

## NOVOS TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO $\text{AlNbO}_4/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ SELETIVOS A $\text{H}_2$ NA GERAÇÃO DE ENERGIA LIMPA

R. D. Barbosa<sup>1,2</sup>, G. M. da Cruz.<sup>1</sup>, G. G. Cortez<sup>2</sup>, P. H. L. N. A. Santos<sup>1,2</sup>, J. A. J. Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Pesquisas, Laboratório Associado de Combustão e Propulsão

<sup>2</sup> Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Dep. de Engenharia Química  
E-mail para contato: renatodiasbarbosa@gmail.com

**RESUMO** – Buscando viabilizar a produção de energias limpas com baixa emissão de gases que contribuem com o efeito estufa, o grupo de catálise do LCP/INPE vem desenvolvendo um novo material, denominado neste trabalho transportador de oxigênio (TO), aplicável ao processo de Reforma com Recirculação Química (CLR). No processo CLR, hidrocarbonetos gasosos são parcialmente oxidados, produzindo assim gás de síntese, principal intermediário para a geração de hidrogênio molecular ( $\text{H}_2$ ). O uso da nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) como TO neste processo é inédito na literatura pertinente e mostrou, em testes preliminares, resultados promissores em relação à sua alta seletividade aos produtos de interesse ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ). No CLR, um fluxo contínuo de TOs circula entre dois reatores de leito fluidizado (reator de ar e reator de combustível), sofrendo sucessivos ciclos de redução e oxidação. Assim o contato direto entre combustível e ar é evitado. O processo CLR é regido segundo a seguinte reação global ( $\text{CH}_4 + \text{Me}_x\text{O}_y \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{Me}_x\text{O}_{y-1}$ ). Neste contexto, o presente trabalho apresenta a síntese, caracterizações e avaliação reacional de TOs compostos de diferentes teores de Nb nos materiais  $\text{AlNbO}_4/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Testes reacionais foram conduzidos em microbalança termogravimétrica e em reator de leito fixo. A mistura efluente da reação foi analisada por espectrometria de massas e cromatografia gasosa. Os TOs foram avaliados em diferentes condições de reação e os resultados mostram alta seletividade à reforma do metano com produção de gás de síntese.

### 1. INTRODUÇÃO

Acredita-se que o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) poderá ser o combustível do futuro, pois sua combustão completa resulta em água, isenta de produção de gases do efeito estufa. Quando comparado a outros combustíveis, o hidrogênio apresenta a mais alta taxa de energia por unidade de massa e por esse motivo tem sido usado em missões espaciais. O  $\text{H}_2$  molecular apresenta também grande importância e aplicabilidade industrial, sendo usado em numerosos processos, podendo um dia ser distribuído na forma de gás ou liquefeito, por meio de dutos ou em tanques, a exemplo da atual maneira de distribuição do GLP. Apesar do hidrogênio ser o mais leve e o mais abundante elemento químico, representando 75% da massa total do universo e de ocupar a terceira posição em abundância na crosta terrestre, perdendo apenas para o oxigênio e silício, não se observa a ocorrência de hidrogênio molecular na atmosfera terrestre, sendo encontrado apenas na forma de compostos tais como água e hidrocarbonetos.

Um dos usos desta importante substância ( $H_2$ ) está relacionado à geração de energia elétrica em células a combustível ou células de energia. Estas células são equipamentos capazes de transformar energia química contida no combustível em energia elétrica com alta eficiência e livre de emissões de gases do efeito estufa. O hidrogênio é um insumo químico necessário a uma extensa gama de processos, desde a indústria de alimentos a refinarias de petróleo. Indústrias químicas e refinarias usam o hidrogênio molecular para produção de commodities, compostos químicos como toluenodiamina, cicloexano, peróxido de hidrogênio e amônia e em processos como hidrodessulfurização e hidrocrackeamento catalítico. É usado também em reações de hidrogenação e na produção de fármacos. Plantas industriais para síntese de amônia geralmente produzem seu próprio  $H_2$ , tendo em vista o elevado volume de gás utilizado para a redução de  $N_2$  a  $NH_3$ , correspondendo a aproximadamente 40% do consumo mundial de  $H_2$ . Na indústria metalúrgica participa no recozimento do aço. É também usado na produção, corte e soldagem de vidros especiais (quartzo e fibras ópticas). Grandes quantidades de hidrogênio são usadas na indústria alimentícia, principalmente em processos de hidrogenação de óleos e gorduras, entre outros usos industriais (Armor, 1999).

