
QUÍMICA SEM FRONTEIRAS: O DESAFIO DA ENERGIA

Gisele Olímpio da Rocha e Jailson Bittencourt de Andrade*

Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 40170-290 Salvador, BA – Brasil / Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, UFBA, 40110-040 Salvador – BA, Brasil / INCT de Energia e Ambiente, UFBA, 40170-290 Salvador – BA, Brasil

Aline Lefol Nani Guarieiro

CETREL S/A, Av. Venezuela 110, 20081-312 Rio de Janeiro, RJ, Brasil / INCT de Energia e Ambiente, UFBA, 40170-290 Salvador – BA, Brasil

Lilian Lefol Nani Guarieiro

SENAI CIMATEC - Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia, 41650-010 Salvador – BA, Brasil / INCT de Energia e Ambiente, UFBA, 40170-290 Salvador – BA, Brasil

Luiz Pereira Ramos

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Centro Politécnico, PB No. 19081, Jardim das Américas, 81531-980 Curitiba – PR, Brasil / INCT de Energia e Ambiente, UFBA, 40170-290 Salvador – BA, Brasil

Recebido em 25/7/13; aceito em 21/10/13; publicado na web em 01/11/2013

CHEMISTRY WITHOUT BORDERS: THE ENERGY CHALLENGES. Coal, natural gas and petroleum-based liquid fuels are still the most widely used energy sources in modern society. The current scenario contrasts with the foreseen shortage of petroleum that was spread out in the beginning of the XXI century, when the concept of “energy security” emerged as an urgent agenda to ensure a good balance between energy supply and demand. Much beyond protecting refineries and oil ducts from terrorist attacks, these issues soon developed to a portfolio of measures related to process sustainability, involving at least three fundamental dimensions: (a) the need for technological breakthroughs to improve energy production worldwide; (b) the improvement of energy efficiency in all sectors of modern society; and (c) the increase of the social perception that education is a key-word towards a better use of our energy resources. Together with these technological, economic or social issues, “energy security” is also strongly influenced by environmental issues involving greenhouse gas emissions, loss of biodiversity in environmentally sensitive areas, pollution and poor solid waste management. For these and other reasons, the implementation of more sustainable practices in our currently available industrial facilities and the search for alternative energy sources that could partly replace the fossil fuels became a major priority throughout the world. Regarding fossil fuels, the main technological bottlenecks are related to the exploitation of less accessible petroleum resources such as those in the pre-salt layer, ranging from the proper characterization of these deep-water oil reservoirs, the development of lighter and more efficient equipment for both exploration and exploitation, the optimization of the drilling techniques, the achievement of further improvements in production yields and the establishment of specialized training programs for the technical staff. The production of natural gas from shale is also emerging in several countries but its production in large scale has several problems ranging from the unavoidable environmental impact of shale mining as well as to the bad consequences of its large scale exploitation in the past. The large scale use of coal has similar environmental problems, which are aggravated by difficulties in its proper characterization. Also, the mitigation of harmful gases and particulate matter that are released as a result of combustion is still depending on the development of new gas cleaning technologies including more efficient catalysts to improve its emission profile. On the other hand, biofuels are still struggling to fulfill their role in reducing our high dependence on fossil fuels. Fatty acid alkyl esters (biodiesel) from vegetable oils and ethanol from cane sucrose and corn starch are mature technologies whose market share is partially limited by the availability of their raw materials. For this reason, there has been a great effort to develop “second-generation” technologies to produce methanol, ethanol, butanol, biodiesel, biogas (methane), bio-oils, syngas and synthetic fuels from lower grade renewable feedstocks such as lignocellulosic materials whose consumption would not interfere with the rather sensitive issues of food security. Advanced fermentation processes are envisaged as “third generation” technologies and these are primarily linked to the use of algae feedstocks as well as other organisms that could produce biofuels or simply provide microbial biomass for the processes listed above. Due to the complexity and cost of their production chain, “third generation” technologies usually aim at high value added biofuels such as biojet fuel, biohydrogen and hydrocarbons with a fuel performance similar to diesel or gasoline, situations in which the use of genetically modified organisms is usually required. In general, the main challenges in this field could be summarized as follows: (a) the need for prospecting alternative sources of biomass that are not linked to the food chain; (b) the intensive use of green chemistry principles in our current industrial activities; (c) the development of mature technologies for the production of second and third generation biofuels; (d) the development of safe bioprocesses that are based on environmentally benign microorganisms; (e) the scale-up of potential technologies to a suitable demonstration scale; and (f) the full understanding of the technological and environmental implications of the food vs. fuel debate. On the basis of these, the main objective of this article is to stimulate the discussion and help the decision making regarding “energy security” issues and their challenges for modern society, in such a way to encourage the participation of the Brazilian Chemistry community in the design of a road map for a safer, sustainable and prosper future for our nation.

Keywords: energy; fossil fuels; biofuels; energy challenges.

INTRODUÇÃO

No artigo *Química Sem Fronteiras*¹ os autores, em nome da Diretoria e Conselho da Sociedade Brasileira de Química, convidam os Colegas a escreverem textos sobre os grandes desafios atuais e futuros do planeta e da humanidade: *educação; cidadania plena; mudanças climáticas; produção e qualidade dos alimentos; acesso e qualidade da água; segurança energética; preservação de ecossistemas e das espécies; doenças emergentes e qualidade de vida*.¹ Nestes, destacam-se os seguintes temas centrais: Educação (todos os níveis); Vida (incluindo fármacos e medicamentos); Matérias-primas e Materiais “novos e velhos” (incluindo nanociência e nanomateriais); Biodiversidade (incluindo recursos naturais não-minerais); Energia, Água, Alimentos e Ambiente; Inovação e a Indústria Química.

Dentre os recursos mais utilizados atualmente para fins energéticos encontram-se o carvão, o gás natural e o petróleo, sendo este último o mais empregado na forma de combustíveis líquidos como a gasolina e o óleo diesel. Diariamente, estima-se que 336 milhões de litros de petróleo sejam consumidos mundialmente, dos quais, para cada dois litros utilizados, apenas um é descoberto, principalmente nos fundos de mares, oceanos e sob densos mantos de gelo. O cenário atual contrasta com o do início do século XXI, quando havia a previsão de escassez do petróleo, quando um novo conceito emergiu: “segurança energética”, que significa muito mais do que proteger refinarias e oleodutos contra ataques terroristas. Segurança energética pode ser melhor compreendida como a capacidade de manter a máquina global funcionando, isto é, produzindo combustíveis e eletricidade suficientes, a preços acessíveis, para que todos os países possam, pelo menos, manter sua economia operando e o seu povo alimentado.^{2,3} “Segurança Energética” envolve, pelo menos, três dimensões: (i) *tecnológica*, que engloba o desenvolvimento de novas tecnologias na geração de energia; (ii) *econômica*, que envolve a eficiência energética e o consumir de forma diferente, e (iii) *social*, a percepção do significado da produção e uso da energia inclui, fortemente, a educação.⁴

Portanto, seja pela exaustão das reservas, pelos efeitos nocivos causados ao meio ambiente, pela dificuldade dos procedimentos de prospecção ou pelos gases tóxicos gerados na combustão, a busca por “segurança energética” e por fontes renováveis de energia tornou-se imprescindível e canalizou esforços em todo o planeta na prospecção de fontes alternativas de energia, com foco especial nos biocombustíveis. Nesse sentido, este artigo, foca o desafio energético, com atenção especial aos combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão) e os biocombustíveis.

NOVAS FRONTEIRAS DE ENERGIA: DESAFIOS ATUAIS E FUTUROS

Para se discutir sobre o desafio energético da atualidade e para os próximos 20 - 30 anos é preciso, necessariamente, considerar as possíveis mudanças na matriz energética mundial. Mudanças em um curto espaço de tempo na demanda por energia e na contribuição relativa de cada tipo de combustível na matriz energética mundial será principalmente uma função de condições econômicas, de variação dos preços associados e de possíveis impactos no ambiente. Entretanto, mudanças de longo prazo poderão ocorrer de uma maneira mais efetiva, dependendo da forma que ações governamentais poderão afetar os mercados de energia, em resposta aos desafios energéticos futuros. Dessa forma, levando-se em consideração o aumento populacional de 1,7 bilhões de pessoas e a expansão econômica mundial de quase 140%, a *Agência Internacional de Energia (EIA)*⁵ considera três cenários possíveis para tentar prever a demanda global de energia

até 2035: o *Cenário Político Atual (CPA)*, *Novo Cenário de Políticas (NCP)* e o *Cenário 450 (C450)*.

O CPA considera as políticas governamentais e regulações que foram adotadas até meados de 2012 e que permanecerão sem alterações, prevendo, neste caso, um aumento de 1,5% por ano na demanda global de energia até 2035. Por sua vez, o NCP mantém as regulações atuais e considera novas implementações, mesmo que de maneira cautelosa, dos compromissos já promulgados. O NCP estima um aumento na demanda energética de 1,2% ao ano. Por outro lado, a racional do C450 é diferente. Ao invés de ser uma projeção com base em tendências passadas, modificadas por ações políticas conhecidas, o C450 escolhe um caminho de energia consistente com as ações políticas que consideram 50% de chance de alcançar a meta de limitar o aumento da temperatura média do planeta a dois graus Celsius (2 °C), em comparação com os níveis pré-industriais.⁵ Esta meta foi sugerida no Acordo de Copenhague em 2009.⁶ Para atingir esse objetivo, a concentração de longo prazo de gases estufa precisará ser limitada a cerca de 450 partes por milhão de dióxido de carbono equivalente (450 ppm CO₂-eq). Assim, o nome do cenário é derivado do valor dessa meta. Contudo, o C450 prevê um aumento de apenas 0,6 % por ano até 2035.⁵

Apenas para comparação, o nível de CO₂ na atmosfera de 10 de maio de 2013, medido no Observatório em Mauna Loa,⁷ já atingiu 400 ppm. Logo, se nos dias atuais, mesmo ainda sem considerar a concentração dos outros gases estufa, já se tem 400 ppm de CO₂ no ar, para não ultrapassar a meta do C450 será necessário mudar o paradigma atual de matriz energética internacional. Neste contexto, serão considerados a seguir os pontos negativos, positivos e os principais desafios de ter como prioridade o uso dos combustíveis fósseis, tais como petróleo, gás natural e carvão (convencionais e não convencionais), e/ou dos biocombustíveis considerando-se, sempre que possível, os três cenários futuros (CPA, NCP e C450).

