A segunda classe é formada por compostos organo-metálicos, que apresentam em sua estrutura metais (normalmente alumínio) dos grupos I-IV da tabela periódica e fazem referência ao grupo A da tabela periódica, quase sempre ligados a agrupamento alquila [24].

Polimerização por condensação: é um processo de formação de polímeros em que os monómeros unem-se para formar longas cadeias poliméricas, libertando pequenas moléculas como subprodutos, geralmente água, metanol, ou ácido clorídrico, durante a reacção.

A diferença entre a polimerização por adição e a polimerização por condensação consiste no facto de a última ocorrer entre moléculas bifuncionais (diol, diálcool, glicol, diácido, diamina). As moléculas bifuncionais são compostos químicos que contêm duas funcionalidades ou grupos funcionais distintos em sua estrutura molecular. Esses grupos funcionais podem ser, por exemplo, grupos hidroxilo (-OH), grupos carboxilo (-COOH), aminas (-NH₂), ou outros grupos reactivos que podem participar de reacções químicas.

No exemplo mostrado na reacção de polimerização por condensação abaixo um diálcool e um diácido formam um composto molecular (éster) que resulta da condensação destas duas moléculas diferentes. O processo pode repetir-se e acabar formando um polímero (poliéster), conforme está ilustrado na reacção química expressa pela equação 14.



A produção do polietileno (PE) petroquímico resulta comumente da polimerização por adição. Os principais polietilenos aqui considerados são o PEBD (polietileno de baixa densidade), PEAD (polietileno de alta densidade) e o PEBDL (polietileno de baixa densidade linear).

Tabela 1: Comparação entre as principais propriedades do PEBD, PEBDL e PEAD [25].

Propriedades	PEAD	PEBDL	PEBD
Cadeia	Linear	Linear	Ramificada
Densidade (g/cm)	0.94 – 0.97	0.92 – 0.94	0.92
T _m (°C)	>130	110 – 130	110
Participação no mercado (%)	45%	36%	19%

4.2.3. Processo de transformação de polietilenos para obtenção dos artigos petroquímicos: extrusão, sopro e injeção

Para a produção de produtos finais petroquímicos depois do processo de polimerização, os polímeros são submetidos ao processo de transformação, envolvendo os processamentos de moldagem por injeção, extrusão e sopro

Moldagem por injeção: A injeção é um processo de moldagem no qual um material termoplástico, como o PEAD na forma de *pellet*, é aquecido até que ocorra a sua plastificação, e injectado em uma cavidade de molde.

A maior parte dos artigos produzidos com base no polietileno são processados através do método de moldagem por injeção, onde o polímero é fundido em um cilindro de metal aquecido, denominado canhão, que acumula o material. Quando cheio, o material é empurrado por uma rosca, passando por um bico, onde é injectado dentro das cavidades do molde, tomando assim a forma desejada após um período de resfriamento [26]. A figura 7, ilustra a estrutura de uma máquina injectora.

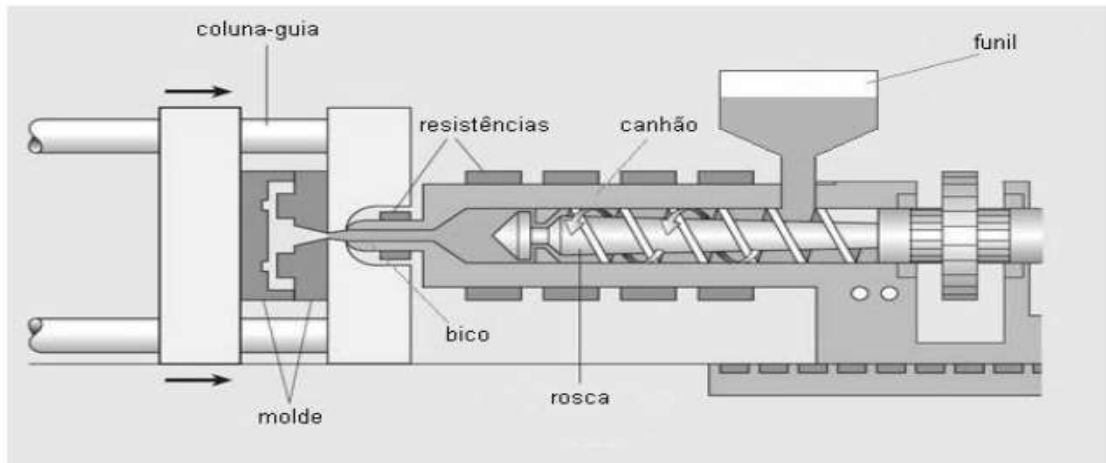


Figura 7: Estrutura de uma máquina injetora e seus principais componentes [26].

Moldagem por extrusão: A moldagem por extrusão é um processo de fabricação em que um material, geralmente um polímero, é empurrado ou forçado a passar através de um molde (orifício) para formar um objecto com uma seção transversal constante. A forma do objecto resultante é determinada pela forma desse orifício (também chamado de matriz).

O processo de extrusão é muito utilizado pela indústria de plásticos devido à sua grande aplicabilidade na produção de peças contínuas tais como tubos, mangueiras, perfis e filamentos, entre outros artigos [26]. O material introduzido no funil cai em uma rosca transportadora que é chamada de parafuso sem fim, e é transportado por um cilindro aquecido a uma temperatura que varia de 200°C à 220°C, através de resistências eléctricas, passando, normalmente, por três zonas. Na zona de alimentação, o material é apenas aquecido até o seu ponto de fusão a uma temperatura aproximadamente de 180°C, e direccionado para a zona seguinte, de compressão, onde a temperatura é de 190°C.

Na zona de compressão, a distância entre as lâminas de rosca (ou filetes da rosca) e a parede do cilindro diminui, comprimindo o material e promovendo, assim, a sua plastificação.