A não emissão de gases estufa, nestes casos, depende da maneira como o  $H_2$  é produzido. Tendo em vista que uma grande parte da produção industrial do hidrogênio se dá a partir da reforma do gás natural, podemos classificá-la como uma forma de armazenamento de energia e também como fonte indireta de produção de  $CO_2$ . Atualmente pesquisas relacionadas ao sequestro de carbono investigam alternativas para mitigação das emissões de gases que causam o efeito estufa.

O gás natural é um produto abundante em todo o planeta, sua composição varia de região para região, consistindo em grande parte de metano, juntamente a etano e propano, podendo-se observar também a presença de  $CO_2$  e  $H_2S$  em algumas regiões. Outra importante fonte de metano é o biogás, gerado pela decomposição de matéria orgânica, o qual é composto majoritariamente por  $CH_4$  (55-65%) e  $CO_2$  (30-45%). Processos de conversão de metano em hidrogênio ( $H_2$ ) e outros produtos químicos têm sido estudados extensivamente nos últimos anos.

O principal processo industrial para produção de hidrogênio é a reforma catalítica a vapor de gás natural, tecnologia que permanece dominante há décadas e é capaz de converter gás natural em gás de síntese, uma mistura de hidrogênio ( $H_2$ ) e monóxido de carbono (CO). O gás de síntese é o intermediário mais importante para produção de hidrogênio molecular, amônia, metanol e muitos outros compostos químicos. O processo de reforma a vapor apresenta algumas desvantagens, por exemplo, alto custo operacional, pois exige o emprego de grande quantidade de energia, tendo em vista que a reação é endotérmica e ocorre a temperaturas elevadas. Além disso, tal processo apresenta razão  $H_2/CO$  elevada, sendo inadequado para a síntese de metanol ou hidrocarbonetos de cadeia longa pelo processo de Fischer-Tropsch. Finalmente, tal processo demanda grande quantidade de vapor para minimizar a formação de depósito de carbono sobre o catalisador e aumentar a conversão do metano (Armor, 1999).

Quando se objetiva a produção de hidrogênio molecular, a mistura gasosa, produto da reforma a vapor, é enviada para um reator de deslocamento gás-água (SHIFT), que através de

uma reação catalítica exotérmica, usa vapor d'água para elevar a concentração de hidrogênio e transformar CO em CO<sub>2</sub>. A mistura final segue para processos de purificação por adsorção a pressão modulada (PSA do inglês "*Pressure Swing Adsorption*"), destilação fracionada ou criogênica, ou ainda separação por membranas permeáveis a hidrogênio, como a membrana de paládio. O processo de reforma a vapor gera grandes quantidades de CO<sub>2</sub>, tendo em vista que o combustível é queimado para manter a alta temperatura de operação. Uma saída para evitar estas emissões seria separar o CO<sub>2</sub> e armazená-lo geologicamente, porém isto, neste caso, é relativamente caro, inviabilizando sua efetivação. Como alternativa seria usar parte do hidrogênio produzido para manter o aquecimento do processo, entretanto, isto acarretaria em uma diminuição de produtividade e consequentemente redução da eficiência do processo.

