

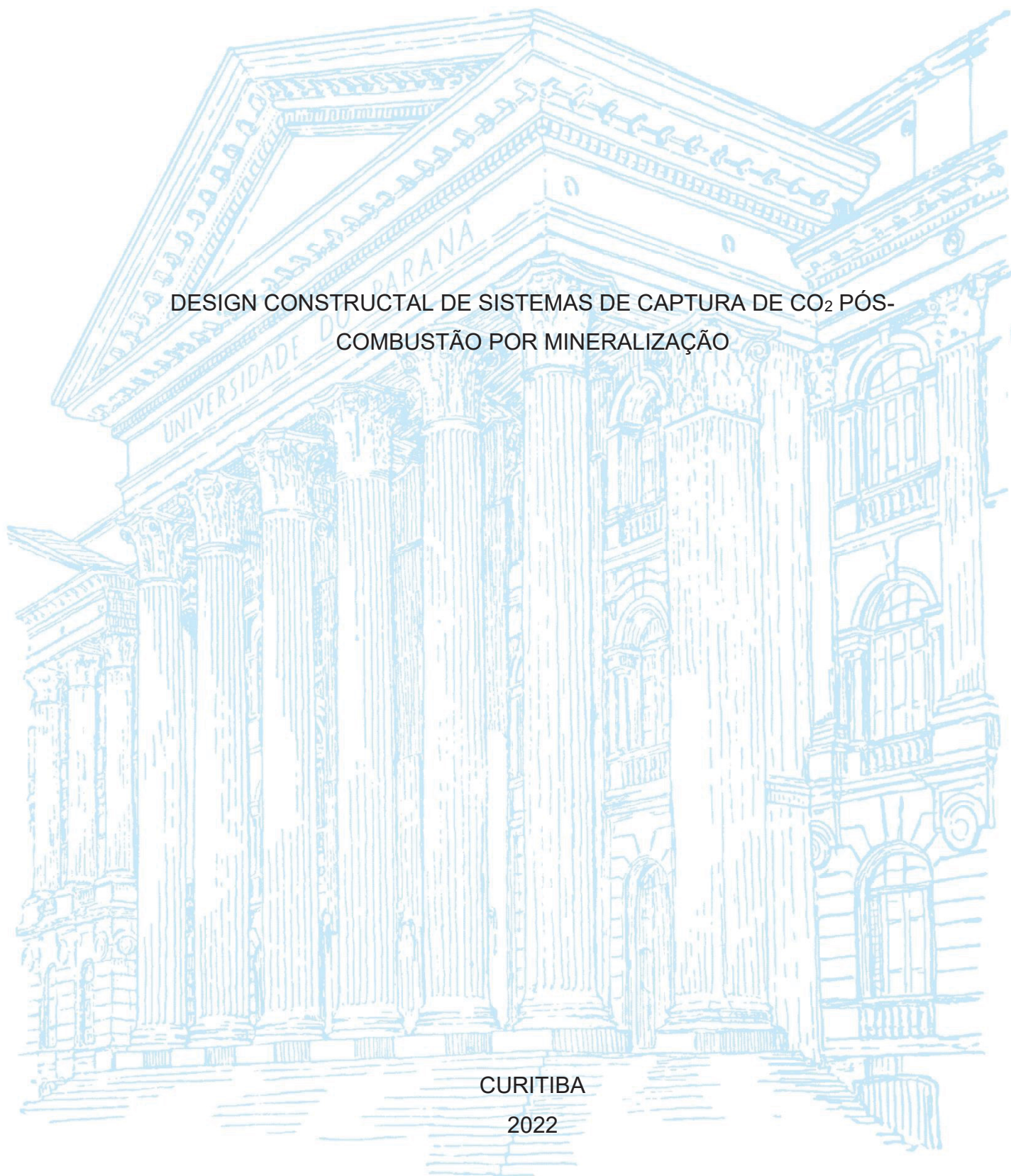
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CLAUDIA LUIZA MANFREDI GASPAROVIC

DESIGN CONSTRUCTAL DE SISTEMAS DE CAPTURA DE CO₂ PÓS-
COMBUSTÃO POR MINERALIZAÇÃO

CURITIBA

2022



CLAUDIA LUIZA MANFREDI GASPAROVIC

DESIGN CONSTRUCTAL DE SISTEMAS DE CAPTURA DE CO₂ PÓS-
COMBUSTÃO POR MINERALIZAÇÃO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. PhD. Marcelo Risso Errera

Coorientador: Prof. Dr. George Stanesco

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Gasparovic, Claudia Luiza Manfredi

Design constructal de sistemas de captura de CO₂ pós-combustão por mineralização / Claudia Luiza Manfredi Gasparovic. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Orientador: Marcelo Risso Errera

Coorientador: George Stanescu

1. Carbono. 2. Gases do efeito estufa. 3. Design constructal. 4. Carbonatação mineral. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III. Errera, Marcelo Risso. IV. Stanescu, George. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **CLAUDIA LUIZA MANFREDI GASPAROVIC** intitulada: **DESIGN CONSTRUCTAL DE SISTEMAS DE CAPTURA DE CO2 DE GASES PÓS-COMBUSTÃO POR MINERALIZAÇÃO**, sob orientação do Prof. Dr. MARCELO RISSO ERRERA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 02 de Agosto de 2022.

Assinatura Eletrônica

22/08/2022 17:57:21.0

MARCELO RISSO ERRERA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

22/08/2022 13:32:44.0

CARLOS ITSUO YAMAMOTO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

19/08/2022 11:14:06.0

LUIZ ALBERTO DE OLIVEIRA ROCHA

Avaliador Externo (UNISINOS)

Assinatura Eletrônica

19/08/2022 15:15:06.0

SANDRO JOSÉ FROEHNER

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

19/08/2022 09:48:00.0

EMILIO GRACILIANO FERREIRA MERCURI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

25/08/2022 14:09:13.0

EDUARDO EYNG

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho a meus pais, Marcelo e Kathia, e a meus irmãos, Marília e Guilherme. Sem vocês, esta conquista não teria sido nem sonhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força, luz e propósito com que preenche minha vida.

A meus pais, irmã e irmão, pelo amor, união e harmonia, que são o que eu tenho de mais valioso. Por todo o incentivo, interesse e compreensão que sempre me deram, em especial nos últimos quatro anos. Sem o apoio de vocês, em todos os sentidos, este trabalho nunca teria sido realizado. Amo vocês.