Na zona de extrusão, o material já está quase totalmente fundido. Ele passa por uma compressão adicional, o que aumenta a pressão e a temperatura do material, muitas vezes alcançando cerca de 200°C ou mais, dependendo do tipo de plástico utilizado. Essa compressão ajuda a garantir que o material esteja homogêneo e livre de bolhas de ar. Antes de ser extrudado pela matriz (o molde que dá forma ao produto final), o material fundido passa por um conjunto de telas de aço. Essas telas agem como filtros, retendo possíveis impurezas ou contaminantes presentes no material. Isso assegura que os produtos finais sejam mais puros e de melhor qualidade. Após passar pelas telas de filtragem, o material é forçado a atravessar a matriz. Ao sair da matriz, o material ganha a forma pretendida, que pode ser, por exemplo, um tubo, um perfil de janela, ou um filamento contínuo [26]. Tem-se o exemplo duma máquina extrusora na figura 8.

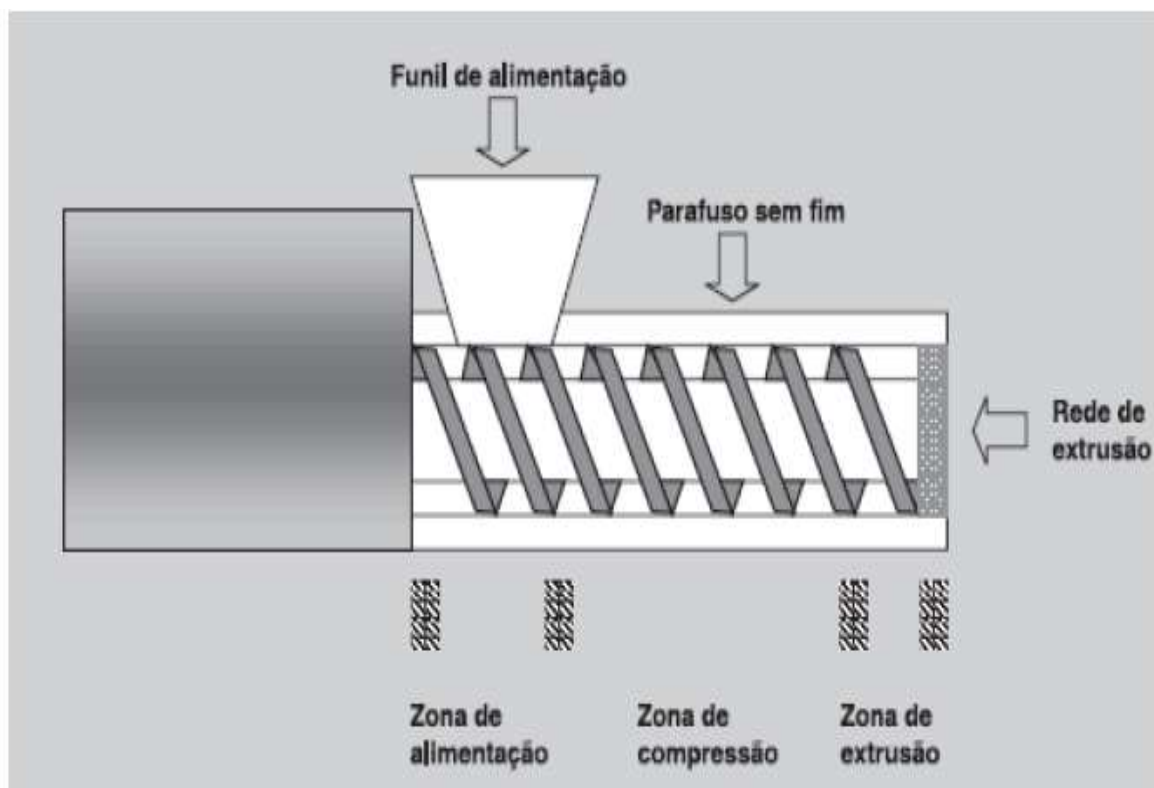


Figura 8: Estrutura de uma máquina extrusora e seus principais componentes [26]

Moldagem por sopro: A moldagem por sopro é um processo de produção de objectos de parede oca ou dupla a partir de materiais termoplásticos. Como ilustra-se na figura 9.

A primeira etapa envolve a produção de um tubo quente, conhecido como *parison*, termo derivado da indústria do vidro. O *parison* pode ser produzido, conforme indicado, por dois métodos, extrusão ou injeção. No caso de injeção, é denominado pré-forma ou forma preliminar. A forma preliminar aquecida é colocada entre duas metades do molde de sopro, que fecha e fixa a pré-forma em torno dele. O tubo aquecido é soprado contra a parede da cavidade e o plástico ou resina derretida toma a forma do molde enquanto é resfriado. Após a etapa de resfriamento a peça é ejectada do molde. No caso de peça extrudada, é necessário retirar o *flash* (excesso de plástico ao redor da peça) para posterior acabamento.