Abaixo, são apresentadas as reações dos 4 principais processos catalíticos de produção de H<sub>2</sub> molecular:



A reação (1) representa o processo de reforma a vapor (Steam Reforming), a reação (2) corresponde ao processo de reforma seca (Dry Reforming), a reação (3) ao processo de oxidação parcial (Partial Oxidation) e a reação (4) ao processo de deslocamento gás-água (Water-Gas Shift).

Observa-se na literatura combinações entre os processos de reforma anteriormente descritos, como é o caso da reforma autotérmica do metano. Neste processo são combinadas as reações de reforma a vapor e oxidação parcial do metano. Desta maneira é possível aproveitar a energia liberada na oxidação parcial para suprir a demanda energética da reação endotérmica de reforma a vapor. Apesar da composição do produto depender da mistura de reagentes, é possível a obtenção de uma razão H<sub>2</sub>/CO = 2, a qual é adequada ao processo de síntese por Fischer-Tropsch (Armor, 1999).

### Combustão e Reforma com Recirculação Química

Dois dos novos processos atualmente propostos para geração de calor ou de H<sub>2</sub> são: Combustão com Recirculação Química – CLC, "*Chemical-looping Combustion*" e Reforma com Recirculação Química – CLR, "*Chemical-Looping Reforming*"; que visam a oxidação de um hidrocarboneto gasoso, gás natural ou, como modelo, o metano, através da ação de um material aqui chamado de transportador de oxigênio (TO). Os TOs são os protagonistas nos processos de CLR e CLC, sendo constituídos por óxidos metálicos, mássicos ou suportados. Eles são responsáveis por transferir oxigênio do ar ao combustível, sendo que esta transferência ocorre sem o contato direto entre combustível e ar atmosférico, o que elimina os custos de separação de

$N_2$  e  $O_2$  não consumido, bem como praticamente elimina a formação de gases causadores do efeito estufa, tal como  $NO_x$  (Adanez *et al.*, 2012). Os processos CLC e CLR podem ser representados esquematicamente segundo o diagrama apresentado a seguir.

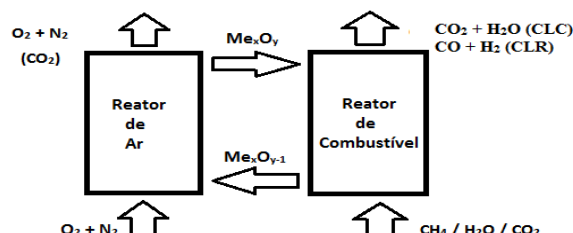


Figura 1 – Esquema de funcionamento dos processos CLC e CLR

No processo CLC, objetiva-se a combustão, ou seja, oxidação completa do combustível, produzindo calor e uma mistura gasosa de vapor d'água e dióxido de carbono. A mistura gasosa é facilmente separada;  $CO_2$  puro é obtido condensando-se a água no efluente do reator de combustível, possibilitando o uso do dióxido de carbono como reagente industrial ou ainda a sua captura e posterior armazenamento geológico. O processo CLR utiliza o princípio básico de funcionamento do CLC, diferenciando-se deste por objetivar a oxidação parcial do combustível, gerando assim o gás de síntese (Santos *et al.*, 2013).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção dos TOs, compostos por 2, 4 e 8% m/m de  $Nb_2O_5$  suportado em uma  $Al_2O_3$  de transição ou ativa, utilizou-se o método de impregnação incipiente em etapas sucessivas. Neste processo, uma gama alumina comercial (SASOL, PURALOX NWA-155), calcinada a  $600^\circ C$  pelo fabricante, foi impregnada com solução aquosa de oxalato de nióbio amoniacal (CBMM), de concentração suficiente para introduzir 2% m/m  $Nb_2O_5$ . Após cada etapa de impregnação, o material foi secado a  $130^\circ C$  por 30 min e calcinado a  $550^\circ C$ , também por 30 min, a fim de decompor o sal precursor. Ao final das etapas de impregnação e decomposição do sal, o material passou por uma calcinação final a  $1000^\circ C$  por 3h, uma vez que o sistema reacional é operado a  $950^\circ C$ .