A meu orientador, Prof. PhD Marcelo Errera, por me acompanhar e guiar durante todo este processo. Por aceitar embarcar nesta jornada, por estar sempre disponível, por demonstrar compreensão no que foi uma trajetória de certa forma atípica. Agradeço por tudo o que aprendi em tantas reuniões e conversas, por estar aberto a discutir diversos temas e interesses, sempre incentivando o pensamento crítico. Por me apresentar a uma ideia que, certamente, mudou minha visão de mundo.

A meu coorientador, Prof. Dr. George Stanesco, por ter possibilitado que eu entrasse no PPGEA, ainda como aluna especial, cursando sua disciplina. Por me acompanhar neste processo, por estar disponível sempre que precisei, com conselhos para a tese, mas também para a vida.

Aos professores que compõem a banca, por aceitarem contribuir com este trabalho, e também:

Prof. Dr. Eduardo Eyng, por inspirar e direcionar minha jornada acadêmica, desde a Iniciação Científica até o Mestrado. Com certeza minha trajetória seria muito diferente sem a sua dedicação, conhecimento e amizade.

Prof. Dr. Sandro Froehner, por todo o auxílio na elaboração desta tese, ensinando e esclarecendo dúvidas. Agradeço também pelas contribuições na qualificação e ao trabalho final.

Profs. Dr. Emílio Mercuri e Dr. Carlos Yamamoto, pelas valiosas contribuições na etapa de qualificação e também ao trabalho final.

Prof. PhD Luiza Rocha, pela disponibilidade, leitura e contribuições ao trabalho final.

À Universidade Federal do Paraná e PPGEA, professores, coordenação e secretaria, pela estrutura e auxílio prestados nestes quatro anos. Ao Programa, por possibilitar que eu ingressasse no Doutorado mesmo que, à época, trabalhasse em

outra cidade e por todo o auxílio sempre que precisei. Ao Leonildo Leal, pela sempre presente disposição e presteza.

Aos amigos e colegas do PPGEA, pela companhia e pelo auxílio. Em especial, Márcio Carzino, Denner Ribeiro, Camila Bufato, João Bazzo, André Cavalcante, Luiza Natalino e Leatrice Rodrigues.

À CAGEPAR e Prefeitura Municipal de Curitiba, por propiciarem flexibilidade na minha jornada de trabalho nos dois primeiros anos do doutorado, o que possibilitou com que eu participasse das atividades acadêmicas. Agradeço em especial à equipe da CAGEPAR, que foram essenciais durante este período da minha vida, e sem cuja compreensão eu nunca teria podido iniciar esta jornada. Muito obrigada pela amizade e por tudo o que aprendi enquanto trabalhamos juntos.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, por ter sido minha segunda casa durante sete anos e a fundação da minha jornada acadêmica. A todos os professores que, através de seu conhecimento, vieram a contribuir para minha formação profissional, e a todos os colegas e amigos que fiz durante esse período.

À minha família e a todos os meus amigos, que foram tão importantes me apoiando e compreendendo durante este período. Ter a amizade e o carinho de vocês é um privilégio.

Aos amigos que fiz nestes últimos dois anos na busca por aprofundar meus conhecimentos na questão climática, e que certamente contribuíram para que eu ampliasse minha perspectiva no tema.

A todos aqueles que compreendem o desafio sem precedentes que é a crise climática e que, com suas vidas, vozes e trabalho, nos inspiram e dão esperanças.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior — Brasil (CAPES).

“Native scholar Greg Cajete has written that in indigenous ways of knowing, we understand a thing only when we understand it with all four aspects of our being: mind, body, emotion, and spirit. I came to understand quite sharply when I began my training as a scientist that science privileges only one, possibly two, of those ways of knowing: mind and body. As a young person wanting to know everything about plants, I did not question this. But it is a whole human being who finds the beautiful path. (...)

Doing science with awe and humility is a powerful act of reciprocity with the more-than-human world.”

“O estudioso de povos originários Greg Cajete escreveu que, em formas tradicionais de conhecimento, nós entendemos alguma coisa apenas quando a compreendemos com todos os quatro aspectos do nosso ser: mente, corpo, emoção e espírito. Eu vim a entender muito nitidamente quando comecei meu treinamento como cientista que a ciência privilegia apenas uma, talvez duas, dessas formas de conhecer: mente e corpo. Como uma jovem pessoa querendo saber tudo sobre plantas, eu não questionei isto. Mas é um ser humano completo quem encontra o caminho da graça. (...)

Fazer ciência com reverência e humildade é um ato poderoso de reciprocidade com o mundo mais-do-que-humano.”

Robin Wall Kimmerer, “Braiding Sweetgrass”

*“Trinta raios convergem
No centro de uma roda,
Mas são os vazios entre os raios
Que facultam seu movimento.
O oleiro faz um vaso, manipulando a argila,
Mas é o oco do vaso que lhe dá utilidade.
Paredes são massas com portas e janelas,
Mas somente o vácuo entre as massas
Lhes dá utilidade
Assim são as coisas físicas,
Que parecem ser o principal,
Mas o seu valor está no metafísico.”*

Lao-Tse, “Tao Te King”