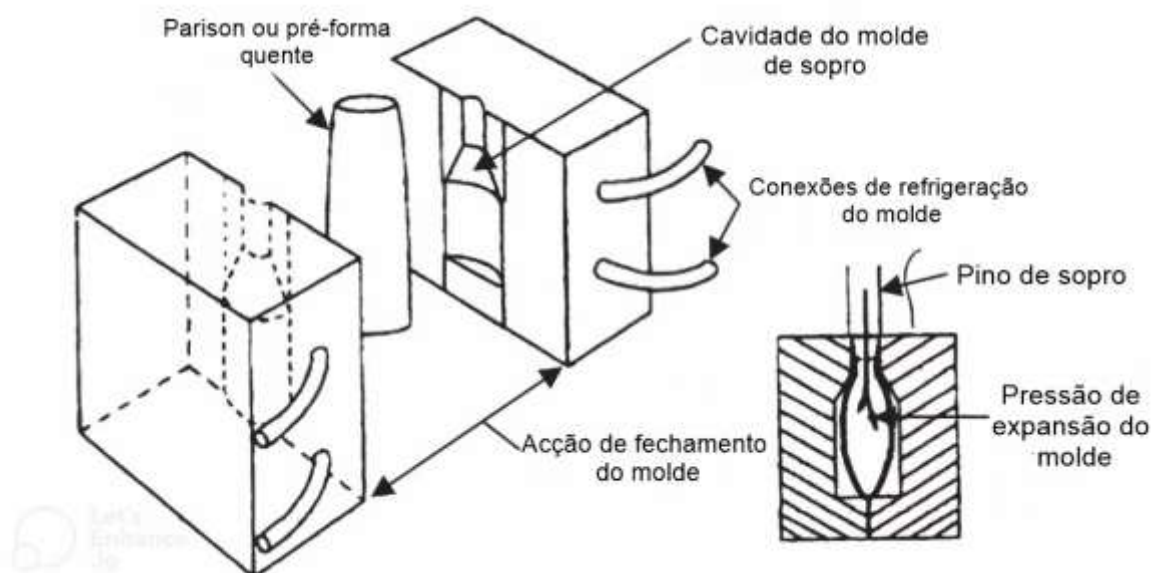
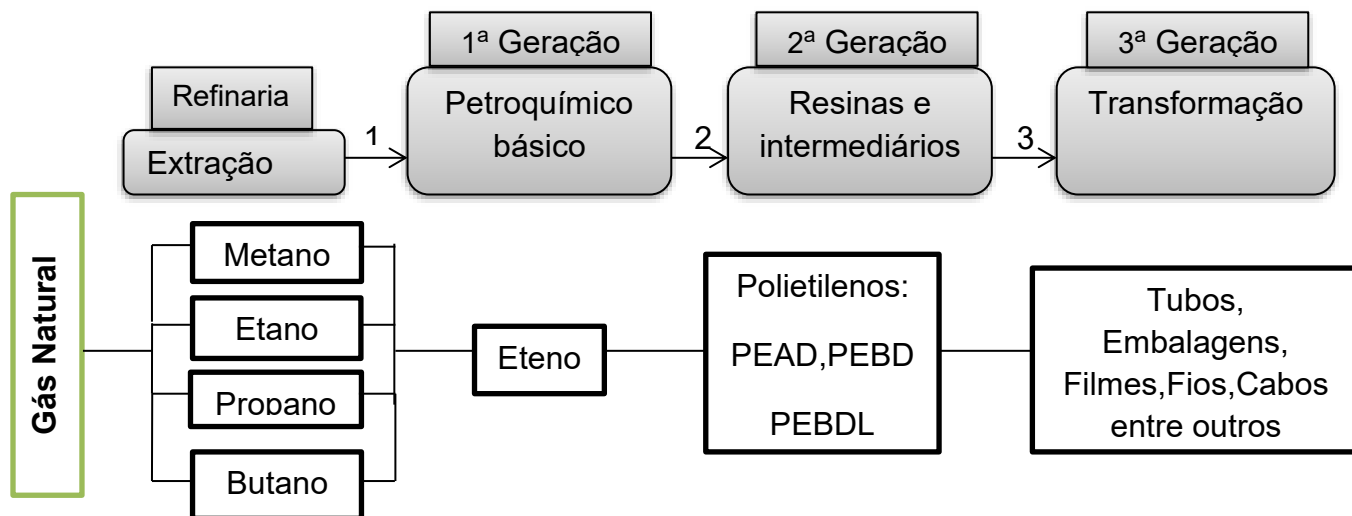


Figura 9: Processo básico de moldagem por sopro [26].

Como indicado anteriormente, a moldagem por sopro pode utilizar métodos de extrusão ou injeção para o processamento. Conforme os processos descritos, a figura 10 mostra a cadeia petroquímica que usa componentes do gás natural

(metano, etano, propano e butano) como matéria-prima e os processos de transformação.



1 Craqueamento a vapor

2 Polimerização do etileno

3 Transformação de polietileno em produtos acabados como tubos, embalagens, entre outros

Figura 10: Cadeia petroquímica que utiliza o gás natural para a produção de produtos petroquímicos [12].

5. MÉTODOS DE ESTIMATIVA DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA GERADOS A PARTIR DO PROCESSAMENTO DO GÁS NATURAL

5.1. Uso energético do gás natural

No sector energético, o gás natural é utilizado, sobretudo, na geração de energia através da sua queima em centrais termoeléctricas. No geral, o seu uso, para a geração de energia, é favorecido pela eficiência energética que proporciona devido ao seu estado físico que determina uma combustão com elevada eficiência química e mecânica.

Com o desenvolvimento tecnológico actual, o gás natural passou a ser um combustível privilegiado para as centrais termoeléctricas que usam o Ciclo Combinado devido à necessidade, não só de maximizar a eficiência energética na conversão, como também às restrições relativas às emissões de gases de efeito estufa, cujas consequências são a maior preocupação ambiental global actual. Com efeito, o Ciclo Combinado usa as duas tecnologias de turbinas, a vapor e a gás, proporcionando um reaproveitamento dos gases de exaustão produzidos na turbina a gás para produzir energia adicional na turbina a vapor.

As duas tecnologias combinadas no Ciclo em análise obedecem aos Ciclos de Brayton e de Rankine, nas turbinas a gás e a vapor, respectivamente. As ilustrações e a descrição que se seguem resumem esta tecnologia.

Turbina a gás (Ciclo de Brayton)

Em geral, as turbinas a gás operam em um ciclo aberto, como está ilustrado na figura 11. O ar em condições ambientais, é admitido no compressor, onde sofre compressão e, conseqüentemente, a sua temperatura eleva-se. O ar comprimido é usado para alimentar o processo de combustão, na Câmara de Combustão, onde além do ar (comburente) também se introduz o gás natural (combustível). Esta combustão é feita, por regra, à pressão constante. O esquema abaixo resume o Ciclo de Brayton, com a turbina a gás (Fig.11).