Gás natural

Gás natural é um combustível de origem fóssil, composto majoritariamente por metano, mas também estão presentes o etano, propano, butano, pentano e hidrocarbonetos mais pesados em quantidades minoritárias.⁸ As reservas mundiais existentes de gás natural (oriundo de fontes convencionais) são de 6707 trilhões de pés cúbicos, considerando dados atualizados para 2013. Os países que têm as maiores reservas são a China, Estados Unidos, Canadá e Austrália.^{8,9}

Existem reservatórios de gás natural convencional e não convencional. Os reservatórios convencionais são de fácil e de direta extração, pois as moléculas de metano estão retidas nos poros de minerais permeáveis. Desde o início da exploração de gás natural, iniciado a cerca de 100 anos, o gás natural convencional tem sido o único foco da indústria de petróleo e gás. Por outro lado, gás natural de fontes não convencionais trata-se do metano que fica preso ou retido nos poros de diferentes formações geológicas que, devido à impermeabilidade destas, não são facilmente extraídos. Fontes de gás natural não convencional são o gás de xisto (do inglês *shale gas*, proveniente do mineral xisto), clatratos (moléculas de metano presas em clusters formados por moléculas de água, sob alta pressão, presos em camadas profundas dos oceanos), gás natural recuperado de jazidas de carvão (do inglês *coalbed methane, CBM*) e gás natural retido nos poros de diferentes rochas tais como arenito, que são menos permeáveis ainda do que o xisto (do inglês *tight gas*). A principal diferença entre esses tipos de fontes não convencionais de gás natural é a ocorrência destes em diferentes formações geológicas. O gás natural recuperado de fontes não convencionais é de produção mais difícil e de maior custo associado à extração. Apenas recentemente foram descobertos novos reservatórios de gás não convencional em muitos lugares do mundo

e também foram alcançados o *know-how* e as tecnologias adequadas que tornou viável técnica e comercialmente a extração de gás natural.

O gás de xisto é o gás natural que fica retido no xisto. Xisto é uma rocha sedimentar formada pela ação das placas tectônicas sobre minerais tais como a argila, arenito e o silte, formando um mineral impermeável, laminado, chamado de *folhelhos*. A extração do gás natural se dá através de um processo chamado de fratura hidráulica (do inglês *fracking*). A fratura hidráulica é um processo de bombeamento de um fluido ou gás através de um poço aberto verticalmente no solo em algumas centenas de metros de profundidade, até encontrar uma região ou camada considerada apropriada para a extração do gás natural, e então é feita uma perfuração horizontal, de alguns metros de extensão. A pressão gerada provoca o aparecimento de fissuras no xisto formadas ao redor do poço. O fluido bombeado, que geralmente é composto por água, areia e diferentes aditivos, percorre as fraturas geradas e provoca a extração do gás natural proveniente do xisto.¹⁰ Quando chega à superfície, o gás natural está presente na mistura de água, lama, metais traço e aditivos usados na fratura hidráulica. Processos relativamente similares ao de fratura hidráulica usados para a exploração do gás de xisto são também empregados para a extração do gás natural proveniente do arenito (*tight gas*). A exploração do gás natural recuperado de jazidas de carvão ocorre antes da extração do carvão. A exploração do metano proveniente dos clatratos ainda é incipiente.

Considerando o gradual esgotamento de reservas convencionais de gás natural, vem crescendo o interesse na exploração de gás natural proveniente de fontes não convencionais, tais como o gás de xisto. Conforme pode ser observado na Tabela 1, as reservas mundiais de gás de xisto, que são tecnicamente viáveis de ser recuperado o gás natural, são de 7299 trilhões de pés cúbicos.¹¹ Dentre os países que possuem as maiores reservas estão China, Argentina, Argélia, Estados Unidos e Canadá. O Brasil aparece em décimo lugar no ranque, com 245 trilhões de pés cúbicos de gás de xisto. Para 2035, nas projeções sobre gás natural, as fontes não convencionais irão contribuir com aproximadamente a metade da demanda de todo o gás natural mundial.

Tabela 1. Os dez primeiros países no ranque de reservas de gás de xisto tecnicamente viáveis[#]

colocação	país	Gás de xisto (trilhões de pés cúbicos)
1	China	1.115
2	Argentina	802
3	Argélia	707
4	Estados Unidos	665
5	Canadá	573
6	México	545
7	Austrália	437
8	África do Sul	390
9	Rússia	285
10	Brasil	245
Total no mundo		7.299

[#]Dados atualizados pela EIA em 13 de Junho de 2013.¹¹

O recente descobrimento de novas reservas de gás de xisto nos Estados Unidos, na ordem de 665 trilhões de pés cúbicos, provocou a transformação dos EUA de um país importador de gás natural convencional proveniente principalmente do Canadá (cerca de 50 % do gás natural usado nos EUA em 2010 foi importado do Canadá),

em um país perto da autossuficiência de gás natural até 2035. Os EUA passam de importador para exportador e se tornarão um dos países líderes no cenário do mercado mundial de gás natural. Há atualmente muitas companhias multinacionais nos Estados Unidos começando a produzir gás de xisto e ainda vem trabalhando para ajustar a infraestrutura disponível para transformar o gás de xisto em gás natural liquefeito (LNG) para poder prontamente exportá-lo. Os principais importadores do gás de xisto americano poderá ser a Europa, que apesar de ter reservas de gás de xisto no Reino Unido, França e Polônia, eles não apresentam o *know-how* e a infraestrutura necessária para a extração, nem mesmo há um consenso sobre as políticas públicas sobre seus efeitos ambientais, tais como a fratura hidráulica. O Canadá, por sua vez, que antes era exportador de gás natural convencional, está trilhando o mesmo caminho dos Estados Unidos para se desenvolver adequadamente para começar a exploração de gás de xisto. A China, que era dependente do gás natural de reservas convencionais da Rússia, agora é o país que tem as maiores reservas de gás de xisto no mundo. A China também está investindo tempo e dinheiro para implementar rapidamente a exploração do gás de xisto e poderá vir a exportá-lo, provavelmente para o Japão e Oceania, já que a Austrália, apesar de ter reservas apreciáveis de gás de xisto, estas estão um pouco mais distante da costa e próximas a grandes centros urbanos, e possui também grandes reservas de gás natural convencional, o que provavelmente irá atrasar a exploração do gás de xisto. A Argentina, que tem as maiores reservas da América do Sul, se organizou num consórcio de empresas e prevê o início das atividades de exploração de gás de xisto entre três ou quatro anos.^{8,12-14}

O Brasil possui cerca de 245 trilhões de pés cúbicos de gás de xisto comprovados por Serviço Geológico Americano (do inglês *United States Geological Service, USGS*),¹⁵ disponíveis nas bacias hidrográficas do Paraná, Solimões e Amazonas,¹⁶ Bacia do Recôncavo e Bacia do São Francisco (norte da Bahia e sul de Minas Gerais). No final deste ano (2013), serão leiloados pela ANP, blocos de gás natural para a exploração de gás de xisto nessas bacias brasileiras.¹⁷ Adicionalmente, as estimativas da ANP sugerem que ainda há mais reservas de gás de xisto para serem descobertas ou corretamente dimensionadas, o que poderia ultrapassar os 500 trilhões de pés cúbicos, o que significaria que o potencial de geração de energia iria ser maior do que aqueles provenientes do Pré-Sal.¹⁸

Segundo os três cenários de demanda por energia até 2035, o consumo de gás natural continuará a expandir. Este é o combustível fóssil de mais rápido crescimento, visto que apresenta algumas vantagens: a quantidade e as variedades de reservatórios de gás natural distribuídas em diferentes países; apresenta uma boa probabilidade de manter os preços em níveis competitivos; é o combustível menos intensivo em termos de emissão de carbono, sendo então aquele que o seu uso é menos afetado por políticas de redução de emissões de gases estufa. No Cenário Político Atual, a demanda mundial de gás sobe de 3,4 trilhões de metros cúbicos (tm³) para 5,5 tm³, o que pode representar uma taxa de 1,9 % ao ano em 2035. Por sua vez, no NCP, haverá um crescimento a uma taxa de 1,9 % ao ano (chegando a 5,0 tm³). No entanto, para alcançar a meta do aumento da temperatura global de apenas 2 °C, no Cenário 450, novas políticas mais restritivas terão que ser tomadas para que o crescimento da demanda por gás não ultrapasse 0,7 % ao ano.⁵ Com isso, a contribuição de gás natural para a matriz energética mundial será de 23 % para o CPA, de 24 % para NCP e de apenas 22 % no C450 (Figura 1).

Petróleo

As reservas mundiais comprovadas de óleo cru são da ordem de 1.473 bilhões de barris (bb).¹⁹ De maneira similar ao descrito anteriormente para o gás natural, o petróleo/óleo cru também pode

ser proveniente de fontes convencionais e não-convencionais. Reservatórios não convencionais de petróleo são o óleo de xisto (do inglês *shale oil*, proveniente do xisto betuminoso) e o óleo retido nos poros de diferentes rochas, tais como arenito (do inglês *tight oil*). Enquanto que as reservas mundiais de óleo convencional extraído em áreas continentais ou de águas oceânicas (baixa e média profundidades) estão quase que totalmente localizadas no Oriente Médio, Líbia, Golfo do México e Rússia, as reservas mundiais de óleo de xisto e *tight oil* estão bem distribuídas em várias regiões, com os principais produtores sendo Rússia, Estados Unidos, China, Argentina e Líbia (Tabela 2). Por sua vez, as reservas de óleo em águas profundas e ultra-profundas do Pré-Sal estão sendo principalmente concentradas no Brasil, mas são também encontradas no Casaquistão, Angola e Gabão.

Tabela 2. Os dez primeiros países no ranque de reservas de óleo de xisto tecnicamente viáveis*

colocação	país	Óleo de xisto (bilhões de barris)
1	Rússia	75
2	Estados Unidos	58
3	China	32
4	Argentina	27
5	Líbia	26
6	Austrália	18
7	Venezuela	13
8	México	13
9	Paquistão	9
10	Canadá	9
Total no Mundo		345

*Dados atualizados pela EIA em 13 de Junho de 2013.¹¹

O óleo de xisto, dependendo das características geológicas de uma dada região, pode ocorrer em regiões muito próximas das reservas do gás de xisto, ou mesmo os dois combustíveis podem ser extraídos de um mesmo reservatório. Tecnicamente, é desejável que entre 15 a 25 % do conteúdo das reservas de óleo de xisto seja de gás natural, que devido aos valores maiores de expansão de gases do que de líquidos, facilita o processo de bombeamento do óleo cru para a superfície e reduz os custos associados à exploração, tornando um poço de exploração de óleo de xisto favorável economicamente. A exploração do óleo de xisto também é feita pelo processo de fratura hidráulica. Recentemente publicada pela EIA, foram contabilizados cerca de 345 bilhões de barris de petróleo de reservas mundiais comprovadas de óleo de xisto (Tabela 2).¹¹ A estimativa recentemente, veiculada na mídia para o Brasil, é de 34,8 bilhões de barris de óleo de xisto.¹⁶ Entretanto, em um futuro próximo a quantidade comprovada de barris de óleo de xisto muito provavelmente irá aumentar, já que ainda estão em andamento avaliações geológicas em muitos lugares do mundo (foram avaliados apenas 41 países).