Os TOs obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas, entre elas difratometria de raios X (DRX) e redução a temperatura programada (RTP) e foram submetidos a avaliações reacionais em microbalança termogravimétrica (TGA) modelo *SDT Q600* da marca *TA instruments* e em reator de leito fixo (RLF). Nos testes reacionais os TOs foram submetidos a sucessivos ciclos de redução e oxidação, constituídos por uma etapa de redução e outra de oxidação, separadas por um período de passagem de gás inerte (argônio). Os produtos da reação foram analisados por espectrometria de massas (EM) e cromatografia gasosa (CG). As misturas reacionais utilizadas nos ensaios foram dosadas por controladores de fluxo mássico da marca *MKS*, tendo as vazões medidas por bolhômetro e as composições aferidas por CG. Durante os ciclos redox realizados em TGA, objetivou-se analisar o transporte de oxigênio, equivalente à variação da massa e sua estabilidade, utilizando-se para tanto um fluxo de 300 mL/min de

mistura redutora composta por 10% v/v CH<sub>4</sub> (redução do TO) e uma mistura oxidante composta por 20% v/v O<sub>2</sub> (oxidação do TO), ambas com balanço em argônio. No RLF objetivou-se analisar a seletividade dos TOs e capacidade de conversão do combustível, entre outros parâmetros. Para tanto, utilizou-se fluxo de 50 mL/min de misturas redutoras compostas de: 10% CH<sub>4</sub>; 5% H<sub>2</sub>O adicionados a 10% CH<sub>4</sub> ou 5% CO<sub>2</sub> adicionados a 10% CH<sub>4</sub>, sendo a mistura oxidante composta de 20% O<sub>2</sub>, todas com balanço em argônio. A seguir, é apresentado um diagrama do sistema utilizado para a avaliação em RLF.

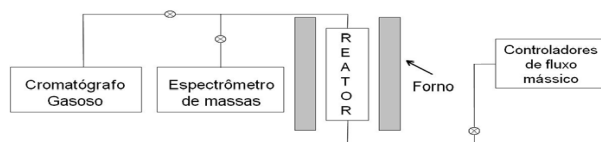


Figura 2 – Diagrama esquemático do sistema de avaliação RLF

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados de difratometria de raios-X (DRX) obtidos em um equipamento modelo PW1830, da marca PHILIPS, com radiação Cu  $\alpha$ , tensão de 45 kV, corrente de 40mA, filtro monocromador de Ni, passo angular de 0,02° no intervalo de medição de 10° < 2 $\theta$  < 80°.

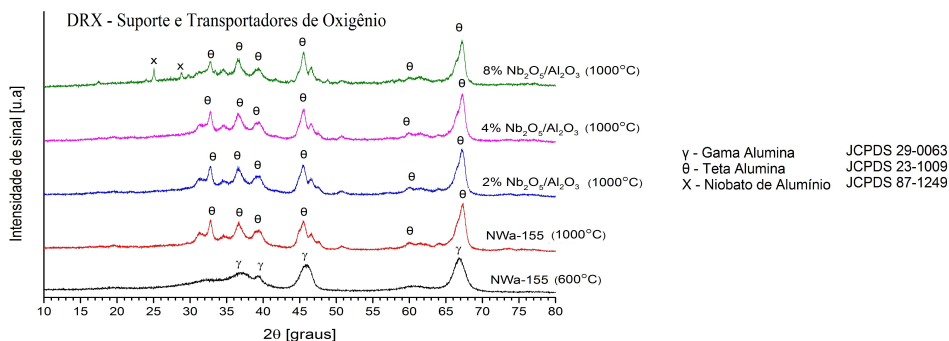


Figura 3 – DRX – Suporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e transportadores de oxigênio