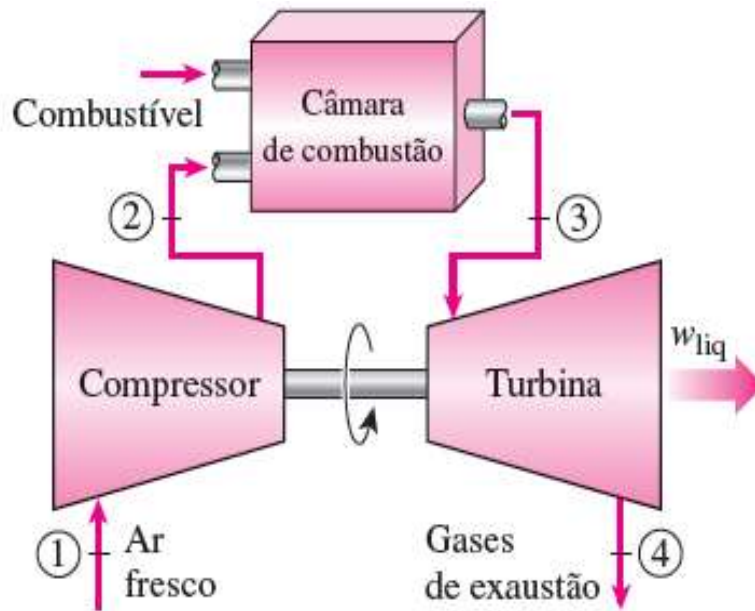


Figura 11: Uma turbina a gás de ciclo aberto [28].

Os gases de combustão resultantes, a uma temperatura elevada, são admitidos na turbina onde expandem-se até à pressão atmosférica, realizando trabalho (de expansão) e gerando a potência. Após a geração de potência, os gases de combustão (ou de exaustão) são expelidos para a atmosfera (não há recirculação). Novo ar deverá ser admitido para que o ciclo seja reiniciado. Por esta razão, o ciclo é classificado como aberto.

Turbina a vapor (Ciclo de Rankine)

O Ciclo de Rankine ideal não envolve nenhuma irreversibilidade interna, e pode-se ilustrar conforme indica a figura 12.

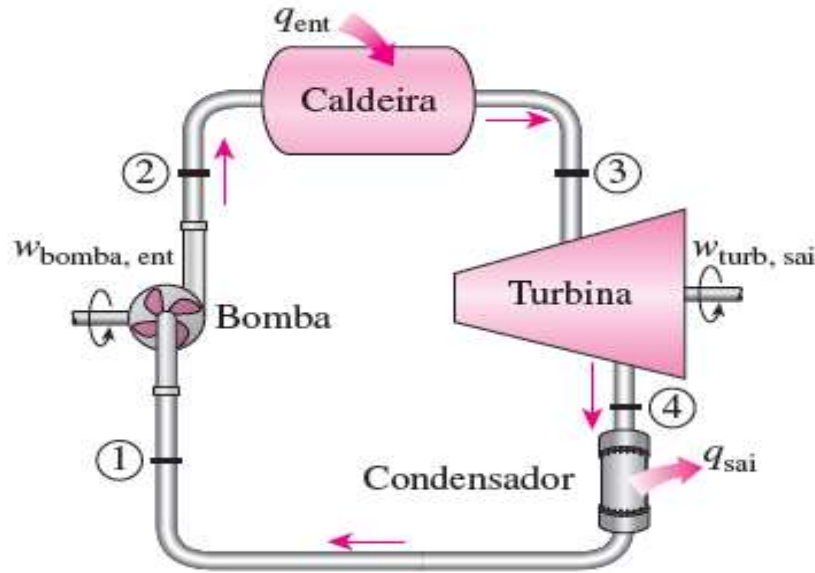


Figura 12: Ciclo de Rankine simples e ideal [28].

No Ciclo de Rankine, usa-se água como fluido de trabalho, sendo admitida na bomba, como um líquido saturado, e comprimida de maneira isentrópica até à pressão de operação da caldeira. A temperatura da água aumenta ligeiramente durante esse processo de compressão isentrópica devido a uma ligeira diminuição do seu volume específico. A água entra na caldeira como um líquido comprimido, e sai como vapor superaquecido.

O vapor da água superaquecido, isto é, acima da sua temperatura de saturação, entra na turbina, expande-se de forma isentrópica e produz potência, transmitida a um gerador eléctrico. O vapor, após realizar trabalho na turbina, perde calor e pressão, sofrendo, normalmente, uma condensação parcial, tornando-se uma mistura de líquido (traços) e vapor saturado ou vapor misto. O vapor misto é condensado à pressão constante no condensador, rejeitando calor para um meio de resfriamento como água de um lago, um rio ou atmosfera, no último caso, com recurso a torres de arrefecimento. O condensado é água saturada que entra na bomba, para reiniciar o ciclo.

A caldeira é um grande trocador de calor, no qual o calor originário de gases de combustão, é transferido para água essencialmente a uma pressão constante.

A caldeira, incluindo a região onde o vapor é superaquecido, também é chamada de gerador de vapor.

Ciclo combinado gás – vapor

O ciclo combinado apresenta eficiência térmica mais alta que qualquer um dos ciclos executados individualmente. Devido à temperatura média mais alta com a qual o calor é fornecido, os ciclos de turbina a gás têm maior potencial para eficiência térmica alta. O principal factor que contribui para a alta eficiência do ciclo combinado é o reaproveitamento do calor que seria desperdiçado em um ciclo convencional (refere-se a um processo em que uma única tecnologia de conversão de energia é usada, sem reaproveitar o calor residual). Nos sistemas de turbina a gás, os gases de escape que saem da turbina ainda estão a temperaturas muito elevadas (em torno de 500°C ou mais). No ciclo combinado, esse calor é utilizado para gerar vapor em uma caldeira de recuperação de calor, que acciona uma turbina a vapor. Assim, a energia que seria dissipada para o ambiente é reaproveitada para gerar trabalho adicional, aumentando significativamente a eficiência do ciclo combinado como ilustra-se na figura 13.