Uma análise feita pela PwC²⁰ sugere que a produção global de óleo de xisto tem o potencial de alcançar até 14 milhões de barris por dia em 2035, representando cerca de 12 % do suprimento total de óleo no mundo. Supõe-se que esse aumento poderá reduzir os preços do óleo em 2035 para entre 25 e 40% (US\$83-US\$100 por barril), uma previsão bem menor do que a projeção da EIA de US\$ 133 por barril em 2035, devido às reservas de óleo de xisto. As estimativas é que isso aumente cerca de 2,3-2,7% o nível do PIB mundial em 2035. A EIA pondera que a exploração do óleo de xisto poderá ter efeito de redução do preço do barril de petróleo a curto prazo, mas a longo

prazo a redução pode ser diluída pelo próprio reajuste do mercado, considerando de maneira diferente a produção do petróleo proveniente de países que fazem e que não fazem parte da OPEC (*Organization of the Petroleum Exporting Countries*).¹¹

O petróleo proveniente do Pré-Sal no Brasil é extraído de camadas geológicas ricas em carbonato, localizadas abaixo de uma grossa camada de sal (de até 2000 m de espessura), nas Bacias de Campos e de Santos. Até agora os maiores esforços de exploração e produção foram efetuados na Bacia de Santos, que possui seis clusters de exploração de pré-sal operados pela Petrobrás em conjunto com algumas multinacionais, tais como as portuguesas Galp e Partex, a holandesa Shell, a britânica BP e a espanhola Repsol. Até o momento, estão em exploração apenas três poços de petróleo no pré-sal brasileiro, em poços de estudo piloto na Bacia de Santos, visto que a P&D&I necessários para a extração do petróleo em regiões tão profundas, de cerca de 6000 a 9000 m de profundidade, ainda estão sendo desenvolvidos, o que demanda um tempo razoável e uma boa quantidade de investimentos.^{21,22}

Os maiores desafios tecnológicos que apresentam a exploração do petróleo do pré-sal são a caracterização do reservatório de petróleo, a melhoria da taxa de recuperação do óleo extraído, a necessidade do desenvolvimento de equipamentos mais eficientes e mais leves para especificamente perfurar os poços em regiões ultra-profundas, bem como de encontrar pessoas com as características técnicas apropriadas para manuseá-las, otimização de procedimentos de construção de poços, logística, obter a geometria correta do furo dos poços, evitando que a camada de sal bloqueie a passagem do petróleo até a superfície, dentre outros detalhes de engenharia.^{22,23} Os desafios são grandes e a previsão é que poderão ser necessários investimentos agressivos durante dez anos, na ordem de um trilhão de dólares, que significa cerca de metade do PIB brasileiro de 2010 para a plena exploração do petróleo do pré-sal das Bacias de Campos e de Santos.²⁴ A Petrobras atualmente está investindo próximo de 60 bilhões de dólares entre 2012-2016, com investimentos adicionais dos parceiros da iniciativa privada para desenvolver e estar apta a explorar 19 plataformas e 500 poços de petróleo. A estimativa da Petrobrás é de poder extrair cerca de 4,2 milhões de barris de petróleo ao dia em 2020.⁵

As reservas do pré-sal brasileiro estão entre 9 a 15 bilhões de barris de petróleo, e se adicionados às reservas atuais de 14,5 bilhões de barris de petróleo, proveniente de outros tipos de reservatórios que já possui, o Brasil ocupará o sétimo lugar no ranque mundial de reservas comprovadas de petróleo, ficando atrás da Arábia Saudita, Venezuela, Irã, Iraque, Kuwait e Emirados Árabes Unidos.²³ Isso certamente mudará o cenário geopolítico atual. Nesse mesmo sentido, a geopolítica global irá também mudar devido a recentes descobertas de gás de xisto e óleo de xisto pelo Brasil, Estados Unidos, Canadá, Austrália e China. Possíveis insatisfações por parte dos países do Oriente Médio e da Rússia, tradicionais exportadores de petróleo para o mundo, dependerão de muita diplomacia por parte dos políticos no mundo.

A EIA sugere que o uso de óleo nas próximas décadas difere consideravelmente por cenário, refletindo diferentes suposições sobre as políticas do governo para conter a crescente demanda por óleo e diminuir os níveis de emissão dos gases estufa e outros poluentes para atmosfera. Tanto no CPA quanto no NCP o uso de petróleo aumenta em termos absolutos até 2035, impulsionado principalmente pelo crescimento populacional e econômico nas economias emergentes, mas cai no Cenário 450, devido a novas regulações que visam limitar o uso de combustíveis fósseis. A contribuição relativa do petróleo na matriz energética mundial cai nos três cenários, sendo que ocorre de maneira mais acentuada no Cenário 450, onde atinge 24% em 2035, abaixo de 32% em 2011. A percentagem cai de 27% no CPA para 26 % no NCP (Figura 1).⁵ Em resumo, mesmo com a possível queda na contribuição do petróleo na matriz energética mundial, persistem

os vários desafios científicos e tecnológicos associados à exploração do petróleo do xisto e do pré-sal.

Carvão

Historicamente, a humanidade vem usando carvão mineral como forma de geração de energia mais do que outros combustíveis fósseis. O carvão é usado principalmente para produção de energia primária, ou seja, para produção de eletricidade para consumidores domésticos, comerciais e industriais, mas também têm amplo emprego como insumo na indústria siderúrgica para a fabricação de ferro, aço e alumínio; e também na indústria do cimento, cal e tijolos. Na última década o carvão respondeu por 45% da demanda energética mundial.^{5,25} Se no Brasil o carvão não é a principal fonte de energia utilizada,¹⁸ em nível mundial ele é o principal combustível no mix de fontes energéticas e certamente o segundo mais importante combustível em termos de consumo de energia, perdendo apenas para o petróleo.^{5,25} Enquanto as estimativas de que reservas atuais de óleo e gás convencionais terão duração entre 46 e 54 anos, estima-se que as reservas mundiais de carvão durem cerca de 120 anos no ritmo atual de demanda energética.²⁵ Por todas essas razões, o carvão é considerado um combustível central no debate sobre energia.

O carvão mineral é composto principalmente de hidrogênio, carbono, enxofre, nitrogênio e alguns elementos-traço, sendo formado pela decomposição de matéria orgânica (resto de árvores e plantas) durante milhões de anos, em condições adequadas de temperatura e pressão.²⁶ O carvão pode variar de acordo com seu tempo de formação e maturidade, podendo ser classificado de acordo com o teor de carbono e poder calorífico. O “ranque” de carvão apresentado em ordem crescente de maturidade, teor de carbono e poder calorífico é: linhito, sub-betuminoso, betuminoso e antracito. Os dois primeiros tipos de carvão são considerados de baixa qualidade (47% das reservas mundiais, usado principalmente para geração de energia elétrica e alguns usos industriais) e os dois últimos, carvão de alta qualidade (53% das reservas mundiais, sendo que o antracito corresponde a apenas a 1% destas, usado principalmente em siderúrgicas para fabricação de ferro e aço). O total de reservas de carvão comprovadas e economicamente viáveis para exploração no mundo é de 861 bilhões de toneladas, distribuídas em mais de 70 países.^{18,27} As maiores reservas estão nos Estados Unidos, Rússia, Índia e China.^{5,25} As reservas de carvão americanas são 1,5 vezes maiores que a da Rússia e cerca de duas vezes maiores que as reservas chinesas. Os Estados Unidos, considerando apenas suas reservas de carvão, têm independência energética de cerca de 250 anos.²⁶ Por outro lado, países com crescentes superpopulações tais como a Índia e a China têm o carvão

como principal combustível para conseguir vencer o crescimento da demanda por energia para os próximos anos, o que poderá significar a participação de 16% e 47%, respectivamente, de toda a demanda mundial de carvão até 2035.⁵

Apesar de o carvão ser abundante, relativamente barato e facilmente encontrado, há certos fatores, principalmente ambientais, que associam aspectos negativos ao seu uso. A sua queima libera para a atmosfera altos níveis de CO₂, NO_x, SO_x, material particulado e mercúrio, além de gerar cerca de 300 mil toneladas de cinzas por gigawatt de energia por ano. As termoeletricas são os principais emissores CO₂ tanto em termos absolutos quanto em termos de quilowatts hora (kWh). Ainda, deve-se levar em conta que o próprio processo de mineração do carvão, que geralmente acontece a céu aberto, tem significativo impacto ambiental e ecológico. Muitos esforços políticos, econômicos e científicos vêm tentando superar os desafios ambientais associados à queima do carvão, tais como melhoria da eficiência energética e a captura e sequestro de carbono.⁴ Segundo a Associação Mundial de Carbono (*World Coal Association*), a eficiência média de geração de energia pelas termelétricas ao redor do mundo é de apenas 34%, bem abaixo do padrão de 45% de eficiência estabelecida. Isso significa que poderia ocorrer redução na emissão de CO₂ por quantidade de carvão queimado se fossem renovadas as antigas plantas de termoeletricas, tornando-as mais eficientes. As estimativas são que se houvesse um aumento na eficiência energética das termelétricas de cerca de 1%, haveria uma redução de cerca de 2-3% nas emissões de CO₂. Ainda, se houvesse a renovação das termoeletricas de mais de 30 anos e a substituição daquelas menores que 250 MW por plantas maiores, mais novas e mais eficientes haveria uma redução de 5,5% da emissão de gases estufa, que é mais do que é previsto no Protocolo de Kyoto.²⁵ Entretanto, os investimentos associados à melhoria da infraestrutura de termelétricas e em P&D para melhoria da eficiência energética e em procedimentos para o sequestro de carbono a curto ou médio prazo dificilmente serão realidade, pois hoje estas ainda não se apresentam completamente desenvolvidas e economicamente viáveis em escala comercial.