RESUMO

A Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (do inglês, *Carbon Capture, Utilization and Storage*, CCUS) é considerada estratégia crucial para atingir metas de mitigação de Gases de Efeito Estufa (GEEs) e das mudanças climáticas, mas sua implementação não está ocorrendo tão rapidamente quanto necessário. Processos de Carbonatação Mineral (CM) estão entre as alternativas mais seguras e promissoras para captura e armazenamento de carbono, devido à estabilidade dos produtos, porém desafios técnicos precisam ser superados para ampliar a escala da tecnologia, como reduzir penalidades energéticas e acelerar a cinética. O método de Design Constructal oferece um caminho para atingir esses objetivos. Esta tese estuda pela primeira vez o Design Constructal de um reator de leito poroso para captura de CO₂ pós-combustão por CM, por meio de modelos analíticos e numéricos, empregados para estudar parâmetros de design. O reator é visto pela ótica Constructal como um sistema de fluxo com liberdade para transformações de sua configuração em suas escalas temporais e geométricas. O problema a ser tratado é como projetar o reator de modo a facilitar o acesso das correntes que o percorrem: o fluxo de CO₂ da entrada ao material reagente e o fluxo de outros gases da entrada à saída do reator. Esta corrente é estudada primeiro, em um reator de leito fixo genérico. Modelos analíticos simples permitem obter parâmetros otimizados para o volume elementar (menores unidades onde ocorre a reação). Estas são empacotadas em estruturas de fluxo hierárquicas (Constructais), levando a baixas quedas de pressão. Soluções numéricas para o reator apresentam boa concordância com as relações propostas. Então, o reator de carbonatação mineral é explorado em seus padrões temporais e espaciais, visando a minimizar resistências de transporte. O compromisso entre quedas de pressão e taxa da reação é explorado por meio da razão com que o primeiro Constructo é preenchido com material reagente. Uma metodologia de dimensionamento para reatores de CM é proposta. O desempenho energético e de captura do reator é avaliado usando métricas como requerimentos e penalidades energéticas e eficiência de Segunda Lei. Resultados para o design multiescala fornecem um caminho evolucionário de possibilidades de configurações e mostram ser possível associar geometrias com quedas de pressão e gasto energético para os reatores de CM. Resultados demonstram que, com o Design Constructal, é possível melhorar o acesso do dióxido de carbono ao material capturante mantendo altas eficiências teóricas de Segunda Lei (até 58,2%) e requerimentos energéticos mais baixos do que sistemas encontrados na literatura (valor mínimo 279 kJ/kgCO₂ capturado) com eficiência inicial de remoção de 99%. Melhores performances de reatores são obtidas quando se considera que eles têm liberdade para mudar suas configurações, por meio do Design Constructal.

Palavras-chave: Captura de carbono. Gases de efeito estufa. Design constructal. Carbonatação mineral. Penalidades energéticas.

ABSTRACT

Carbon capture, Utilization and Storage (CCUS) has been recognized as a crucial path on mitigating the effects of greenhouse gases emissions and achieving climate change mitigation goals, but its deployment is not occurring as fast as required. Mineral carbonation (MC) processes are among the safest and most promising alternatives for carbon capture and storage due to product stability, but technical challenges need to be overcome in order to scale-up the technology, such as energy penalties and sufficiently fast kinetics. The Constructal Design method can provide a path to achieve those goals altogether. This thesis first addresses the Constructal Design of a MC porous bed reactor for post-combustion CO₂ capture, by developing analytical and numerical models used to study design parameters. The reactor is seen from the Constructal Design View as a flow system that has freedom to morph its configuration in what concerns its temporal and geometric scales. The problem to be addressed is how to design the reactor in order to ease the access of the currents flowing through it: the flow of CO₂ from the inlet to the reacting material, and the flow of other gases from the inlet to the outlet of the reactor. The latter current is addressed first, in a generic fixed bed reactor. Simple analytical models allowed to obtain optimized parameters for the elemental volume (smallest unit), which are then packed in hierarchical (constructal) flow structures, in a way that leads to low pressure losses. Numerical solutions with a full-scale model show good agreement with the proposed relations. Then the mineral carbonation reactor is explored in its temporal and spatial patterns, aiming to minimize transport resistances. The trade-off between pressure losses and rate of reaction is then explored by the ratio in which the first construct is filled with reacting material. A dimensioning methodology for mineral carbonation reactors is proposed considering these relations. The capturing and energy performances of the designed systems are evaluated using parameters such as energy requirements, energy penalty and Second Law efficiency. Results for the multi-scale design provide an evolutionary path of configurations and show that it is possible to associate geometric configurations with pressure drops and energy expenditure for the CC devices. Evaluation results show that with Constructal Design it is possible to improve access of carbon dioxide to the reacting material while keeping high theoretical Second Law efficiencies (up to 58,2%) and lower energy requirements than systems found in literature (as low as 279 kJ/kgCO₂ captured) with initial abatement of 99%. Better performance of reactors are achieved when acknowledging that they have freedom to morph its configurations, by the use of Constructal Design.

Keywords: Carbon capture. Greenhouse gases. Constructal design. Mineral carbonation. Energy penalty.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Curva de Keeling mostrando a variação da concentração de CO ₂ atmosférico nos últimos 800.000 anos.	32
FIGURA 2 - Emissões globais projetadas de GEEs de trajetórias modeladas.	35
FIGURA 3 - Diferença entre CCS e CDR.	38
FIGURA 4 - Trabalho mínimo necessário para separação de CO ₂	40
FIGURA 5 - Vantagens e desvantagens das opções tecnológicas de Captura, Remoção e destino do Carbono.	41
FIGURA 6 - Esquema da sobreposição das escalas de soluções para captura de CO ₂	43
FIGURA 7 - Usos industriais de produtos carbonatados.	49
FIGURA 8 - Rotas do processo de carbonatação mineral.	51
FIGURA 9 - Rotas da Carbonatação Mineral Ex Situ.	52
FIGURA 10 - Mecanismo da reação de carbonatação mineral.	58
FIGURA 11 - Equilíbrio do sistema carbonato em função do pH.	59
FIGURA 12 - Evolução da magnitude de um fluxo q'' que percorre uma área finita.	76
FIGURA 13 - Configuração de uma bacia hidrográfica.	78
FIGURA 14 - Similaridades na configuração entre sistemas de diferentes características.	79
FIGURA 15 - Direção da Teoria Constructal no tempo.	83
FIGURA 16 - Sequência de organização dos Constructos.	86
FIGURA 17 - Direção da evolução das imperfeições com o tempo.	87
FIGURA 18 - Queda de pressão para as configurações do estudo.	87
FIGURA 19 - Esquema do módulo de armazenamento de energia termoquímica.	89
FIGURA 20 - Visão global do Sistema de captura de CO ₂ de leito fixo, suas correntes e características para o Design Constructal.	92
FIGURA 21 - Esquema ilustrativo das escalas de porosidade do reator: porosidade aparente (ϕ) (proporção de canais livres), porosidade do leito (ϵ_b), porosidade da partícula (ϵ_p)	95
FIGURA 22 - Domínio e condições de contorno para simulações unidimensionais do leito.	112
FIGURA 23 - Domínio e condições de contorno para simulações bidimensionais do Constructo.	113