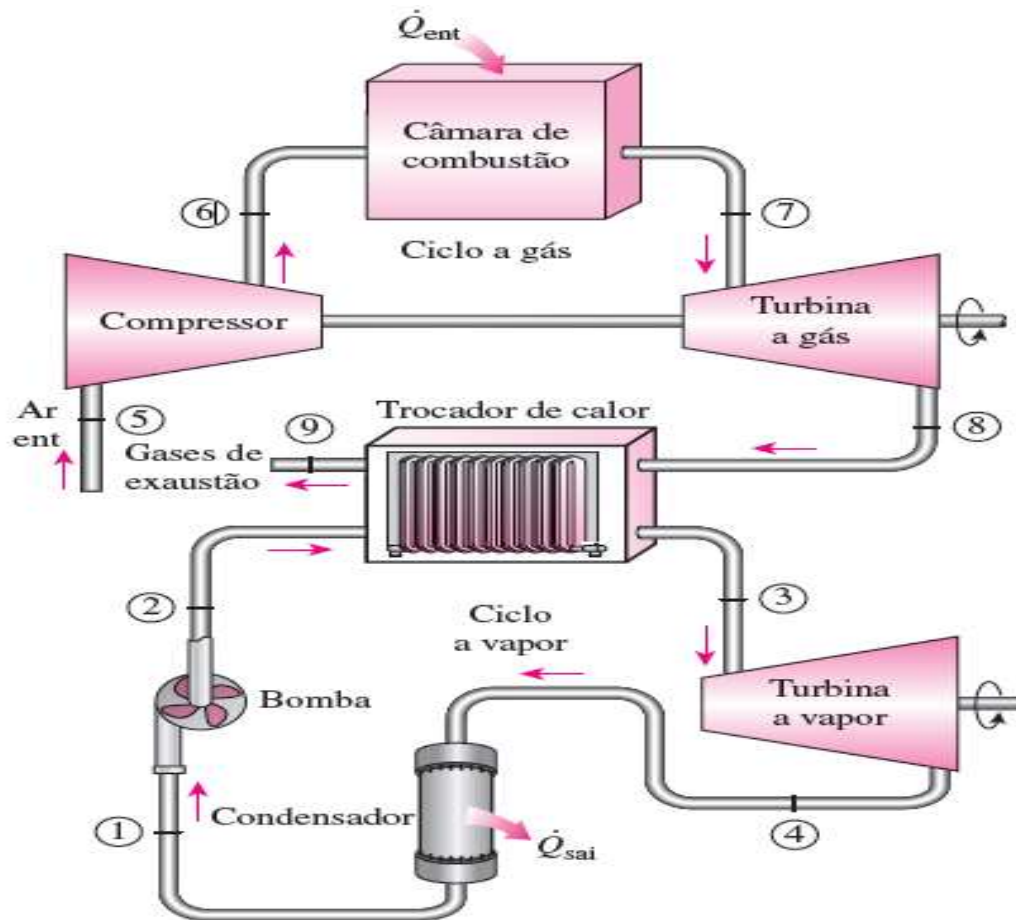


Figura 13: Ciclo Combinado [28].

Uma vez conhecidas as tecnologias de combustão para a geração de calor durante a queima do gás natural, podem-se estimar as emissões de gás de efeito estufa usando a equação 13, usando o guião do IPCC para inventários de gases de efeito estufa [29].

$$\text{Emissões}_{\text{GHG},i,j} = \text{consumo de combustível}_{i,j} \times \text{factor de emissão}_{\text{GHG},i,j} \quad \text{Eq. (15)}$$

Onde:

- | | |
|-------------------------------|---|
| GHG

i, j | <ul style="list-style-type: none"> - Tipo de gás de efeito estufa (CO₂, CH₄, N₂O) - i tipo de combustível, j tipo de tecnologia |
|-------------------------------|---|

Emissões_{GHG,i,j}	- Emissões de um determinado tipo de combustível e tecnologia (kg do gás de efeito estufa em consideração)
consumo de combustivel_{i,j}	- Quantidade de combustível por tipo de tecnologia (TJ)
factor de emissao_{GHG,i,j}	- Factor de emissão de um determinado gás de efeito estufa por tipo de combustível e tecnologia (kg gases de efeito estufa/TJ)

Desta forma, pode-se estimar a quantidade de gases de efeito estufa, utilizando as tecnologias de combustão que podem ser usadas para a geração de electricidade. Sendo assim, o tipo de gás, maior contribuidor nas mudanças climáticas, é o dióxido de carbono (CO₂). O dióxido de carbono equivalente (CO₂-eq) é uma unidade utilizada para estabelecer a equivalência entre todos os gases de efeito estufa com base no seu potencial de aquecimento global (GWP). Isso significa que as emissões de outros gases de efeito estufa, como metano (CH₄) e óxido de nitrogénio (N₂O), são convertidas em termos de CO₂-eq. Assim, o CO₂-eq permite avaliar o impacto conjunto de todos os gases de efeito estufa na atmosfera, facilitando a comparação de suas contribuições para as mudanças climáticas. O GWP de um gás de efeito estufa está relacionado com a capacidade deste gás em absorver calor na atmosfera durante um determinado período. Assim, esta capacidade é comparada à equivalente capacidade de absorção de calor pelo dióxido de carbono. Deste modo, a partir dessa comparação, calcula-se a quantidade de CO₂ que seria emitida para obter o mesmo efeito de aquecimento global. Assim sendo, a fórmula de estimativa das emissões do CO₂-eq pode ser definida pela equação 14, com um período de 100 anos:

$$\text{Emiss de CO}_2\text{eq} = E \text{ CO}_2 + 28 \times E \text{ CH}_4 + 265 \times E \text{ N}_2\text{O} \quad \text{Eq.(16)}$$

Onde:

Emiss de CO₂eq - Emissões de dióxido de carbono equivalente

E CO₂	-	Emissões de dióxido de carbono
E CH₄	-	Emissões de metano
EN₂O	-	Emissões de óxido nitroso

E para proceder às estimativas das emissões provenientes da combustão do gás natural, recorreu-se aos dados indicados na Tabela 2.