No CPA, que assume que não haverá mudanças nas regulações atuais, a demanda do carvão crescerá 1,9% ao ano até 2035 e destinará, por volta de 2025, o óleo como principal combustível. O carvão representará então 31% da matriz energética mundial. No NCP, o carvão mantém seu status como segundo mais importante combustível, crescerá apenas 0,8% por ano e contribuirá com cerca 25% na partilha da matriz energética mundial. Já o Cenário 450, que fundamentalmente baseia-se em processos de descarbonização, o carvão, contribuindo com apenas 16% para a matriz energética (Figura 1), será parcialmente substituído por gás natural e fontes

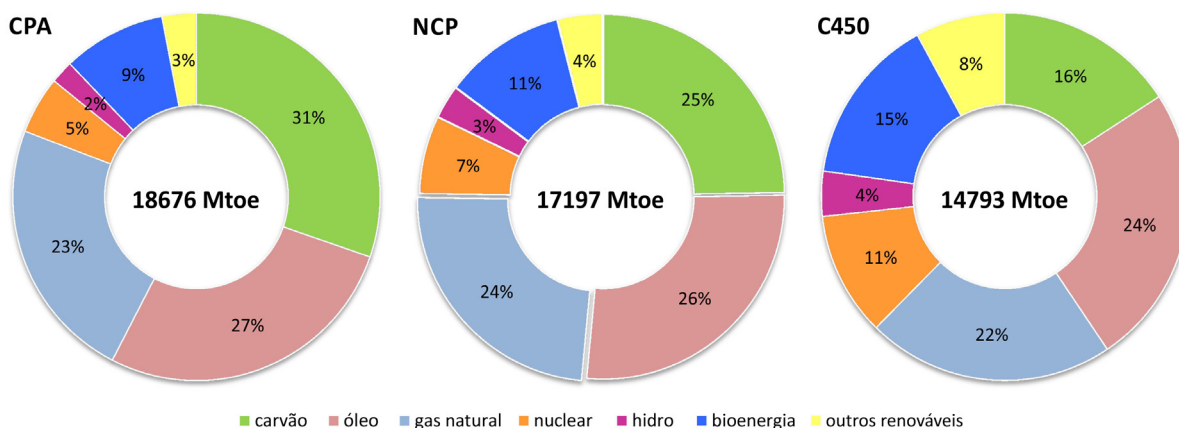


Figura 1. Projeções sobre a matriz energética mundial para 2035, considerando três cenários possíveis: Cenário de Políticas Atual (CPA), Novo Cenário de Políticas (NCP) e Cenário 450 (C450); [Fonte: Energy International Agency]

renováveis de energia. O crescimento na demanda total de energia para 2035, em termos absolutos, é de 18676 mega toneladas de óleo equivalentes (Mtoe) para o CPA, 17197 Mtoe para o NCP e 14793 Mtoe para C450. Observa-se que para alcançar as metas ambientais no C450, a participação dos combustíveis de origem fóssil é reduzida e é aumentada a participação de bioenergia (produção de energia através da biomassa) chegando a até 15%, e de outros renováveis (energia eólica, geotérmica, célula a hidrogênio e energia solar) que juntos contabilizariam 8% e considera-se também um aumento na participação de energia de origem nuclear (11%). Na Figura 2 pode ser observada a demanda de energia para 2035,⁵ considerando combustíveis renováveis e não-renováveis, para os setores: indústria, transporte, construção e outros (energia gasta em agricultura e outros setores). Nota-se um evidente decréscimo da demanda de energia quando se compara os três possíveis cenários (CPA, NCP e C450).

Nos três cenários, o crescimento da demanda do carvão representa uma importante mudança em relação ao que aconteceu na década passada.⁵ Logo, decisões político-econômicas sobre qual regulamentação irá ser adotada decidirá se a matriz energética mundial continuará largamente dependente do carvão mineral ou não. Em resumo, considerando a crescente demanda do uso do carvão, especialmente, como combustível, os desafios vão desde a caracterização adequada deste insumo, à contaminação ambiental, como foco especial na atmosfera, passando pelo desenvolvimento de novas tecnologias e catalisadores para o uso limpo e conversão do carvão.¹

Biomassa

A biomassa, seja de origem vegetal ou animal, tem surgido como modelo de matéria-prima para o suprimento da demanda energética mundial de modo sustentável, seja para a geração de calor e eletricidade, para a produção de combustíveis ou para a produção de precursores, solventes e outros insumos industriais. Neste cenário, os biocombustíveis líquidos se oferecem como uma alternativa sustentável aos derivados de petróleo e, dentre eles, merecem destaque as cadeias de produção do etanol e do biodiesel. Governos, indústrias e instituições de pesquisa têm se voltado para o desenvolvimento de rotas tecnológicas que atendam à expansão da demanda por estes

biocombustíveis, sem aumentar a área plantada das culturas tradicionais. No entanto, os processos envolvidos na transformação destas matérias-primas em energia e bens de consumo ainda enfrentam dificuldades quando à viabilidade tecnológica, econômica e socio-ambiental, particularmente no que diz respeito à logística.

A expansão da produção de biocombustíveis tem gerado discussões inflamadas sobre aspectos éticos como a segurança alimentar e o desmatamento de áreas de grande sensibilidade ambiental e/ou ampla biodiversidade.²⁸ No entanto, é também crescente a constatação de que a migração para a era dos biocombustíveis é uma necessidade mundial e que a liderança tecnológica nesta área representa muito em relação ao futuro da geopolítica internacional.

Por muito tempo, o Brasil foi visto como um dos principais agentes nesta política de transformação, podendo vir a ser proclamado como a “Arábia Saudita dos biocombustíveis”, mas esta perspectiva vem se perdendo perante o advento de processos de conversão que não dependem da disponibilidade de áreas cultiváveis e que dependem de matérias-primas cada vez menos nobres, como efluentes industriais, águas servidas, lixo orgânico municipal e resíduos agroindustriais ou agroflorestais de grande poder cumulativo e, portanto, de alto impacto ambiental. Em alguns destes casos, vislumbra-se a obtenção da biomassa via processos fermentativos e sistemas de produção muito distantes da produção primária da cana-de-açúcar ou de qualquer outro cultivar energético que se possa propor. Este é o caso da produção de microalgas, cujas perspectivas têm se demonstrado altamente promissoras apesar da desmotivação gerada por um início excessivamente otimista.

Outra frente de grande impacto neste processo de evolução da matriz energética é a biotecnologia e seu potencial para a quebra de paradigmas dificilmente alcançáveis pela química e pela engenharia de processos. Bioprocessos capazes de converter carboidratos e gases de síntese em hidrocarbonetos, ou de extrair biocombustíveis *premium* de plantas ou microrganismos de alta produtividade e capacidade de adaptação a condições extremas de cultivo, encontram-se essencialmente baseadas no uso de organismos geneticamente modificados que tendem a dominar a maior parte da inovação que se possa produzir nesta e nas próximas gerações. Trata-se da capacidade de desenvolver organismos de maior capacidade fotossintética, cujo metabolismo

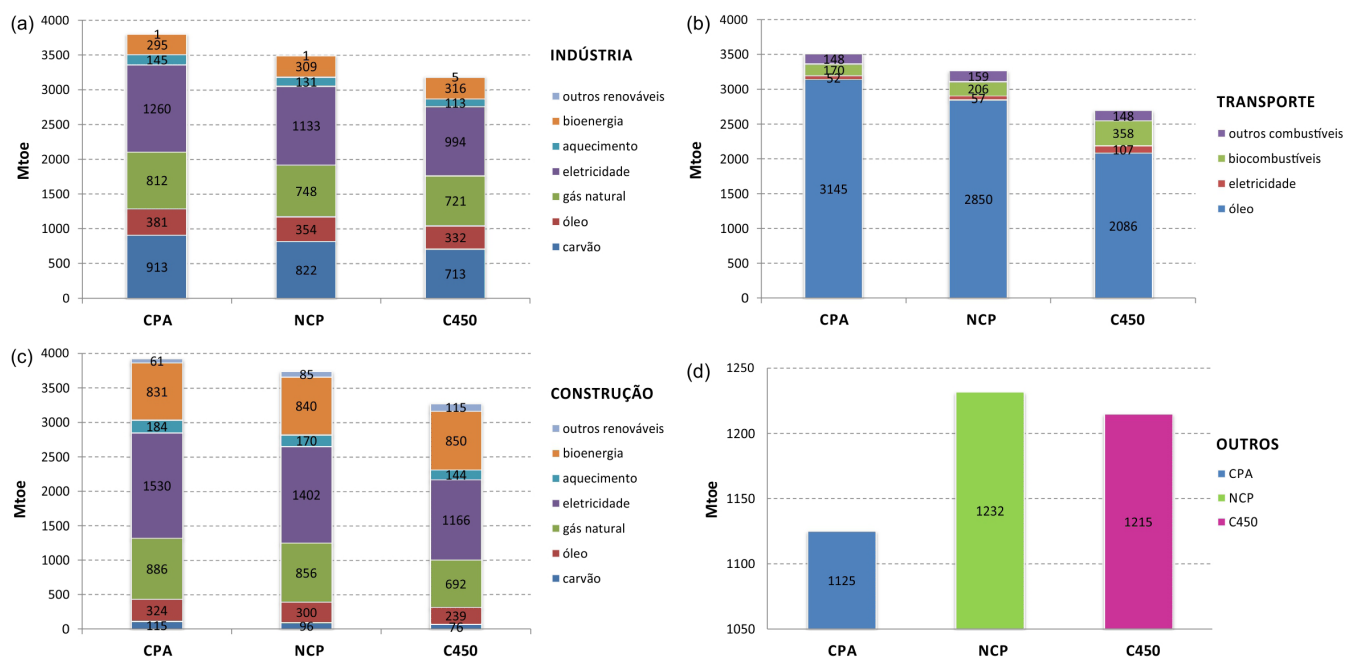


Figura 2. Demanda de energia para 2035, considerando os setores: (a) indústrias, (b) transporte, (c) construção e (d) outros; [Fonte: Energy International Agency]

possa ter sido desviado para o acúmulo de maiores quantidades de materiais de reserva ou de metabólitos secundários como carboidratos, lipídios e hidrocarbonetos, além de enzimas e fármacos muitas vezes incomuns em seu metabolismo de origem.