FIGURA 24 - Resultados do estudo de convergência de malha para o escoamento.	113
FIGURA 25 - Ilustração da malha adotada para o escoamento conforme estudo de convergência.	114
FIGURA 26 - Resultados do estudo de convergência de malha para o fluxo reativo.	115
FIGURA 27 - Ilustração da malha adotada para o escoamento reativo.	115
FIGURA 28 - Correntes A, B e C entrando e deixando o sistema de captura.	120
FIGURA 29 - Volume elementar do processo (delimitado pela linha tracejada), composto pelo leito poroso (cinza escuro) e metades de canal de alimentação e coleta de gás (branco) dispostos imediatamente acima e abaixo do leito, alimentado por uma vazão de gás $\dot{m}_{0,in}$.	124
FIGURA 30 - Queda de pressão adimensional do volume elementar com relação à variação em H_0/L_0 .	127
FIGURA 31 - Variação de $H_0/L_{0,opt}$ com φ_0 .	128
FIGURA 32 - Primeiro Constructo, composto por uma associação de n_1 volumes elementares, mais um canal de alimentação e um de coleta, alimentado com vazão $\dot{m}_1$.	129
FIGURA 33 - Efeito do número de elementos no Primeiro Constructo na queda de pressão adimensional.	132
FIGURA 34 - Variação das quedas de pressão adimensionais e $n_{1,opt}$ com a porosidade aparente φ_1 .	133
FIGURA 35 - Segundo Constructo, composto por uma associação de n_2 volumes elementares, mais um canal de alimentação e um de coleta, alimentado com vazão $\dot{m}_2'$.	135
FIGURA 36 - Efeito do número de elementos no Segundo Constructo na queda de pressão adimensional.	137
FIGURA 37 - Perdas de pressão adimensionais e $n_{2,opt}$ por porosidade aparente φ_2 .	138
FIGURA 38 - Área crítica de transição: regime de Primeiro Constructo para o de Segundo Constructo.	139
FIGURA 39 - Comparação de resultados analíticos e numéricos para a queda de pressão.	140

FIGURA 40 - Variação da queda de pressão no volume elementar com H_0/L_0 .	142
FIGURA 41 - Variação da queda de pressão no Primeiro Constructo com n_1 .	143
FIGURA 42 - Variação do tempo t_{max} com a r_{min} e umidade relativa.	148
FIGURA 43 - Variação X_u e $\bar{X}_u$ em função de r_{min} .	148
FIGURA 44 - Variação da eficiência máxima com o diâmetro da partícula para condições em que a partícula não tem zona morta.	154
FIGURA 45 - Remoção por potência de alimentação requerida, em função da porosidade aparente do Primeiro Constructo.	157
FIGURA 46 - Área do reator para diferentes taxas cinéticas da reação e porosidade aparentes.	162
FIGURA 47 - Queda de pressão no reator para diferentes taxas cinéticas da reação e porosidade aparente.	163
FIGURA 48 - Comparação do perfil de concentrações no leito predito com solução analítica, numérica e com a equação simplificada.	164
FIGURA 49 - Erro das soluções numérica e simplificada para perfil de concentrações no leito.	165
FIGURA 50 - Concentração de saída no leito predita pela solução analítica,	165
FIGURA 51 - Erro das soluções numérica e simplificada para concentração de saída do leito.	166
FIGURA 52 - Perfil de velocidades para a Simulação 1.	167
FIGURA 53 - Perfil adimensional de pressão e linhas de corrente (preto) para a Simulação 1.	168
FIGURA 54 - Perfil de velocidades para a Simulação 2.	168
FIGURA 55 - Perfil de pressão adimensional e linhas de corrente (preto) para a Simulação 2.	169
FIGURA 56 - Perfil de velocidades para a Simulação 3.	169
FIGURA 57 - Perfil adimensional de pressão e linhas de corrente para a Simulação 3.	169
FIGURA 58 - Perfil de concentrações para a Simulação 1 ao longo do tempo.	170
FIGURA 59 - Perfil de concentrações para a Simulação 1 em $t = 500$ s.	171
FIGURA 60 - Perfil de concentrações para a Simulação 2 ao longo do tempo.	171
FIGURA 61 - Perfil de concentrações para a Simulação 3 ao longo do tempo.	172
FIGURA 62 - Detalhe do perfil de concentração para a Simulação 3 em $t = 100$ s.	173
FIGURA 63 - Comparação da concentração de saída predita pelos modelos.	174

FIGURA 64 - Perfil de velocidades em simulação ilustrativa do Segundo Constructo.	175
FIGURA 65 - Perfil de pressões adimensional em simulação ilustrativa do Segundo Constructo.	176
FIGURA 66 - Perfil de concentrações no reator de Pacheco após a) 100 s; b)500 s; c) 1000 s; d)1500 s.	177
FIGURA 67 - Perfil de concentrações no Primeiro Constructo após a) 1 s; b)5 s; c) 10 s; d)15 s.	177
FIGURA 68 - Perfil de concentrações no reator de Pacheco após a) 1 s; b)5 s.	179
FIGURA 69 - Capacidade média de captura de CO ₂ do sistema para diferentes.	181
Figura 70 - Evolução do abatimento do CO ₂ do gás.	183
FIGURA 71 - Requerimento energético do sistema de captura com diferentes cinéticas e condições de porosidade aparente.	187
FIGURA 72 - Requerimento energético do processo.	187
FIGURA 73 - Requerimentos energético e espacial para sistemas de captura com diferentes porosidades.	190
FIGURA 74 - Trabalho requerido para pré-tratamento (moagem) do substrato.	192
FIGURA 75 - Energia consumida por unidade de massa de CO ₂ capturado, dados deste estudo e comparação com literatura.	194
FIGURA 76 - Penalidade energética para a faixa de cinética considerada para o caso estudado de gerador com potência de 1MW.	196
FIGURA 77 - Penalidade energética em função do CO ₂ capturado para a faixa de cinética considerada.	196
FIGURA 78 - Comparação da penalidade energética obtida em relação à literatura.	199

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - Etapas da reação de carbonatação mineral.	57
QUADRO 2 - Balanços de fluxos de altas e baixas resistências em diversos sistemas de fluxo.	79
QUADRO 3 - Conceitos e princípios da Termodinâmica clássica e da Teoria Constructal.	80
QUADRO 4 - Correlações para parâmetro γ	105