No DRX da alumina Puralox NWa-155, calcinada a 600°C, observou-se a presença da fase gama alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), apresentando estrutura cúbica de face centrada. Durante a identificação das fases cristalinas contidas nos TOs 2, 4 e 8% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinados a 1000°C, observou-se a presença de duas fases cristalinas, fase teta alumina e fase mista óxido de alumínio e nióbio (AlNbO<sub>4</sub>) ou niobato de alumínio. A fase teta alumina ( $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresenta estrutura monoclinica de corpo centrado. A formação do niobato de alumínio estava prevista, tendo em vista a temperatura empregada. Esta fase só foi observada no material 8% m/m de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A não observação de niobato de alumínio ou niobia, nos TOs com 2 e 4% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pode ser atribuída a uma alta dispersão da nióbia ou do niobato de alumínio sobre o suporte, ou ainda à presença de estruturas amorfas, não detectáveis por DRX. Este óxido (AlNbO<sub>4</sub>) apresenta estrutura monoclinica de corpo centrado. Consta da literatura que  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é caracterizada pela

estrutura cristalina de espinélio e apresenta déficit de cátions, facilitando a difusão de íons metálicos nas camadas superficiais do suporte durante a calcinação (Li e Chen, 1995).

As análises de RTP foram realizadas em equipamento de análise térmica modelo ChemBET-3000 da marca Quantachrome instruments, nas condições padrão de 160 mg de amostra, atenuação 16, corrente 150 A e fluxo de 130 mL/min de mistura redutora composta por 5%  $H_2/N_2$ . A seguir são apresentados os resultados de RTP até 1100°C, para o TO 8%  $Nb_2O_5/Al_2O_3$  e para o óxido de nióbio mássico, obtido pela calcinação do oxalato de nióbio amoniacal a 1000°C.

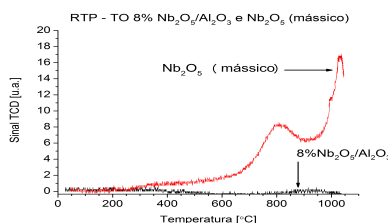


Figura 4 – Redução a temperatura programada (RTP) – TO 8%  $Nb_2O_5/Al_2O_3$  e  $Nb_2O_5$  mássico

É possível observar que o transportador 8%  $Nb_2O_5/Al_2O_3$  não apresenta tendência de redução nas condições de análise anteriormente descritas. Foram realizadas análises secundárias, com o intuito de se observar picos de redução, utilizando menores valores de atenuação, menores vazões de mistura redutora e maior quantidade de amostra. Contudo não foram observados picos de redução até a temperatura de 1100°C. No TPR de  $Nb_2O_5$  mássico, observou-se uma pequena redução iniciada em 300°C com máximo em 820°C e a uma temperatura próxima a 1050°C, observou-se novo pico de redução. Os resultados levam a acreditar que os TOs da série nióbio não apresentam a fase óxido de nióbio segregada, comprovando assim a existência da fase niobato de alumínio, já identificada por DRX (ver Figura 3).

A seguir é apresentada a ampliação de um ciclo redox, representativo dos demais, para o TO 8%  $Nb_2O_5/Al_2O_3$ , obtido por TGA a 950°C, utilizando-se o período de 1,5 min de mistura redutora (etapa 1) e 3 min de mistura oxidante (etapa 2), separadas por um período em presença de gás inerte (argônio).