A difusão destas perspectivas de desenvolvimento científico e tecnológico também geram incertezas em vários setores da sociedade moderna, particularmente em relação ao conflito de interesses de origem econômica e aos efeitos que a transgenia possa causar no ecossistema. Mas é difícil imaginar que o crescente aumento da demanda energética mundial possa ser satisfeito sem que seja utilizado o potencial destas tecnologias. O desenvolvimento das cadeias de produção do etanol e do biodiesel exerceu e ainda exerce grande importância como mecanismos para deslocar parte de nossa dependência de derivados do petróleo e assim auxiliar na contenção da emissão de gases poluentes, particularmente no setor de transportes. No entanto, as tecnologias ditas de primeira geração enfrentam alguma oposição pela dependência que apresentam sobre matérias-primas nobres como a sacarose, o amido e óleos vegetais neutros. O aumento da demanda por estas matérias-primas intensifica o diálogo “*alimento vs. combustível*” que vem se estabelecendo em todos os fóruns de discussão sobre o tema, com consequências importantes sobre outros temas bastante sensíveis tais como o aumento dos índices de desmatamento e a crescente perda de biodiversidade em áreas de proteção ambiental.²⁸ Por isto, é absolutamente essencial que haja uma busca pela diversificação destas matérias-primas, em direção a produtos não atrelados ao setor alimentício e que possam ser produzidos em grande escala sem exercer qualquer pressão sobre a organização agrícola e/ou agrônoma do Estado. Paralelamente a isto, a ordem do dia é a demonstração inequívoca de que os biocombustíveis possam ser produzidos na escala desejada com a sustentabilidade socioambiental exigida, inclusive no sentido de sua real contribuição para a redução das emissões de gases do efeito estufa ao longo de todo o seu ciclo de vida. O conceito de produção industrial de biocombustíveis passa necessariamente por grandes plataformas de transformação, baseadas fundamentalmente em processos químicos, bioquímicos e térmicos de conversão.²⁹ Tais processos têm sido classificados em diferentes gerações, cujo princípio está baseado na maturidade tecnológica que tenham atingido até o momento.³⁰ Assim, processos maduros como a produção de etanol e butanol a partir de sacarose ou amido e de biodiesel (ésteres graxos) a partir de óleos vegetais são considerados de primeira geração, enquanto que a segunda geração diz respeito à produção de metanol, etanol, butanol, biodiesel, biogás (metano), bio-óleo e gases de síntese a partir de matérias-primas menos nobres como a lignocelulose e materiais residuais, além de combustíveis sintéticos derivados de processos térmicos envolvendo a conversão Fischer-Tropsch e hidrotreatamento.

Processos fermentativos avançados responderiam pela terceira geração e estes estão baseados fundamentalmente no cultivo de microalgas e outros organismos capazes de fornecer matéria-prima para os processos listados acima, com grande potencial para a produção de biocombustíveis de alto valor agregado como querosene de aviação, hidrocarbonetos de desempenho similar ao diesel e o hidrogênio, situações que normalmente exigem a utilização de organismos geneticamente modificados. Outras gerações podem ser discutidas no sentido de expandir esta classificação, mas o ponto fundamental desta evolução está na possibilidade da produção destes biocombustíveis a partir de organismos GRAS (do inglês “*generically regarded as safe*”). Como a natureza dificilmente provê organismos robustos para processos industriais, iniciativas têm sido orientadas à supressão de vias metabólicas ou de etapas cruciais destas vias em organismos de ocorrência natural, de modo a beneficiar uma via em detrimento a outras sem que se utilize de métodos clássicos de modificação genética. Esta estratégia tem alcançado o reconhecimento de instituições

importantes como a Agência de Proteção Ambiental americana (US EPA) e por isto representam uma alternativa importante aos perigos de disseminação da transgenia em nosso ecossistema.

Os conflitos entre a produção de combustíveis e energia da biomassa têm sido destacados por muitos autores. Um exemplo um tanto desastroso no Brasil foi o incentivo inicial dado para a utilização de mamona como matéria-prima para a produção de biodiesel. Apesar do início entusiástico da produção de biodiesel a partir da torta de mamona, a sua contribuição para a produção total de biodiesel no Brasil vem sendo negligenciável desde então. A torta de mamona foi substituída pela soja (80%) e gordura animal (17%), considerando valores atuais. Algumas das razões para a virtual desistência da produção de biodiesel de mamona foram a demanda da mesma para aplicações industriais vindas especialmente da indústria química. Além disso, a mamona não é utilizada na produção de alimentos devido à ricina, toxina presente em quantidades apreciáveis. No entanto, a torta de mamona pode ser fermentada produzindo etanol e os resultantes compostos do tipo DDGS (do inglês “*dried distillery grains with solubles*”). Nesse processo a torta de mamona é desintoxicada, o que permite a sua utilização como uma fonte de óleo para novas aplicações da indústria química, a produção de etanol para uso como combustível e o seu uso como ração para gado de corte.³¹ No âmbito destes diferentes processos e da necessária e desejável integração entre eles, cresce no meio científico e empresarial o conceito de biorrefinarias, cujas premissas estão fortemente associadas aos principais pilares da química verde.^{29,32} Neste conceito, toda a matéria-prima processada em uma planta industrial deve deixá-la na forma de produto, e não de efluentes ou de qualquer tipo de material de descarte que possam comprometer a sustentabilidade ambiental do processo. A indústria petroquímica cumpre esta tarefa com todo o conteúdo de um barril de petróleo. E os projetos de biorrefinarias, para serem bem sucedidos, terão que fazer o mesmo com a diversidade, a heterogeneidade, a disponibilidade sazonal e a complexidade estrutural da biomassa, fatores ainda agravados pelo impacto de problemas de natureza logística.

Recentemente, a Administração de Informação de Energia dos Estados Unidos lançou um relatório sobre a expansão da produção de biocombustíveis em todo mundo.³³ Os dados presentes no relatório mostram que as tecnologias bioquímicas são mais utilizadas que as termoquímicas. Dos 59 projetos ali descritos, 61% utilizam a via bioquímica, 28% a via termoquímica e apenas 10% estão baseados na via química. No que tange à produção de etanol celulósico, os processos de pré-tratamento mais utilizados incluem a explosão a vapor e o uso de ácidos minerais diluídos, sendo que o processo de sacarificação é geralmente baseado no uso de enzimas comerciais de empresas líderes do setor, como a Novozymes (Bagsvaerd, Dinamarca). Entretanto, algumas empresas, como a Iogen (Boone, EUA) e a Mascoma (Rome, EUA), desenvolveram tecnologia para a produção de suas próprias enzimas *in situ*. Vários materiais lignocelulósicos estão sendo utilizados para estes fins, tais como a palha e o sabugo de milho, a palha de trigo, resíduos florestais, bagaço de cana, culturas energéticas, resíduos sólidos urbanos e resíduos de polpação de madeira. Atualmente, 40 destes projetos estão em operação, 6 estão em construção, 10 estão sendo planejados, 12 pararam por motivos econômicos e 2 decretaram falência. Destas, apenas duas são comerciais, sendo elas a Beta Renewable (Crescentino, Itália) e a Borregaard Industries AS (Sarpsborg, Noruega). A primeira produz 60000 ton ano⁻¹ de etanol a partir de resíduos agrícolas e culturas energéticas e está operando desde 2012. Já a segunda produz 15800 ton ano⁻¹ de etanol a partir de resíduos da polpação de madeira e atua desde 1938.

As maiores instalações em construção para a produção de etanol celulósico a partir de processos bioquímicos incluem a Abengoa (EUA, 75000 ton ano⁻¹), a POET-DSM's (EUA, 75000 ton ano⁻¹), a Beta Renewables (Itália, 40000 ton ano⁻¹) e a INEOS Biotechnology

(EUA, 24000 ton ano⁻¹). Já para os processos termoquímicos (gaseificação), a principal iniciativa foi atribuída à Enerkem's (Canadá, 30000 ton ano⁻¹). No Brasil, uma planta comercial está em construção no Estado de Alagoas, envolvendo parceria entre a GraalBio e a Beta Renewables, cujo funcionamento está previsto para o começo de 2014, com produção de 65000 ton ano⁻¹ de etanol utilizando como matéria-prima a palha e o bagaço da cana-de-açúcar. Este processo é baseado em tecnologia desenvolvida pela PROESA™ que foi posteriormente adquirida pela Beta Renewables. Segundo testes realizados em escala piloto (Itália, 250 ton ano⁻¹), a produção de etanol a partir de diferentes matérias-primas proporcionou altos rendimentos e baixo custo (US\$ 1,50 por galão) em processo baseado na fermentação simultânea de pentoses e hexoses, sendo que a lignina residual é utilizada para gerar energia para alimentar a planta industrial.

Outras iniciativas em território nacional têm sido capitalizadas pela Petrobras, desde o anúncio de sua parceria com a empresa KL Technology (depois Blue Sugar) em 2010. Apesar da ainda recente liquidação da Blue Sugar, tais iniciativas deverão oferecer novas perspectivas para o mercado, já que a empresa trabalha com uma meta de investimento de US\$ 2,5 bilhões em tecnologias de produção de etanol ainda para o ano de 2013, com o objetivo de absorver pelo menos 15% do mercado nacional de etanol nestes próximos anos.

O desenvolvimento de tecnologias viáveis para produção de etanol a partir da biomassa vegetal aumentou muito nos últimos anos. No entanto, os processos estudados até o momento para este tipo de matéria-prima ainda não estão totalmente consolidados. Embora muitos estudos tenham sido realizados em escala piloto e de demonstração, avaliações criteriosas de viabilidade ainda serão necessárias antes da comercialização deste produto no mercado. Neste sentido, a produção em escala comercial envolve alto risco para as empresas que desejam desenvolver essas tecnologias, já que os investimentos são altos e o retorno inicial é baixo. Além disso, o etanol produzido tem que ser de alta qualidade e apresentar preços competitivos aos de fontes convencionais, como o de amido de milho (modelo norte-americano) e o de sacarose (modelo brasileiro).

À luz do estado-da-arte destas tecnologias de conversão, seguem como desafio as seguintes questões tecnológicas, para as quais soluções definitivas ainda não foram encontradas: redução substancial do custo de produção das enzimas, adequação do processo de pré-tratamento à evolução dos processos simultâneos de hidrólise enzimática e de fermentação, operação da hidrólise enzimática em alta consistência e baixas cargas enzimáticas, desenvolvimento de organismos robustos que sejam capazes de fermentar pentoses e hexoses simultaneamente e com a mesma eficiência, e a valorização de coprodutos importantes do processo como a lignina.