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Cálculo do termo para diferentes seções	81
TABELA 2 – Parâmetros da malha para simulação do escoamento.....	114
TABELA 3 – Parâmetros da malha para a simulação do fluxo reativo.....	115
TABELA 4 – Condições e parâmetros para caracterização dos gases de exaustão.	116
TABELA 5 – Viscosidade dos componentes dos gases de exaustão.	117
TABELA 6 – Parâmetros representativos da faixa de cinética com o modelo de recobrimento de superfície.....	119
TABELA 7 – Características do sólido.	119
TABELA 8 – Condições e parâmetros para estudo dos Constructos.....	127
TABELA 9 - Parâmetros e condições para validação numérica	140
TABELA 10 – Condições das simulações.	167
TABELA 11 – Condições para Simulação.....	175
TABELA 12 – Condições empregadas na simulação do transporte a mesma pressão.	177
TABELA 13 – Condições empregadas na simulação do transporte a mesma vazão.	178
TABELA 14 – Resultados da captura média (mol/s) ao longo do ciclo de carbonatação.	181
TABELA 15 – Volume total de material empregado para as diferentes cinéticas e φ_1	182
TABELA 16 – Fração total de CO ₂ emitido abatida ao longo do processo.....	184
TABELA 17 – Resultados de requerimento energético por quantidade de CO ₂ capturado, para as diferentes taxas cinéticas.	186
TABELA 18 – Requerimentos energético e espacial de operação para reatores dimensionados para 1 MW de potência de gerador e com a cinética B.	189
TABELA 19 – Dimensionamento e consumo energético de sistemas de captura para equipamentos geradores de diferentes portes (potência do gerador)	190
TABELA 20 – Resultados obtidos com a cinética B para equipamento de geração de 1 MW comparados com os encontrados na literatura.	193

TABELA 21 – Penalidade energética para a faixa cinética e $\varphi_1 = 0,67$.	197
TABELA 22 – Comparação dos resultados de penalidade energética com a literatura.	198
TABELA 23 – Fatores de emissão do processo de captura.	200

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

BECCS	- Bioenergia com Captura e Armazenamento de Carbono, da sigla em inglês de <i>Bioenergy with Carbon Capture and Storage</i>
CCS	- Captura e Armazenamento (ou Estocagem) de Carbono, da sigla em inglês de <i>Carbon Capture and Storage</i>
CCU	- Captura e Utilização de Carbono, da sigla em inglês de <i>Carbon Capture and Utilization</i>
CCUS	- Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono, da sigla em inglês de <i>Carbon Capture, Utilization and Storage</i>
CDR	- Remoção de Carbono, da sigla em inglês de <i>Carbon Dioxide Removal</i>
CFD	- Dinâmica de Fluidos Computacional, da sigla em inglês de <i>Computational Fluid Dynamics</i>
CM	- Carbonatação Mineral
DAC	- Captura Direta da Atmosfera, da sigla em inglês de <i>Direct Air Capture</i>
DACCS	- Captura Direta da Atmosfera com Armazenamento, da sigla em inglês de <i>Direct Air Carbon Capture and Storage</i>
FECCS	- Captura e Armazenamento de Carbono de combustíveis fósseis, da sigla em inglês de <i>Fossil Energy Carbon Capture and Storage</i>
GEE	- Gases de Efeito Estufa
GL	- Grau de Liberdade
IEA	- Agência Internacional de Energia, da sigla em inglês <i>International Energy Agency</i>
IPCC	- Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas das Nações Unidas, da sigla em inglês de <i>Intergovernmental Panel for Climate Change</i>
MEA	- Sistema de captura com absorção em Monoetanolamina
PC	- Primeiro Constructo
PCC	- Carbonato de Cálcio Precipitado, da sigla em inglês de <i>Precipitated Calcium Carbonate</i>
PFR-QE	- Fluxo pistão quasi-estacionário
REV	- Elemento representativo de volume
SC	- Segundo Constructo
VE	- Volume Elementar

LISTA DE SÍMBOLOS

A - Área, m^2

Bi_m - Número de Biot para transferência de massa

C - Concentração de CO_2 no seio do gás, $mol.m^{-3}$

C_l - Concentração de CO_2 na fase líquida, $mol.m^{-3}$

C_p - Concentração de CO_2 na partícula, $mol.m^{-3}$

C_s - Concentração da fase sólida no reator, $mol.m^{-3}$

C_{in} - Concentração de entrada de CO_2 no reator, $mol.m^{-3}$

$\bar{C}$ - Concentração adimensional de CO_2 no seio do gás

d - Espessura do canal de gás livre, m

d_p - Diâmetro da partícula, m

d_{poro} - Diâmetro do poro, m

d_s - Espessura do leito poroso, m

D - Coeficiente de difusividade do CO_2 na mistura gasosa, m^2/s

D_{F80} - Tamanho de passagem de partículas de alimentação no nível de 80%

D_K - Coeficiente de difusão de Knudsen, m^2/s

D_h - Diâmetro hidráulico, m

D_L - Coeficiente de dispersão axial no leito poroso, m^2/s

D_{P80} - Tamanho de passagem de partículas de produto no nível de 80%

D_M - Coeficiente de difusão molecular nos macroporos, m^2/s

D_{eff} - Coeficiente de difusividade efetiva no interior do pellet, m^2/s

ϵ_{max} - Eficiência máxima da reação de carbonatação no leito

f - Fator de fricção ou penalidade energética

f_{min} - Penalidade energética mínima calculada pela Segunda Lei

f_{co_2} - Penalidade energética com base no CO_2 capturado

g - Aceleração gravitacional

H_{co_2} - Constante de Henry para o CO_2 , $mol.m^{-3}.Pa^{-1}$

$\tilde{H}_{co_2}$ - Constante de Henry adimensional para o CO_2

$\tilde{H}_0/\tilde{L}_0$ - Razão de aspecto do volume elementar

$k_1 - k_s \cdot S_g \cdot M$, min^{-1}

$k_2 - k_p \cdot S_g^{-1} \cdot M^{-1}$, min^{-1}

k_m - Coeficiente de transferência de massa, m/s
 k_p - Constante cinética do modelo de recobrimento de superfície (SCM), $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 k_s - Taxa inicial de reação do sólido no modelo SCM, $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
 K - Permeabilidade do meio poroso, $\text{m}^2 \cdot \text{m}$
 L - Comprimento (na direção de fluxo), m
 L/S - Razão Líquido/Sólido
 M - Massa molar de sólido, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 M_A - Massa molar da espécie A, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $M_{\text{Ca(OH)}_2}$ - Massa molar de Ca(OH)_2 , $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\dot{m}$ - Vazão mássica, $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
 $\dot{m}'$ - Vazão mássica por unidade de largura, $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
 $\dot{m}'''$ - Vazão mássica por unidade de volume, $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$
 n - Número elementos empacotados, ou ordem da reação
 n_{capt} - Quantidade de CO_2 capturado, mol
 $\dot{n}_{\text{capt}}$ - Taxa de captura de CO_2 , $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
 $\dot{n}_{\text{capt}}'''$ - Taxa volumétrica de captura de CO_2 , $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$
 $\bar{n}_{\text{capt}}$ - Razão entre CO_2 capturado e potência de alimentação, $\text{mol} \cdot \text{W}^{-1}$
 p - Pressão, Pa
 P - Pressão, Pa
 Pe - Número de Peclet
 Pe_p - Número de Peclet para a partícula
 PCI_{CH_4} - Poder calorífico inferior do metano, $\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$
 Po - Número de Poiseuille
 r_{min} - Taxa mínima aceitável de reação
 R - Constante universal dos gases, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 Re - Número de Reynolds
 RH - Umidade relativa
 R_p - Raio da partícula, m
 r_s - Taxa de reação do sólido por unidade de área superficial, $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
 SSA - Área superficial específica da partícula, $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
 S_g - Área superficial inicial do sólido, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
 t - Tempo, s