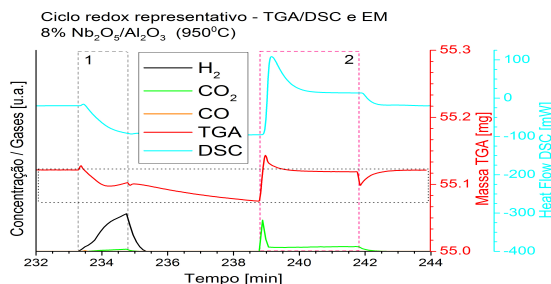


Figura 5 – Ciclo redox representativo em TGA/DSC e EM – 8%  $Nb_2O_5/Al_2O_3$

Durante os testes reacionais em TGA, foram realizadas várias sequências de ciclos redox (mínimo de 25 ciclos), onde pôde ser observada a estabilidade em relação à massa do TO e ao

fluxo de calor. Foi possível observar que na etapa 1 ocorre diminuição da massa devida à redução do TO, ou seja, transporte de oxigênio. Esta variação, de aproximadamente 0,1%, é equivalente a 10,6% do oxigênio teoricamente disponível, considerando um átomo de oxigênio por átomo de nióbio existente na fase  $\text{AlNbO}_4$ , composição provável obtida por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES). É possível observar no início da redução (etapa 1) um ganho de massa, que provavelmente está relacionado ao empuxo provocado pela abertura do fluxo de metano. Variações semelhantes podem ser observadas no final da redução e final da oxidação. Tendo em vista que o material realiza reações catalíticas de desidrogenação do metano, é possível ainda que a disponibilização de oxigênio tenha sido superior àquela quantificada pela variação de massa e esteja sendo parcialmente reduzida pela formação de depósito de carbono. Observa-se que o material é seletivo ao processo CLR, cuja reação é endotérmica. Durante a oxidação (etapa 2), observa-se que o TO recupera a massa inicial, etapa esta exotérmica, bem como produção de  $\text{CO}_2$  proveniente da combustão do carbono depositado durante a etapa de redução.

A seguir, são apresentados os resultados de ciclos redox representativos, obtidos para o TO 8%  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  em RLF a  $950^\circ\text{C}$ , utilizando metano como combustível, com e sem a adição de  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_2$  (6 min de redução e 4 min de oxidação), analisados por EM e CG.

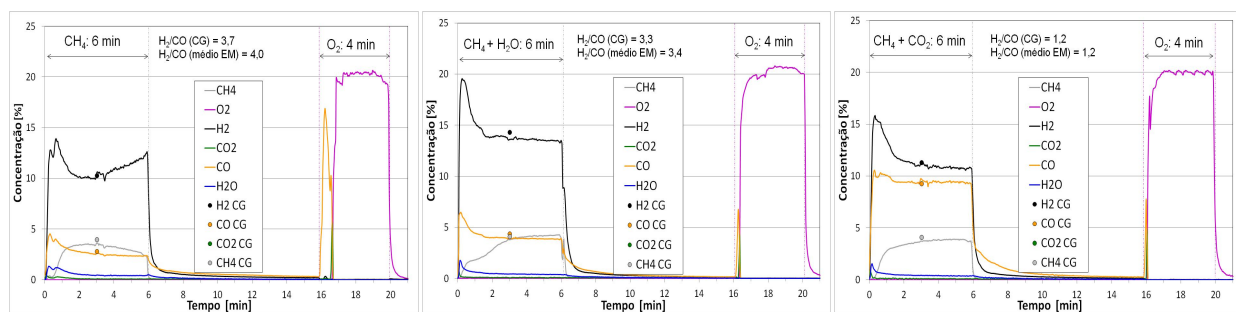


Figura 6 – Ciclos redox em RLF – TO 8%  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  – influência da adição de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$