As tecnologias de produção que se encontram disponíveis para a conversão de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal em biodiesel podem ser reunidas no seguinte conjunto de operações: (a) transesterificação alcalina de óleos de baixa acidez; (b) transesterificação ácida; (c) esterificação seguida de transesterificação; (d) destilação seguida de transesterificação alcalina; (e) neutralização seguida de transesterificação alcalina, acidificação (quebra de sabões) e esterificação ácida; (f) hidrólise seguida de esterificação (hidroesterificação); (g) transesterificação e esterificação enzimáticas; (h) transesterificação *in situ* (incluindo líquidos iônicos); (i) reações em condições supercríticas; (j) transesterificação em coluna de destilação reativa; e (k) reações assistidas por microondas ou por ultrassom.³⁴ Além disto, cada um destes processos pode ser realizado em sistemas homogêneos ou heterogêneos, o que dá a exata dimensão da multiplicidade de projetos de pesquisa e de desenvolvimento que vêm sendo direcionados a este tema. Destes, merece especial menção o interesse pelo desenvolvimento de sistemas catalíticos, preferencialmente heterogêneos, que sejam capazes de converter triacilgliceróis e

ácidos graxos a ésteres graxos simultaneamente, o que propiciaria o emprego de matérias graxas de baixo valor agregado para a produção de biodiesel.³⁵

Apesar da pujança do mercado internacional de biodiesel nestes últimos anos, a perspectiva de manutenção e/ou ampliação de sua participação na matriz energética mundial se vê comprometida pela aparente escassez de matéria-prima e pela tendência de que estas estejam sempre ofertadas em custo proibitivo para a produção economicamente viável deste biocombustível. Neste sentido, a busca por alternativas neste setor perpassa o conceito de diversificação de matérias-primas para revelar a necessidade do desenvolvimento de novas rotas tecnológicas, muitas delas distantes dos conceitos clássicos de esterificação ou transesterificação. Aqui, a perspectiva de evolução está profundamente atrelada aos processos de segunda ou terceira gerações, quicá de gerações ainda superiores, dos quais se destacam a conversão térmica seguida da produção de combustíveis sintéticos de natureza química similar aos derivados do petróleo e o desenvolvimento de processos fermentativos avançados, capazes de produzir biocombustíveis de alto valor agregado que servirão para alimentar nichos específicos como a crescente demanda da indústria aeronáutica por combustíveis de alta estabilidade química, fácil integração ao sistema e comprovada sustentabilidade ambiental.

Em princípio, todo óleo vegetal pode ser utilizado para a produção de ésteres graxos, mas nem todos devem ser utilizados como matéria-prima para a produção industrial de biodiesel. Ao se considerar um material graxo para tal fim, pelo menos três aspectos devem ser considerados: (i) a viabilidade técnica, econômica e ambiental para a produção agrícola das oleaginosas; (ii) a viabilidade técnica, econômica e ambiental para a extração do óleo e sua transformação em biodiesel; e (iii) as propriedades do biocombustível, que devem ser compatíveis com o seu uso em motores veiculares ou estacionários. Se pelo menos um desses três aspectos não for atendido satisfatoriamente, o material em questão não poderá ser considerado para a produção de biodiesel em larga escala.^{35,36}

A soja tem sido a principal matéria-prima utilizada no Brasil por ser este o único agronegócio com escala produtiva suficientemente grande para atender a demanda do mercado nacional para B5, que é de aproximadamente 2,5 bilhões de L ano⁻¹.¹⁸ Em 2012, a produção nacional de biodiesel utilizou em média 75,2 % de óleo de soja, 17,2 % de gordura bovina, 4,5 % de óleo de algodão e 3,1 % de outros materiais graxos (óleo de palma, óleo de canola, óleo de fritura usado e gorduras de frango e porco, entre outros). Portanto, há um clamor pela identificação e viabilização de matérias-primas alternativas que não estejam vinculadas ao mercado alimentício, sem perder a visão de que o custo da matéria-prima é a variável de maior impacto econômico da indústria de biodiesel, já que representa 70 a 80 % do seu custo de produção.³⁵

Comparativamente a outras culturas, as microalgas surgem como bastante promissoras por apresentarem alta produtividade em óleo, além de necessitarem de menores extensões de terra para a sua produção. Além da alta produtividade, inúmeras outras vantagens podem ser apontadas em relação ao cultivo de microalgas, como a ocorrência de um ciclo de vida de poucos dias, permitindo colheitas contínuas e diminuindo a logística de armazenagem, necessária para o caso de culturas anuais, e sua habilidade em consumir como insumo para a fotossíntese o CO₂ oriundo de diversas atividades, antrópicas ou não, que contribuem para o aumento do aquecimento global.

Outra importante vantagem é que o cultivo de microalgas pode ser realizado em condições não adequadas para a produção de culturas convencionais, minimizando as modificações causadas aos ecossistemas e a competição com a produção de alimentos.^{36,37} Porém, a produção de microalgas para produção de biocombustíveis ainda encontra gargalos tecnológicos dos quais depende a sua expansão à

escala comercial, como: (a) dificuldades na logística de produção em larga escala; (b) dificuldades no uso de organismos geneticamente modificados em sistemas abertos; (c) alto custo na formulação do meio (micronutrientes); (d) complexidade no escalonamento industrial de fotobiorreatores; (e) alto custo de produção em sistemas heterotróficos; (f) alta demanda energética para secagem e extração; e (g) alta acidez do material lipídico isolado. No entanto, é fato que muitos destes fatores não são limitantes quando o cultivo de microalgas está associado à produção de materiais de maior valor agregado, como pigmentos, antioxidantes, proteínas, ácidos graxos poli-insaturados, carboidratos funcionais e outras classes de substâncias biologicamente ativas.^{37,38}

O desenvolvimento de biocombustíveis avançados tem inspirado grande entusiasmo e potencial inovador em todos os setores e/ou competências associadas ao desenvolvimento científico e tecnológico de nossa sociedade. O planejamento estratégico de instituições como a Agência Internacional de Energia (EIA) indica que as plantas atuais de produção de biocombustíveis já são capazes de deslocar 175 milhões de litros de derivados de petróleo anualmente e que esta estimativa deverá ser aumentada em incontáveis 1,9 bilhões de litros por ano ao serem consideradas as unidades que se encontram em construção e as que estão em estado avançado de planejamento e execução orçamentária.^{33,39} Portanto, trata-se de uma área em franca evolução cuja importância estratégica abre excelentes oportunidades para químicos e profissões afins. Em resumo, os desafios científicos e tecnológicos relacionados ao uso de biomassa como fonte de energia envolvem a prospecção de novas fontes, o uso intenso dos princípios da química verde, a produção de biocombustíveis de segunda e terceira geração, o escalonamento de processos de laboratório às plantas piloto e, especialmente, do diálogo e/ou enfrentamento da dialética “*alimentos vs. combustível*”.

DESAFIOS AMBIENTAIS

As questões ambientais inerentes ao setor energético mundial e o brasileiro são bastante desafiadoras. Neste sentido, as diversas práticas de exploração e produção de combustíveis apresentam suas implicações e desafios ambientais. Dentre elas a utilização do gás natural como fonte de energia pode ser considerada de certa forma bastante amigável, quando comparado às outras fontes fósseis de energia. É estimado que a queima de gás natural emita uma quantidade de CO₂ de cerca de 1,5 vezes menor daquela emitida pelo carvão e o petróleo,⁸ e por esta razão tem o seu uso menos afetado por políticas nacionais de redução de emissões de gases estufa. Sua queima apresenta uma combustão limpa, baixa presença de contaminantes, reduzida emissão de poluentes, maior facilidade de transporte e manuseio, maior segurança e melhor rendimento térmico, o que possibilita redução de despesas com a manutenção e melhor qualidade de vida para a população.^{40,41}

Ao contrário da exploração de fontes convencionais de gás natural, a exploração do gás de xisto vem sendo olhado com desconfiança por diferentes setores da sociedade devido aos possíveis efeitos deletérios ao ambiente, tais como a contaminação de lençóis freáticos, águas subterrâneas e superficiais pelos aditivos usados (o que pode vir a afetar os ecossistemas aquáticos). Além disso, a quantidade massiva de água usada durante o processo para extrair gás natural que pode afetar o suprimento de água potável e água de diversos outros usos, a complexidade do tratamento e a reutilização de grandes volumes de água usada durante a fratura, possíveis derramamentos de água contaminada e vazamentos de metano para a atmosfera, visto que é um potente gás estufa, a emissão para a atmosfera de compostos orgânicos voláteis (COV) proveniente dos aditivos, e a possibilidade de ocorrência de abalos sísmicos nas redondezas do reservatório

devido às fraturas.^{8,12,42,43} O mesmo pode ser dito quando à exploração do *tight gas*, óleo de xisto e *tight oil*, já que possuem formas de extração muito similares.

É importante destacar que boa parte das reservas de gás/óleo de xisto da Bacia do Paraná no Brasil e parte das reservas do norte da Argentina estão logo abaixo do Aquífero Guarani, a maior fonte de água doce de ótima qualidade da América do Sul. Logo, a exploração do gás de xisto nessas regiões deveria ser avaliada com muita cautela, já que há um potencial risco de contaminação das águas deste aquífero, se não forem tomadas as devidas providências. Em cenários como este, é considerado efetivo o risco de contaminação, sendo, portanto, grande o desafio em termos de segurança ambiental e imprescindível a realização de estudos e projetos P&D que visem tecnologias de exploração mais seguras.

A prática de exploração e produção de petróleo e seus derivados na matriz energética mundial é bem conhecida, por ser considerado um dos maiores contribuidores da degradação ambiental, frente aos riscos inerentes à prática de exploração, como é o caso dos mega-acidentes e vazamentos de petróleo.⁴⁴ Para exemplificar, podem ser citados recentes vazamentos de petróleo para o ambiente tais como o acidente no Golfo do México (explorado pela BP) em maio de 2010 em que quase um trilhão de litros de petróleo vazaram para o mar e vazamentos de petróleo na Bacia de Campos (explorado pela Chevron / Petrobrás) ocorridos no final de 2011, março de 2012 e março de 2013. Segundo especialistas, acidentes na exploração de petróleo são inerentes ao modelo de extração, produção e transporte ainda aplicados na atualidade, sendo, portanto, um grande desafio não somente na redução dos danos causados pelo seu consumo, bem como no desenvolvimento de melhores tecnologias de refino, exploração, transporte, combustão, armazenamento, consumo, e também na necessidade de normatização de uma agenda sustentável nacional.⁴⁴ O fato é que ainda hoje não foram desenvolvidos ou não há protocolos / ações seguras que possam ser aplicados durante a exploração de petróleo de modo que possa reduzir as chances ou mesmo evitar vazamentos de petróleo. E também ainda não foram desenvolvidos métodos rápidos e eficientes para a contenção e/ou a minimização dos efeitos no ambiente uma vez que vazamentos sejam detectados. Este assunto merece maior atenção dos governos e dos pesquisadores em geral, e de investimento em P&D&I para o desenvolvimento de novas e eficazes práticas para a resolução desse problema.