Tabela 2: Factores de emissão para o cálculo das emissões gasosas de efeito estufa (CO₂) [29]

Tecnologia	Combustível	EF (kg CO₂/TJ)	PCI (MJ/kg)
Ciclo Combinado	Metano	56100	50
	Etano	61600	47,5
	Propano	63100	46,4
	Butano	65500	45,7

O factor de emissão é uma medida que relaciona a quantidade de um gás de efeito estufa (GEE) emitido a partir de uma fonte específica com a actividade que está gerando essa emissão. O factor de emissão é utilizado para calcular as emissões gasosas de efeito estufa em diversas actividades e sectores, como transporte, indústria, agricultura e geração de energia.

5.2. Uso não-energético do gás natural

O uso não-energético do gás natural refere-se à utilização do gás natural não como combustível para geração de energia (calor, electricidade ou transporte), mas como matéria-prima na fabricação de diversos bens, especialmente na produção de artigos petroquímicos.

Para o uso não-energético do gás natural, foi eleita a indústria petroquímica, mais concretamente, a linha de produção do etileno. A produção de etileno é um bloco de construção química altamente versátil, o etileno é facilmente polimerizado para a produção de polímeros como o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e o polietileno de alta densidade (PEAD). E os polímeros são transformados em artigos petroquímicos, na terceira geração.

A linha de produção do etileno não prevê o uso directo do metano, no entanto pode-se recorrer à dimerização do metano para a produção de etano como pode-se verificar na equação a seguir:



E, obtido o etano, podem-se estimar as emissões produzidas usando o factor de emissão do etano, conforme os factores de emissão disponíveis na Tabela 3.

Tabela 3: Factores de emissão de CO₂ na indústria petroquímica [30]

Matéria-prima	EF _i (ton CO ₂ /ton etileno produzido)
Etano	0,95
Propano	1,04
Butano	1,07

6. RESULTADOS E RESPECTIVA DISCUSSÃO

Para a estimativa das emissões de CO₂ usando o gás natural, na indústria petroquímica e na combustão para a geração de energia, utilizou-se como base de cálculo 1000 kg de gás natural (1 ton), com uma composição química de 86,9% de metano, 3% de etano, 1,8% de propano e 0% de butano [31].

6.1. Emissões do uso energético do Gás Natural:

O gráfico abaixo (Fig. 14) apresenta as emissões de CO₂ durante a combustão do gás natural (metano, etano, propano e butano), para a geração de electricidade em ciclo combinado, variando a eficiência desde 45% a 60%.

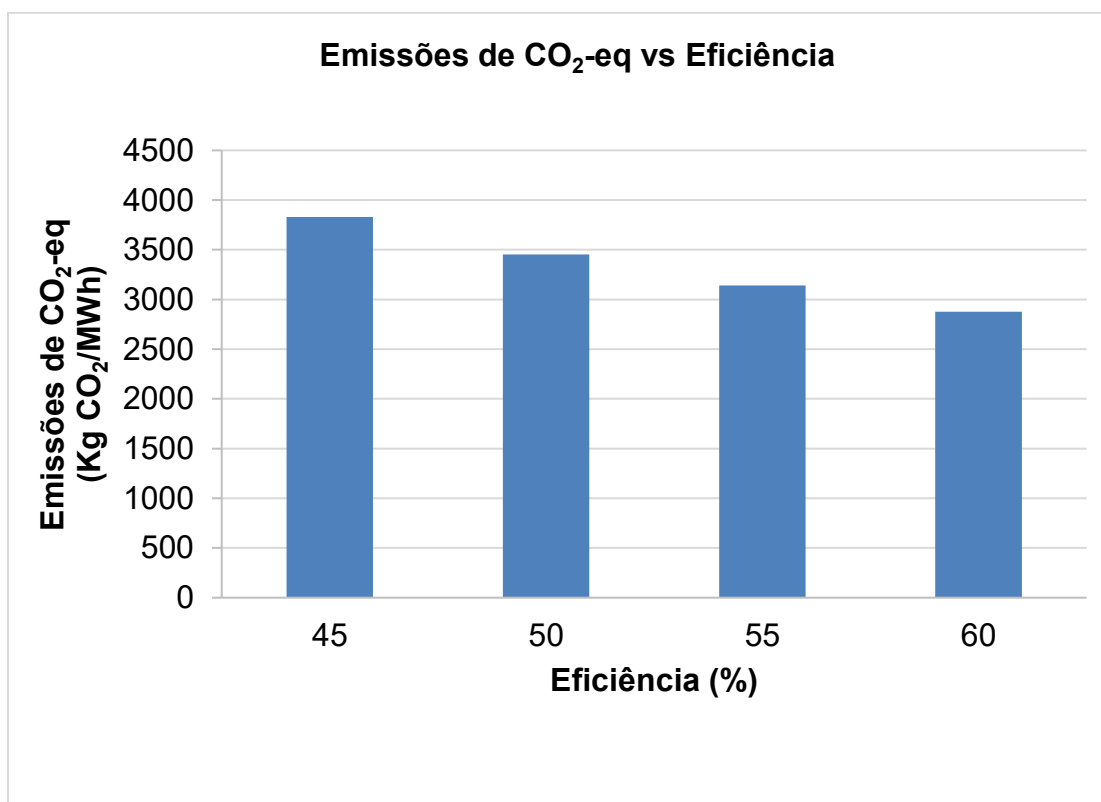


Figura 14: Estimativa das emissões de CO₂-eq na combustão do gás natural em ciclos de potência de Ciclo Combinado

O gráfico da figura 14 mostra claramente que à medida que a eficiência do ciclo combinado aumenta, as emissões de CO₂ diminuem.