É possível observar, durante as etapas de redução (Figura 6), que o TO 8%  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  é altamente seletivo à reforma do metano (CLR). No caso do emprego de  $\text{CH}_4$  em argônio, nos instantes iniciais o metano é totalmente convertido. Entretanto, com o passar do tempo, a conversão diminui assim como a produção de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ . Após aproximadamente 3 min de redução, a produção de  $\text{CO}$  continua diminuindo enquanto que a de  $\text{H}_2$  aumenta, o que pode ser atribuído à formação de carbetos de nióbio catalisada por Nb. Esta deposição de carbono foi evidenciada pela liberação de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  no início da etapa de oxidação ( $\text{C}_{(s)} + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}$  ou  $\text{C}_{(s)} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$ ). Foi observado em pesquisas preliminares realizadas no LCP-INPE que depósitos de carbono sobre  $\text{Nb}^0$  podem ser atribuídos à formação de carbetos de nióbio, diferentemente do que ocorre com TOs constituídos por  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta formação foi evidenciada por teste catalítico de hidrogenação de etileno em RLF a  $100^\circ\text{C}$  (na presença de mistura etileno e hidrogênio), utilizando catalisador de  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  previamente submetido a uma etapa de redução sob  $\text{CH}_4$  em Ar, a  $950^\circ\text{C}$  por 5 minutos. A reação de hidrogenação foi comprovada por cromatografia gasosa e espectrometria de massas, pela presença de etano no efluente do reator.

Observou-se também que a diminuição da duração da etapa de redução afeta a formação de carbono depositado, tendendo a suprimi-la. Pôde ser constatado ainda que a adição de H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub> ao CH<sub>4</sub> favorece uma alta seletividade a CLR e diminui significativamente a formação de depósito de carbono, possivelmente por favorecer as seguintes reações: reforma a vapor, catalisada por Nb<sup>0</sup> (CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O ↔ CO + 3H<sub>2</sub>); reforma seca, catalisada por Nb<sup>0</sup> (CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> ↔ 2CO + 2H<sub>2</sub>) e gaseificações do carbono por água (C<sub>(s)</sub> + H<sub>2</sub>O ↔ CO + H<sub>2</sub>) e por dióxido de carbono (C<sub>(s)</sub> + CO<sub>2</sub> ↔ 2CO). A razão H<sub>2</sub>/CO estequiométrica para o processo CLR é igual a dois, segundo a equação global (CH<sub>4</sub> + Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ↔ 2H<sub>2</sub> + CO + Me<sub>x</sub>O<sub>y-1</sub>), mas é possível observar pelos resultados da Figura 6 que esta razão é deslocada para valores maiores com a adição de H<sub>2</sub>O e para valores menores com a adição de CO<sub>2</sub>.

#### 4. CONCLUSÕES

Os materiais sintetizados neste trabalho, compostos por AlNbO<sub>4</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, são altamente seletivos à reforma do metano, quando utilizados em uma sequência de ciclos redox no processo modelo (CLR). As adições de H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub> ao combustível CH<sub>4</sub> reduzem significativamente a formação de depósito de carbono, sem alterar a seletividade à produção de gás de síntese. Além da formação de depósito de carbono, ocorre formação de carbeto de nióbio, o qual é ativo em reações de hidrogenação e desidrogenação de hidrocarbonetos. Como trabalhos futuros, alternativas devem ser investigadas a fim de aumentar a reatividade dos materiais preparados contendo nióbio, sem que a seletividade ao processo CLR seja comprometida.

#### REFERÊNCIAS

- ADANEZ, J.; ABAD, A.; GARCIA-LABIANO, F.; GAYAN, P.; de DIEGO, L. F. Review Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming Technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, p. 215-282, 2012.
- ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*. v. 176, p. 159-176, 1999.
- LI, C.; CHEN, Y.W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochimica Acta*. v. 256, p. 457-465, 1995.
- SANTOS, P. H. L. N. A.; CRUZ, G. M.; CARNEIRO, L. M.; MOURE, G. T.; FERREIRA, M. A.; RODRIGUES, J. A. J. Effect of adding steam to CH<sub>4</sub> during chemical-looping processes with Ni-based oxygen carriers. II Congresso Brasileiro de CO<sub>2</sub> na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Rio de Janeiro, 2013.

#### AGRADECIMENTOS

LCP-INPE, INCT, PETROBRAS, CNPQ e CAPES.