Por sua vez, o petróleo proveniente do Pré-Sal agrega na sua cadeia de produção e exploração desafios ambientais ainda maiores. Os principais desafios ambientais estão relacionados ao processo de exploração e perfuração de poços em águas profundas, às atividades sísmicas de prospecção, gerenciamento de gás carbônico inerente ao processo, gerenciamento de acidentes e vazamentos em longas distâncias. O processo de exploração do petróleo e perfuração de poços aumenta a turbidez da água, promove o soterramento do leito submarino, a contaminação química e alteração dos níveis de salinização de águas e sedimentos, podendo desta forma alterar o gradiente de contaminação química e da concentração de matéria orgânica, tendo como principal consequência variações na abundância e diversidade biológica. Não obstante, as atividades sísmicas realizadas no processo de prospecção promovem interferência na ecolocalização de golfinhos, baleias e tartarugas.⁴⁵

Adicionalmente, junto ao petróleo retirado das camadas carbonáceas do Pré-Sal há um elevado teor de gás carbônico, que frente ao aquecimento global traz preocupação no que tange a elevação da temperatura global. Com esse, há o desafio de gerenciar o destino deste gás durante o processo de exploração para que ele não seja descartado na atmosfera. Uma das tecnologias deslumbradas para tanto é a sua reinjeção no próprio reservatório, o que promoveria uma elevação da pressão dentro das camadas carbonáceas podendo colaborar no

processo de exploração, aumentando o volume recuperável de óleo e gás.⁴⁶ Entretanto, sabe-se que esta tecnologia não oferece níveis de segurança adequados, uma vez que a qualquer momento este gás pode vaziar. Adicionalmente, o carbono estocado no fundo do oceano pode contribuir com a acidificação dos mares, ocasionando riscos para a cadeia alimentar. Se hoje já se identifica um grande risco ambiental na exploração de jazidas de petróleo existentes, o risco existente na exploração do Pré-Sal tende a ser ainda mais desafiador, uma vez que a longa distância da costa dificulta uma ação imediata, a identificação do vazamento pelas autoridades responsáveis, o remanejamento e gerenciamento do dano e aumento da permeabilidade de desastres em águas profundas.

Uma das formas de produção de energia mais agressivas ao meio ambiente é a queima do carvão. A queima desta matéria-prima libera para a atmosfera altos níveis de gases considerados poluentes, como é o caso do CO₂, NO_x, SO_x, material particulado e mercúrio, além deste promover a geração de toneladas de cinzas ao ano. O processo de produção, da extração até a combustão, provoca significativos impactos socioambientais, sendo que a atividade geralmente acontece a céu aberto.⁴ A ocupação do solo exigida pela exploração das jazidas interfere na vida da população, nos recursos hídricos, na flora e fauna locais, ao provocar barulho, poeira e erosão. O transporte gera poluição sonora e afeta o trânsito. O efeito mais severo, porém, é o volume de emissão de gases como os NO_x e CO₂, oriundos da combustão. Estimativas apontam que o carvão é responsável por cerca de 30% e 35% do total de emissões de CO₂, principal agente do efeito estufa.⁴⁷

Os desafios ambientais futuros na utilização do carvão estão diretamente atrelados a investimentos em obras de mitigação, em desenvolvimento de tecnologias mais limpas de exploração, busca por uma melhor eficiência energética e tecnologia de queima utilizada e renovação das atuais termoelétricas. A busca por melhores tecnologias está focada na redução de impurezas, diminuição de emissões de gases NO_x e SO_x, de partículas com nitrogênio e enxofre e redução da emissão de CO₂ por meio da captura e armazenamento de carbono.

Por outro lado, os desafios atuais e futuros na utilização da biomassa são amplos e promissores. A biomassa utilizada para fins energéticos, quando se fala em termos de emissão de CO₂, NO_x e SO_x, pode ser considerada ambientalmente amigável, mais limpa, renovável, pelo fato de agregar e atribuir valor aos resíduos utilizados em processo preexistentes, além de permitir o aumento na geração de empregos no campo.⁴⁸

Atualmente, no Brasil, a concentração de 5% de biodiesel adicionado ao óleo diesel é compulsória e existem pretensões para aumentar esta concentração para redução da importação de óleo diesel, necessária para atender a demanda nacional. Contudo, o aumento do teor de biodiesel praticado no Brasil poderá ser inviável devido à disponibilidade de matéria-prima para sua produção ser insuficiente para atendimento da demanda nacional em teores superiores a 5%. Além disso, quando considera-se a emissão de compostos não-regulamentados, tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)⁴⁹ e compostos carbonílicos^{50,51} em misturas binárias (diesel / biodiesel) e ternárias (diesel / biodiesel / etanol) observa-se, muitas vezes, que quando utiliza-se quantidades acima de 25 – 50 % de biodiesel nas misturas há um aumento da emissão desses poluentes, quando comparados à emissão do diesel de origem fóssil.

Neste sentido, o etanol surge como um grande desafio e forte candidato para ser utilizado não só como combustível de motores ciclo Otto, mas também em motores ciclo Diesel. A utilização direta do etanol nos motores a Diesel exige mudanças na constituição do motor e utilização de aditivos para melhorar a ignição, neste último caso o próprio biodiesel pode ser utilizado como aditivo melhorador da miscibilidade de etanol no óleo diesel.^{52,53} Porém, o uso de misturas diesel/etanol, mostra-se uma alternativa mais viável, necessitando de

pouca ou nenhuma modificação nestes motores. O uso do etanol pode reduzir as emissões de CO, CO₂, NO e NO₂, com uma leve penalização do trabalho líquido do ciclo e aumento do consumo de combustível. Todavia, é o grande desafio avaliar os impactos reais em todo ciclo de uso de misturas diesel/etanol e diesel/etanol/aditivos, sejam elas focadas na injeção direta de etanol na câmara de combustão, misturado ao óleo diesel, ou na injeção indireta de etanol na admissão, com o óleo diesel injetado diretamente na câmara de combustão.

Entretanto, quando se considera a quantidade de água necessária para a produção de biodiesel, a perspectiva não é tão animadora assim. Estimativas de uso de água quando se considera a produção de biodiesel de soja é da ordem de 13,9 – 27,9 bilhões de litros por MWh de energia, enquanto são necessários apenas 10 - 40 litros de água por MWh para a extração do petróleo ou de 170 - 681 litros de água por MWh para a extração do óleo de xisto.^{54,55} Considerando-se ainda a grande quantidade de terra necessária^{56,57} e também a grande quantidade de fertilizantes aplicadas às plantações (que também libera NH₃ e gases estufa para a atmosfera e pesticidas para corpos d'água e solos)^{58,59} associadas à produção de soja ou de outro cultivar para a produção de biodiesel, os benefícios ambientais iniciais associados à queima do biodiesel são minimizados. Logo, quando se pensa em biomassa para geração de energia se deve expandir o dilema “*alimentos x combustíveis*” para o trilema “*alimentos x combustíveis x meio ambiente*”.

Mudanças climáticas

A discussão e debate sobre as mudanças climáticas, desenvolvimento e desafios energéticos tem como ponto central o impacto do uso de combustíveis fósseis no clima da Terra. De certa forma, pode-se enfatizar que a mudança do clima está diretamente ligada às operações de petróleo e gás. Podem ser destacados seis indicadores-chaves de mudanças climáticas que são reflexo do desenvolvimento de petróleo e gás e, estes, são utilizados como “termômetro” para avaliar o impacto do uso das energias e controlar o setor energético quanto a sua produção, exploração e transporte. Os indicadores são: os níveis de CO₂, a acidez e temperatura das águas dos oceanos, os padrões de precipitação, a taxa de elevação do nível do mar, a intensidade das tempestades, e o regime de ondas.⁶⁰

Os cenários futuros exibem grandes aumentos na produção mundial de combustíveis fósseis (principal fonte de emissão de CO₂), o que afeta significativamente as mudanças climáticas antrópicas. Os limites à disponibilidade de combustíveis fósseis irão definir a capacidade que a humanidade irá afetar o clima. Porém, este limite necessita ainda de muitos estudos para chegar a conclusões sobre as futuras concentrações atmosféricas de CO₂. Dessa forma, é importante entender que o setor energético e o problema das alterações antrópicas do clima estão fortemente ligados e precisam ser tratados como dois desafios entrelaçados.⁶¹

O carvão, gás natural e gás de xisto certamente terão um papel importante nos cenários futuros de energia, mas estes serão modulados pelas fortes pressões ambientais contrárias ao seu uso (Cenário 450), em todo o mundo. De fato, já estão surgindo propostas radicais, como a feita por John Tidwell em um evento sobre mudanças climáticas, segundo as quais o que realmente tem de ser feito com os combustíveis fósseis é deixá-los em repouso, por mais alguns milhões de anos, para evitar o agravamento das mudanças climáticas. Além disso, segundo John Tidwell, “Uma das maiores e mais baratas alternativas para a redução, em todo o mundo, das emissões de gases do efeito estufa como o carbono é o estudo da eficiência energética dos veículos e edificações das grandes cidades”. Portanto, é de extrema importância o incentivo, desenvolvimento e fomento a P&D&I que possuam focos voltados para a eficiência energética do setor automotivo, bem como para produção

e uso de combustíveis renováveis. Neste cenário, as matérias-primas naturais de origem vegetal ou animal, de fontes renováveis, adquirem também uma importância especial ao lado das matérias-primas minerais muito abundantes. A intensificação na produção de biomassa é uma exigência dos esforços de mitigação dos efeitos da mudança do clima, uma vez que não existe alternativa viável em curto prazo para a fixação de grandes quantidades de gás carbônico.⁶²

O CO₂ é o gás de efeito estufa mais importante, e este vem apresentando um aumento de emissões sem precedentes. Entre os anos 90 do século passado e o período de 2000 a 2005, sua emissão passou da faixa de 22,0 a 25,0 Gt CO₂ por ano para valores entre 25,3 e 29,0 Gt CO₂ por ano.⁶³ Segundo a EIA, tendências de emissões mais recentes também não são animadoras. Em 2011, as emissões de CO₂ relacionadas com a energia aumentaram 3,2%, atingindo um recorde de 31,2 Gt CO₂. Como nos anos anteriores, o carvão foi responsável pela maior parte (71%) das emissões de CO₂ globais adicionais, seguido pelo óleo (17%) e gás natural (12%). Em 2035, as emissões no CPA prevê um aumento para 44,1 Gt de CO₂. A taxa anual de crescimento das emissões de CO₂ no CPA é de 1,5%, mais do dobro que no NCP (0,7%), que prevê emissões de 37 Gt de CO₂ em 2035. No C450, haverá um pico de emissões antes de 2020 de cerca de 32,4 Gt de CO₂ e, em seguida, cair para 22,1 Gt de CO₂ em 2035. No CPA a concentração atmosférica de gases de efeito estufa se estabiliza em torno de 950 ppm de CO₂-eq e em 660 ppm CO₂-eq no NCP. No C450 é prevista a estabilização da concentração atmosférica em 450 ppm CO₂-eq. Considerando esses níveis de concentração atmosférica em termos de CO₂ equivalentes, no CPA há uma probabilidade de 50% de haver um aumento de 5,3 °C na temperatura do planeta em relação aos níveis pré-industriais. Por sua vez, no NCP o aumento de temperatura média é de 3,6 °C, o que ainda é quase o dobro do sugerido pelo C450 (2 °C).⁵

Neste contexto, o desafio que se tem pela frente é muito grande diante do modelo de desenvolvimento econômico atual, o qual, de certa forma, não coopera na redução das emissões globais. Através deste cenário chega-se a conclusão que o aumento da temperatura do planeta é inevitável e o risco ambiental permanece, fazendo com que a adoção de políticas e acordos internacionais se tornem prioridade e urgentes.