t_c – Tempo de carbonatação, s
 t_{max} – Tempo máximo de carbonatação, s
 t_{op} – Tempo de operação do sistema de captura, s
 t_{ref} – Tempo de referência, s
 T – Temperatura da reação, K
 T_p – Temperatura no interior da partícula, K
 u – Velocidade de Darcy no leito poroso, m/s
 U – Velocidade da corrente gasosa nos canais livres, m s⁻¹
 v – Velocidade do fluido nos canais livres, m/s
 V_A – Volume de difusão das moléculas da espécie A (Å³)
 A – Área, m²
 V_{CH} – Volume molar de Ca(OH)₂, m³/mol
 x_{CO_2} – Fração molar do CO₂ na mistura gasosa
 X – Conversão do sólido devido à carbonatação
 X_u – Conversão máxima para as condições dadas
 $\bar{X}_u$ – Razão entre conversão máxima e tempo máximo de reação, s⁻¹
 X_u' – Conversão obtida em relação à conversão máxima para condições dadas
 W – Largura, m ou consumo de energia, kWh
 W_t – Índice de trabalho do material moído
 $\dot{W}$ – Potência, W
 Z – Razão estequiométrica dos volumes do produto sólido e reagente sólido

Símbolos gregos

β – Razão entre tempo de carbonatação e de referência
 γ – Parâmetro para cálculo de D_L
 γ_{exh} – Razão estequiométrica entre número de mols de exaustão e de metano
 ΔP – Queda de pressão, Pa
 $\Delta \tilde{P}$ – Queda de pressão adimensional
 ΔP_L – Queda de pressão ao longo do canal livre, Pa
 ΔP_s – Queda de pressão ao longo do leito poroso, Pa
 ε_b – Porosidade do leito poroso
 ε_p – Porosidade da partícula
 ρ, ρ_g – Massa específica da corrente gasosa, kg/m³

$\rho_{Ca(OH)_2}$ - Massa específica de $Ca(OH)_2$, kg/m^3

ρ_p - Massa específica da partícula, kg/m^3

η – Fator de efetividade global do leito dependente do tempo

η_0 - Fator de efetividade da partícula dependente do tempo

η_{ger} - Eficiência do equipamento gerador a combustão

η_b - Eficiência do soprador de alimentação do sistema de captura

μ – Viscosidade dinâmica, $kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$

ν – Viscosidade cinemática, $m^2 \cdot s^{-1}$

τ – Tortuosidade do meio poroso ou tempo de residência adimensional

θ - Tempo adimensional da reação, definido na Eq. 32

φ – Porosidade aparente do Constructo (fração de volume ocupada por canais livres)

ϕ – Fração de área superficial de sólido não recoberta por produto

Φ – Módulo de Thiele

Φ^* – Módulo de Thiele alternativo para o sistema multifásico

Subscritos

0 – Volume elementar

1 – Primeiro Constructo

2 – Segundo Constructo

in – De entrada

m – Minimizado

opt – Ótimo

ref – De referência

s – Sólido (leito poroso)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	JUSTIFICATIVA.....	27
1.2	HIPÓTESE E OBJETIVOS	29
1.2.1	Objetivo geral	29
1.2.2	Objetivos específicos.....	29
1.3	ESTRUTURA DA TESE	30
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
2.1	CRISE CLIMÁTICA.....	32
2.1.1	MEDIDAS DE MITIGAÇÃO	34
2.1.1.1	Captura e Remoção de Carbono	36
2.2	CAPTURA, ESTOCAGEM E UTILIZAÇÃO DE CARBONO	42
2.2.1	Tecnologias de captura de carbono.....	43
2.2.2	Maturidade da tecnologia e desafios	47
2.3	CARBONATAÇÃO MINERAL.....	49
2.3.1	Rotas do processo de Carbonatação Mineral.....	50
2.3.2	Substratos empregados.....	53
2.3.3	Condições Operacionais.....	54
2.3.4	Mecanismos da Reação	57
2.3.5	Estado da arte	64
2.4	MODELAGEM DE REATORES GÁS-SÓLIDO	66
2.4.1	Reações de ordem zero	70
2.4.2	Modelo de Recobrimento de Superfície.....	72
2.4.3	Estado da arte	75
2.5	DESIGN COM TEORIA DOS CONSTRUCTAIS	76
2.5.1	Método do Design Constructal	85
2.5.2	Estado da arte	88
3	MATERIAIS E MÉTODOS	91
3.1	CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA.....	91
3.2	DESIGN CONSTRUCTAL	93
3.2.1	Formulação do problema Constructal.....	93
3.2.2	Design Constructal de Reator Gás-Sólido	96
3.2.3	Design Constructal de Reator de Carbonatação Mineral.....	97