Essa tendência ocorre porque uma usina mais eficiente como o ciclo combinado converte uma maior fracção da energia do combustível em electricidade útil, reduzindo as perdas energéticas na forma de calor e, conseqüentemente, diminuindo a quantidade de combustível necessária para gerar a mesma quantidade de energia eléctrica. Sendo o gás natural um combustível fóssil, sua combustão gera CO₂, e qualquer redução no consumo de combustível se traduz em menores emissões.

A redução das emissões pode ser analisada nos seguintes pontos de eficiência apresentados no gráfico da figura 14 acima:

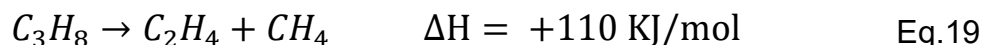
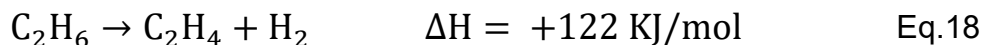
- 45% de eficiência → 3.800 kg CO₂/MWh
- 50% de eficiência → 3.400 kg CO₂/MWh (redução de 400 kg CO₂/MWh, equivalente a 10,5%)
- 55% de eficiência → 3.100 kg CO₂/MWh (redução de 300 kg CO₂/MWh, equivalente a 8,8% em relação a 50%)
- 60% de eficiência → 2.800 kg CO₂/MWh (redução de 300 kg CO₂/MWh, equivalente a 9,7%)

Ao comparar os dois extremos, de 45% para 60% de eficiência, observa-se uma redução total de 1.000 kg CO₂/MWh, o que representa uma queda de 26,3% nas emissões. Isso demonstra o impacto significativo da eficiência na sustentabilidade da geração de energia.

6.2. Emissões do uso não-energético do Gás Natural

Como dito anteriormente, a linha de produção de etileno para o uso petroquímico não prevê o uso directo de metano, o metano passa pelo processo de dimerização para a produção de etano, processo esse que necessita da queima do combustível para a geração de calor para que a dimerização ocorra e são geradas as emissões de CO₂. Com isso, para que a dimerização de metano ocorra é necessário 1527,58 MJ de energia resultante da queima do combustível gás natural, e são emitidos 75,344 kg de CO₂. Após formado o etano no processo de dimerização ele é juntamente com o etano da fracção do gás natural e passa pelo processo de *steam cracking* para a linha de produção de etileno.

Na indústria petroquímica, o processo de *steam cracking* é o processo intensivo que gera emissões significativas de CO₂, devido à queima de combustíveis fósseis para gerar calor, para que a quebra de hidrocarbonetos pesados em leves aconteça para a produção de etileno, como pode-se observar as reacções de craqueamento de fracções de gás natural para a produção de etileno.



Para a ocorrência do craqueamento de etano é necessário 1305,49 MJ de energia na combustão do gás natural, o que emite 669,36Kg de CO₂. Para o craqueamento do propano é necessário 85,62 MJ de energia na combustão do gás natural, e emite 42,588 Kg de CO₂. Resultando nas emissões de 787,292 Kg de CO₂ na produção de etileno para a indústria petroquímica. No entanto, a tecnologia de captura e armazenamento de carbono reduz essas emissões de CO₂ aproximadamente a zero (X kg CO₂≈0), O CO₂ é utilizado como uma matéria-prima para a produção de polímeros e plásticos, como policarbonato e outros materiais de engenharia.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

7.1. Conclusões

Para o trabalho em estudo pode-se concluir que:

- O uso energético do gás natural continua a ser uma fonte relevante de emissões de CO₂, apesar de ser menos emissivo que outros combustíveis fósseis;
- Mesmo com eficiências de até 60%, as centrais em ciclo combinado ainda emitem quantidades elevadas de CO₂, superiores aos da indústria petroquímica;
- A indústria petroquímica representa uma oportunidade estratégica para diversificar o uso do gás natural e reduzir as emissões, com o uso da tecnologia CCS as emissões de CO₂ aproximam-se praticamente a zero (X kg CO₂ ≈ 0);
- A produção de etileno gera menos emissões de CO₂ comparada à combustão do gás natural para energia;
- O uso não-energético do gás natural reduz as emissões de CO₂ em até 78,2% quando comparado ao pior cenário energético.

7.2. Recomendações

São dadas como recomendações as seguintes:

- Avaliar o uso dos combustíveis fósseis na produção de hidrogénio azul em Moçambique, com a aplicação da tecnologia de CCS como uma medida de mitigação as mudanças climáticas;
- Avaliar as emissões associadas à produção de fertilizantes em Moçambique, considerando o uso de combustíveis fósseis como fonte de matéria-prima.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FRANÇA, M.L. 2016 – Estimativas das emissões de gases de efeito estufa e proposta de mitigação dos impactos ambientais gerados por um empreendimento da construção civil. Dissertação (Mestrado) – curso de engenharia ambiental, Universidade Federal do rio de Janeiro, rio de Janeiro.
- [2] KRKTOVÁ, E., DANIELLIK, V., SZEMESOVA, J., TARCZAY, K., KIS-KOVACS, G., NEUZIL, V. 2019 – Non-energy use of fuels in the greenhouse gas emission reporting. *Journal atmosphere- MDPI*, v.10, issue 406.
- [3] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). *Climate Change 2021: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, 2021. Available at: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>. Accessed on: 29 Aug. 2024.
- [4] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY 2015 – World Energy outlook
- [5] PIVA, R.B. 2010 – Economia ambiental sustentável: os combustíveis fósseis e as alternativas energéticas, Porto Alegre.
- [6] ALBRECHT, E. 2017-Climatologia: fundamentos e aplicações. 3ª ed. São Paulo: Edusp
- [7] MARTIN, J. 2015 – O clima e a terra. Rio de Janeiro: Elsevier.
- [8] TSAMBA, A.J., CAMBA, N.M 2022- CLME2022/VICEM- Desafios da Engenharia na cooperação para o Desenvolvimento e Combate às Alterações Climáticas. Artigo nº 19087
- [9] IEA net zero by 2050. 2021 – A roadmap for the Global Energy Sector. Paris: International Energy Agency
- [10] SOVA, A 2016 – The role of chemical industry in a circular economy. *Journal of cleaner production*, [s.l.] V.137, P.237-244