Uma proposta foi apresentada no Quarto Relatório (4th Assessment Report – AR4) do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) para a estabilização das emissões de CO₂ entre 350 e 400 ppm. Para muitos, pode à primeira vista parecer inatingível de alcançar reduções da ordem de 50-85% para 2050, quando se comparam as metas colocadas no Protocolo de Kyoto de redução de emissões de GEE (gases de efeito estufa) de 5,2%. Porém, há um portfólio de tecnologias já disponíveis e de outras que deverão ser disponibilizadas para comercialização nas próximas décadas que, por sua vez, proporcionarão os meios para que os processos de mitigação sejam tomados.⁶⁴ Além disso, ao longo dos próximos 40 anos, possivelmente as infraestruturas atuais de suprimento e de uso de energia deverão ser substituídas em virtude do término de suas vidas úteis, devendo favorecer a entrada de novas tecnologias mais eficientes energeticamente, como também de fontes energéticas menos intensivas em carbono.^{63,65}

Os cenários projetados no longo prazo para o quadro de emissões futuras, e o cumprimento ou não de metas focam em cenários de baixo carbono. Os esforços brasileiros neste direcional podem ser exemplificados pelo lançamento do Programa Brasileiro *GHG Protocol* (do inglês, *Greenhouse gases protocol*) que busca promover a cultura corporativa de mensuração, publicação e gestão voluntária das emissões de Gases de efeito Estufa (GEE) no Brasil, proporcionando aos participantes acesso a instrumentos e padrões de qualidade internacional para contabilização e elaboração de inventários de

emissão de GEE.⁶⁶ Através deste tipo de programa, as empresas, vinculadas principalmente ao setor energético, são capazes de mapear e desenvolver seus inventários de emissões de CO₂ equivalente, definindo três escopos diferentes de emissão (Escopo 1: emissões diretas de GEE; Escopo 2: Emissões indiretas de GEE de energia; e outras emissões indiretas de GEE). Através do uso deste tipo de ferramenta as empresas e governos podem entender, quantificar e gerenciar suas emissões. Assim, através do histórico desenvolvido, poderão ser traçados desafios internos para a redução das emissões de GEE, o que direta ou indiretamente poderá fomentar o mercado de crédito de carbono.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com as Considerações Finais do artigo Química sem Fronteiras,¹ o objetivo principal deste trabalho é estimular a reflexão, discussão e proposição de ações relacionadas ao “desafio energético” e à “segurança energética” que permitam à Química no Brasil contribuir para um futuro próspero, mais seguro e melhor para a nação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Sociedade Brasileira de Química e a revista Química Nova.

REFERÊNCIAS

- Pinto, A. C.; Zucco, Z.; Galembeck, F.; de Andrade, J. B.; Vieira, P. C.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 2092.
- Roberts, P.; *The End of Oil: On the Edge of a Perilous New World*, Houghton Mifflin Company: New York, 2004.
- Goodstein, D.; *Out of Gas: The End of the Age of Oil*, W.W. Norton & Company: New York, 2004.
- Hegedus, L. L.; Temple, D. S.; *Viewing America's Energy Future in Three Dimensions*, RTI Press International: USA, 2011.
- Energy International Agency, *World Energy Outlook 2012*, EIA: France, 2012.
- Copeganhen Accord, United Nations Framework on Climate Change, 18 de Dezembro de 2009.
- <http://co2now.org/current-co2/co2-now/>, acessada em Junho 2013.
- www.eia.gov/energy_in_brief/article/about-shale-gas.cfm, acessada em Junho 2013.
- <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=3&pid=3&aid=6>, acessada em Junho 2013.
- www.capp.ca/canadaIndustry/naturalGas/ShaleGas/Pages, acessada em Junho 2013.
- www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/, acessada em Junho 2013.
- KPMG, *Shale Gas – A Global Perspective*, KPMG Global Energy Institute: Suíça, 2011.
- British Petrol, *BP Energy Outlook 2030*, BP: Great Britain, 2013.
- ExxonMobil, *The Outlook for energy: A view to 2040*, 2013.
- www.energy.usgs.gov, acessada em Junho 2013.
- Campos, J. R.; *EUA avaliam reserva de gás de xisto em três rios brasileiros*, Revista Valor Econômico, 11 de Junho de 2013.
- Luna, D.; *Fonte Polêmica de energia, gás de xisto terá leilão no Brasil em outubro*, Folha de São Paulo, 16 de abril de 2013.
- www.anp.gov.br, acessada em Junho 2013.
- <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=5&pid=57&aid=6>, acessada em Junho 2013.
- PwC, *Shale Oil: the next energy revolution*, PwC: United Kingdom, 2013.
- The impact of Pre-salt, A long term perspective*, Oxford Analytica: United Kingdom, 2010.

22. Estrella G.; de Almeida, A.; Pinto, A.; Branco, J.; Filho J.; de Azevedo R.; *Doha Meeting, Energy solutions for all*, Doha, Qatar, 2011.
23. Salamed, M. G.; USAEE/IAEE Working Paper Series, , 2012.
24. www.economist.com/node/21536570, acessada em Junho 2013.
25. www.worldcoal.org/coal/coal-matters, acessada em Junho 2013.
26. www.instituteforenergyresearch.org/energy-overview/coal, acessada em Junho 2013.
27. www.ifp.com, acessada em Junho 2013.
28. Zhang, Z.; Lohr, L.; Escalante, C.; Wetzstein, M; *Energy Policy* **2010**, *38*, 445.
29. Menon, V.; Rao, M.; *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38*, 522.
30. Naika, S. N.; Goudb, V. V.; Routh, P. K.; Dalaib, A. K.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2010**, *14*, 578.
31. Galembeck, F.; *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 393.
32. Luo, L.; Van der Voet, E.; Huppess, G.; *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 5023.
33. Bacovsky, D.; Ludwiczek, N.; Ognissanto, M.; Wörgetter, M.; *Status of Advanced Biofuels Demonstration Facilities in 2012*, Report T39-P1b to the IEA Bioenergy Task 39, 2013.
34. Ramos, L. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S.; *Revista Virtual de Química* **2011**, *3*, 385.
35. Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P.; *Quím. Nova* **2011**, *34*, 477.
36. Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B.; *Quím. Nova* **2009**, *32*, 768.
37. Greenwell, H. C.; Laurens, L. M. L.; Shields, R. J.; Lovitt, R. W.; Flynn K. J.; *Journal of the Royal Society Interface* **2010**, *7*, 703.
38. Leite, G. B.; Abdelaziz, A. E. M.; Hallenbeck, P. C.; *Bioresour. Technol.* (2013) <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.007>
39. Fairley, P.; *Nature* **2011**, *474*, S2.
40. <http://www.mma.gov.br/clima/energia/fontes-convencionais-de-energia/gas-natural>, acessada em Junho 2013.
41. http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/gas_natural/gas_natural_e_o_meio_ambiente.html, acessada em Junho 2013.
42. Jackson, R. B.; Vengonsh, A.; Darrah, T. H.; Warner, N. R.; Down, A.; Poreda, R. J.; Osborn, S. G.; Zhao, K.; Karr, J. D.; *PNAS* **2013**, *110*, 11213.
43. Gilman, J. B.; Lerner, B. M.; Kuster, W. C.; de Gouw, J. A.; *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 1297.
44. Gonçalves, A.; Granziera, M. L. M.; *Petróleo, Gás e Meio Ambiente*, ISBN – 976-85-60360-33-8, 2012.
45. Gouveia, F.; *Interação* **2010**, *30*.
46. Christante L.; *Pré-Sal: Desafios Científicos e Ambientais*, Unesp/Unesp: São Paulo, 2009.
47. http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf, acessada em Junho 2013.
48. Lora, E. S.; Andrade, R.V.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2011**, *13*, 777.
49. Guarieiro, A. L. N.; Santos, J. V. S.; Eiguren-Fernandez, A.; Torres, E. A.; da Rocha, G. O.; de Andrade, J. B.; *Fuel* **2014**, *116*, 490.
50. Guarieiro, L. L. N.; Pereira, P. A. P.; Torres, E. A.; da Rocha, G. O.; de Andrade, J. B.; *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 8211.
51. Guarieiro, L. L. N.; de Souza, A. F.; Torres, E. A.; de Andrade, J. B.; *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 2754.
52. Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313.
53. Ribeiro, N. M.; Pinto, A. C.; Quintella, C. M.; da Rocha, G. O.; Teixeira, L. S. G.; Guarieiro, L. L. N.; Rangel, M. C.; Veloso, M. C. C.; Rezende, M. J. C.; Cruz, R. S.; Oliveira, A. M.; Torres, E. A.; de Andrade, J. B.; *Energy Fuels* **2007**, *21*, 2433.
54. Service, R. F.; *Science* **2009**, *326*, 516.
55. Martin, J.; *Nature* **2011**, *474*, S17.
56. Cai, X.; Zhang, X. Wang, D.; *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 334.
57. Fritz, S.; Lee, Linda S.; van der Velde, M.; Nalepa, R. A.; Perger, C.; Schill, C.; McCallum, I.; Schepaschenko, D.; Kraxner, F.; Cai, X.; Zhang, X.; Ortner, S.; Hazarika, R.; Cipriani, A.; Di Bella, C.; Rabia, A. H.; Garcia, A.; Vakolyuk, M.; Singha, K.; Beget, M. E.; Erasmí, S.; Albrecht, F.; Shaw, B.; Obersteiner, M.; *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 1688.
58. Grahan-Howe, D.; *Nature* **2011**, *474*, S7.
59. Tilman, D.; Socolow, R.; Foley, J. A.; Hill, J.; Larson, E.; Lynd, L.; Pacala, S.; Reilly, J.; Searchinger, T.; Somerville, C.; Williams, R. *Science* **2009**, *325*, 270.
60. Burkett, V.; *Energy Policy* **2011**, *39*, 7719.
61. Höök, M., Tang, X.; *Energy Policy* **2013**, *52*, 797.
62. Galembeck, F.; Barbosa, C. A. S.; de Sousa, R. A.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 571.
63. Henriques Junior, M. F.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2010.
64. IPCC; *Summary of Policymakers of the Syntheses Report of the IPCC Fourth Assesment Report*, 2007.
65. Ürgé-Vorsatz, D.; Metz, B.; *Energy Efficiency* **2009**, *2*, 87.
66. <http://www.fgv.br/ces/ghg>, acessada em Junho 2013.