3.3	MODELO MATEMÁTICO DE REATOR DE LEITO POROSO	98
3.3.1	Escoamento nos canais livres	99
3.3.2	Escoamento no meio poroso	99
3.3.3	Conservação de massa para o componente	100
3.4	MODELO MATEMÁTICO DE REATOR DE CARBONATAÇÃO MINERAL	101
3.4.1	Parâmetros de transporte e transferência de massa	104
3.4.2	SIMPLIFICAÇÕES DO MODELO	109
3.5	MÉTODOS NUMÉRICOS	111
3.5.1	Unidimensional	111
3.5.2	Bidimensional	112
3.6	DIMENSIONAMENTO	116
3.7	AVALIAÇÃO DO SISTEMA	119
4	DESIGN CONSTRUCTAL DE REATORES GÁS-SÓLIDO	123
4.1	ESCOAMENTO NO LEITO E CANAIS LIVRES COM FLUXO LAMINAR ..	123
4.1.1	Volume elementar	124
4.1.2	Primeiro Constructo	129
4.1.3	Segundo Construto	134
4.1.4	Validação numérica	140
4.2	ESCOAMENTO COM FLUXO TURBULENTO	141
4.3	DISCUSSÃO	143
5	DESIGN CONSTRUCTAL DE REATOR DE CARBONATAÇÃO MINERAL	146
5.1	ESCALAS TEMPORAIS	146
5.2	ESCALAS GEOMÉTRICAS	150
5.2.1	Escala da partícula	150
5.2.2	Escala do leito	155
5.2.3	Escala do reator	156
5.3	DISCUSSÃO	158
6	DIMENSIONAMENTO E SIMULAÇÕES DO SISTEMA	160
6.1	RESULTADOS DO DIMENSIONAMENTO	162
6.2	SIMULAÇÕES NUMÉRICAS DO SISTEMA	163
6.2.1	Unidimensional	164
6.2.2	Primeiro Constructo	166
6.2.2.1	Escoamento	167

6.2.2.2	Transporte reativo.....	170
6.2.3	Segundo Constructo	175
6.2.4	Comparação do sistema proposto com literatura	176
7	AVALIAÇÃO TÉCNICA E AMBIENTAL DO SISTEMA.....	180
7.1	CAPTURE DE CO ₂	180
7.1.1	Potencial de captura	180
7.1.2	Fração de abatimento.....	183
7.2	REQUERIMENTO ENERGÉTICO.....	185
7.2.1	Alimentação do sistema.....	185
7.2.2	Pré-tratamento do substrato	191
7.2.2.1	Discussão	192
7.2.3	Penalidade energética	195
7.2.3.1	Discussão	197
7.3	BALANÇO DE CO ₂	200
7.4	DISCUSSÃO CONSOLIDADA	202
8	CONCLUSÕES	205
8.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	205
	REFERÊNCIAS	209
	APÊNDICE 1 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE ESTUDOS DE	
	CARBONATAÇÃO MINERAL NA LITERATURA	225
	APÊNDICE 2 – PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO DE	
	RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIE NA LITERATURA	228
	APÊNDICE 3 – MODELO HETEROGÊNEO PARA O LEITO POROSO...	233
	APÊNDICE 4 – MODELO DE PRIMEIRA ORDEM PARA A REAÇÃO DE	
	CARBONATAÇÃO MINERAL	238
	APÊNDICE 5 – MODELO SIMPLIFICADO PARA A DIFUSIVIDADE	
	EFETIVA NA PARTÍCULA	245
	APÊNDICE 6 – ESTUDO DOS PADRÕES TEMPORAIS DE	
	LIXIVIAÇÃO.....	247
	APÊNDICE 7 – DADOS COMPLEMENTARES DE DIMENSIONAMENTO	
		254
	ANEXO 1 – SOLUÇÃO ANALÍTICA DA EQUAÇÃO DIFERENCIAL	
	PARCIAL DE ADVECÇÃO-DIFUSÃO COM REAÇÃO DE ORDEM ZERO	
	UNIDIMENSIONAL.....	257

1 INTRODUÇÃO

A influência humana no sistema climático, levando ao aquecimento e a outras mudanças rápidas e sem precedentes na atmosfera, sistema terrestre, criosfera, biosfera e oceano já é considerada inequívoca pela literatura, conforme relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças do Clima das Nações Unidas (IPCC) (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2021).

Segundo o IPCC, as mudanças climáticas já provocaram prejuízos substanciais e perdas que se tornam cada vez mais irreversíveis nos ecossistemas. O painel alerta que, se o aquecimento global passar de 1,5 °C em relação aos níveis pré-industriais, sistemas naturais e humanos enfrentarão riscos severos, alguns irreversíveis (PÖRTNER *et al.*, 2022), mas que limitar o aquecimento implica a necessidade de rápidas e profundas reduções de emissões em todos os setores da economia (SHUKLA *et al.*, 2022).

A maioria dos cenários com baixas emissões considera uso extensivo de Captura e armazenamento de Carbono (CCS) para descarbonização (SHUKLA *et al.*, 2022), tecnologia considerada crucial dada a grande quantidade de emissões pontuais de CO₂ existentes na cadeia de geração de energia (UKWATTAGE *et al.*, 2015). Porém, tanto o IPCC quanto a Agência Internacional de Energia (International Energy Agency, IEA) indicam que aplicação de CCS não está acontecendo rápido o suficiente para atingir os objetivos de redução de emissões. As ampliações de escalas necessárias para atingir cenários que limitam aquecimento a 2 °C são enormes (IEA, 2019; PAGE; TURAN; ZAPANTIS, 2019; SHUKLA *et al.*, 2022).

Atualmente, a maior parte das iniciativas de captura de carbono dedica-se à captura pós-combustão por meio da estocagem geológica. Essas tecnologias, entretanto, apresentam riscos potenciais para seres humanos e ecossistemas referentes a vazamentos e alterações da estrutura rochosa (MATHIEU, 2006). Independentemente da tecnologia de captura e fonte de emissões, crucial para as estratégias de mitigação é a necessidade de estocagem segura e permanente do carbono (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2021; SHUKLA *et al.*, 2022, p. 544).

Os processos de carbonatação mineral representam soluções interessantes para tanto, devido à estabilidade dos produtos formados (MURIITHI *et al.*, 2013), não incorrendo em nenhum risco em longo prazo ou necessidades de monitoramento (WOODALL *et al.*, 2019), sendo a maneira mais segura de

estocagem de CO₂ (MOUEDHEN *et al.*, 2017). Nesse processo, CO₂ reage quimicamente com compostos alcalinos como minerais contendo cálcio ou magnésio, formando materiais carbonáceos sólidos estáveis (OLAJIRE, 2013; WOODALL *et al.*, 2019).

Embora a tecnologia tenha se desenvolvido consideravelmente nos últimos 30 anos (WANG *et al.*, 2018), a indústria está longe de se consolidar (CAMPBELL *et al.*, 2022) devido a fatores como taxas lentas da reação, alto custo, requerimentos energéticos e manejo do material (CAMPBELL *et al.*, 2022; OLAJIRE, 2013; SANNA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2018).