- [11] PERRONE, O. 2010 - A indústria petroquímica no brasil, instituto brasileiro de petróleo, gás e biocombustíveis – IBP, editor interciência rio de janeiro.
- [12] BRASKEM reduz suas emissões de gases de efeito estufa 2016. Disponível em: <http://www.braskem.com/site.aspx/Releases - Detalhes - Pe Verde/ Braskem - reduz - suas - emissões - de - gases - do - efeito - estufa>
- [13] PLASTICS EUROPE. *Types of Plastics and Their Uses*. Disponível em: <https://www.plasticseurope.org/en/about-plastics/what-are-plastics>.
- [14] NAKANO, D.N. 2003 – Indústria petroquímica - relatório parcial, FINEP.
- [15] ANWAR, M.N., FAYYAZ, A., SOHAIL, N.F., KHOKHAR, M.F., BAQAR, M., KHAN, W.D., RASSOOL, K., RELTAN, M., NIZAMI, A.S. 2018 – CO₂ capture and storage: a way forward for sustainable environment.
- [16] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *CO₂ Capture and Storage: A Key Carbon Abatement Option*. Paris: OECD/IEA, 2008. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/co2-capture-and-storage>.
- [17] RUBIN, S.E. 2008 – CO₂ capture and transport.
- [18] BARCZA, M.V 2017 – Processos químicos industriais III – petroquímica v.10 pp.1 – 13.
- [19] LEITE, L.F. 2013 – Olefinas leves: tecnologia, mercado e aspectos econômicos. Rio de Janeiro pp. 196
- [20] REN, T.; PATEL, M. K.; BLOK, K. 2010 - *Steam cracking: energy use, CO₂ emissions and production costs*. In: SMITH, J.; DOE, A. (Eds.). *Chemical Engineering for Sustainable Development*. New York: Springer, Cap. 4, p. 89-120.
- [21] TARAFDER, A., LEE, B.C.S., RAY, A.K., RANGAIAH, G. P. 2005 – Multi-objective optimization of an industrial ethylene reactor using a non dominated sorting genetic algorithm, ind.eng,chem. Res., v.44, pp.124 – 141.

- [22] McKETTA, J., WESMANTEL, G.E. 1982 – Encyclopedia of chemical processing and design. Eds. John Wiley and sons: New York pp.46
- [23] FERNANDES, F.A.N. 2004 – Introdução à modelagem de sistemas de polimerização, 1ª ed.
- [24] CALLISTER, W.D. 2007 – Materials science and engineering: an introduction, 7th ed.
- [25] COUTINHO, F., MELLO, I., SANTA MARIA, L.C. 2003 – Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros: ciência e tecnologia v.13, pp. 1 – 13.
- [26] BRYDSON, J.A. 1999 – Plastics Materials. 7th ed., Polytechnic of North London.
- [27] LEE, NORMAN.C. 2006 – Practical guide to blow moulding, attractive design Ltd.
- [28] ÇENGEL, Y.A., BOLES, M.A. 2013 – Termodinâmica, 7th ed. Dados electrónicos, Porto Alegre: AMGH.
- [29] IPCC 2006 – Stationary Combustion. V.2, Ch. 2
- [30] IPCC 2006 – Guidelines for national greenhouse gas inventories: Chemical Industry Emissions. V.3, Ch.3.
- [31] KIDNAY, A.J., PARRISH, W.R. (2006) – Fundamentals of Natural Gas Processing. CRC Press.
- [32] DAOGLOU, V., FAAL, A.P.C., SAYGIN, D., PATEL, M.K., WICKE, B., VUUREN, D.P.V. 2014 – Energy demand and emissions of the non-energy sector. Energy and Environmental science, v. 7, pp. 482.
- [33] FREED, R., MINTZ, C., LANZA, R., HOCKSTAD, L. 2005 – Analytic framework for analyzing non-energy uses of fossil fuel as petrochemical feedstock in the USA. Resources, Conservation and Recycling, V. 45, pp. 275 – 294.

- [34] HUSSAIN, D DZOMBAK, D.A., JARAMILLO, P., LOWRY, G.V. 2013 – Comparative lifecycle inventory (LCI) of greenhouse gas (GHG) emissions of enhanced oil recovery (EOR) methods using different CO₂ sources, international journal of greenhouse gas control, v. 16, pp. 129 – 144.
- [35] M, WEISS. M.L., NEELIS, K., BLOCK., M, PATEL. 2008 – Non-energy use and related carbon dioxide emissions in Germany: Resources, conservation and recycling, vo.52, pp. 1252 – 1265.
- [36] MUQUEGO, GABRIEL 2021 – Relatório de inventário de gases de efeito estufa no sector de energia ano de 2010 - 2019
- [37] NEELS, M.L., PATEL, M., GIELEN, D.J., BLOCK, K. 2005 – Modeling CO₂ emissions from non-energy use with the non-energy use emission accounting tables (NEAT) model, v.45, pp. 226 – 250.
- [38] NEELS, M.L., PATEL, M., BLOCK, K. 2005 – CO₂ emission and carbon storage resulting from the non-energy use of fossil fuels in the Netherlands, NEAT results for 1993 – 1999, v. 45, pp. 251 – 274.