A literatura aponta a necessidade de melhoria na eficiência do processo em termos energéticos e de desempenho, de modo que a aplicação em larga escala se torne técnica e economicamente viável (OLAJIRE, 2013; WANG *et al.*, 2018; WOODALL *et al.*, 2019; YUEN; SHARRATT; JIE, 2016). Diante disso, verifica-se a necessidade de continuidade em pesquisas para solucionar tais desafios técnicos (BEN-MANSOUR *et al.*, 2016), que subsidiem o projeto de equipamentos que apresentem cinética suficientemente rápida de reação, elevada eficiência de remoção de CO₂ e baixo consumo energético.

Para a solução desse problema, é extremamente oportuno o emprego do *Design* com Teoria dos Constructais, o qual, por descrever os princípios do fenômeno da emergência de configuração na direção de sistemas de fluxo mais eficientes, permite uma abordagem científica do processo de design (BEJAN; LORENTE, 2008).

O método de design com teoria dos Constructais é descrito por Bejan e Lorente (2008) e baseia-se na Lei Constructal, que declara a existência e a direção no tempo da evolução de configuração de sistemas de fluxo (BEJAN; LORENTE, 2010). Ela ocorre no sentido de facilitar o fluxo das correntes do sistema com o passar do tempo (ROCHA; LORENTE; BEJAN, 2017), ou seja, de forma a maximizar os acessos e minimizar as imperfeições (BEJAN; MARDEN, 2009).

Conforme Bejan e Lorente (2010), os sistemas de fluxo produzidos pelo homem, ou seja, as tecnologias, evoluem com base nesse mesmo princípio e podem ser preditos e projetados da mesma forma (BEJAN; LORENTE, 2010). O método de Design com Teoria dos Constructais é a filosofia de design evolutivo em aplicações de engenharia (ROCHA; LORENTE, BEJAN, 2017). Ele permite aplicar os princípios científicos, agora conhecidos, que originam a emergência de configuração, e assim

aprender onde esperar oportunidades para descobrir configurações mais efetivas (BEJAN; LORENTE, 2008).

O método de Design Constructal tem centenas de aplicações na literatura e possibilita a obtenção de designs que forneçam resultados superiores de eficiência para aplicações similares, incluindo outras categorias de reatores químicos.

Assim, este trabalho visa a auxiliar o preenchimento da lacuna científica que representa um entrave no avanço da tecnologia de carbonatação mineral, estudando a configuração de sistemas de carbonatação sob a ótica do método Constructal, partindo-se da hipótese de que melhores configurações para tais dispositivos serão obtidas quando abordados pelo método do Design com Teoria dos Constructais.

Dada a variedade de situações, mais do que descobrir uma configuração ótima, necessita-se a base teórica da evolução de configurações que oriente o design dos dispositivos. Assim, este trabalho propõe o estabelecimento da base teórica da evolução de configuração, bem como metodologia de projeto de dispositivo de carbonatação mineral, por meio de modelagem matemática, computacional e simulação multifísica do sistema, aplicando a Teoria dos Constructais para orientar o design de dispositivos a serem simulados numericamente.

Acredita-se que a obtenção de diretrizes de design para o sistema, comprovadas por simulações numéricas, as quais venham a indicar configurações que maximizem o acesso aos fluxos e minimizem as imperfeições e irreversibilidades, poderá contribuir para auxiliar a preencher a lacuna científica que atualmente impede o avanço da tecnologia.

1.1 JUSTIFICATIVA

Este trabalho motiva-se, em primeiro lugar, pelo descompasso entre o ritmo de evolução e implementação das tecnologias de captura de carbono observado nas últimas décadas e o previsto pela literatura e modelos econômico-climáticos como necessário para atingir os objetivos de mitigação de GEEs.

Ainda, ao passo que a tecnologia é apontada como importante solução de mitigação da crise climática, principalmente no setor energético, também sofre críticas por ser vista como uma promessa não cumprida e possivelmente ter sido usada como estratégia para evitar ou adiar ações de mitigação (ASAYAMA, 2021).

Isso aponta lacunas de conhecimento em dois sentidos. Por um lado, necessita-se de informações sobre o real potencial de mitigação da tecnologia, em futuro estágio de maturidade e nas escalas imaginadas pelos modelos climáticos, de modo a subsidiar o delineamento de políticas as mais eficazes possíveis para lidar com a crise climática.

Por outro, a implantação de captura de carbono em larga escala requererá mudanças a nível econômico global em fluxos de matéria e energia. Assim, requer designs que minimizem investimento, consumo de material e penalidades energéticas e que evitem consequências em outros pontos da economia ou biosfera.

É preciso explorar os limites da eficiência energética e de consumo de recursos, para antecipar o estado de maturidade da tecnologia. Neste ponto, o Design com Teoria dos Constructais é indispensável, na medida em que guia o designer na direção evolutiva de configurações com menores resistências a seus fluxos.

Assim, este trabalho visa a auxiliar o preenchimento dessas lacunas estudando a configuração de sistemas de captura de carbono sob a ótica do método Constructal, partindo-se da evidência de literatura de que o método permite prever tendências evolutivas de tecnologias (BEJAN; LORENTE, 2010).

Dentre as tecnologias de captura, opta-se por estudar a carbonatação mineral, por ser considerada a tecnologia mais segura, cujos produtos são materiais estáveis, não tóxicos e com potencial de reutilização. Seus pontos de interação com o meio ambiente tratam do consumo energético e de insumos (principalmente os materiais alcalinos, puros ou originados a partir de resíduos) e a disposição ou fim dos produtos.

Evidentemente, tais questões são bastante abrangentes e não podem ser resolvidas com um único trabalho. Este estudo também tem o objetivo de auxiliar a preencher lacunas mais específicas da literatura científica:

- Ausência de modelos a nível de reator para carbonatação mineral, que independam de materiais e cinéticas específicas, bem como diretrizes de projeto;
- Poucos estudos de simulação numérica de reatores de carbonatação mineral;

- Aplicação ainda incipiente do método Constructal ao estudo de reatores;
- Ausência de formulação Constructal para o design de reatores porosos de leito fixo em mais de um nível hierárquico de elementos visando minimizar quedas de pressão;
- Ausência de aplicações do método Constructal para captura de carbono e poucos estudos com o método dedicados aos diversos desafios que perpassam a crise climática.

1.2 HIPÓTESE E OBJETIVOS

O argumento central desta tese é de que sistemas de captura de CO₂ de pós-combustão são considerados sistemas de fluxos de tamanho finito e que, mesmo sujeitos a restrições específicas, dispõem de liberdade morfológica. E, assim, melhores configurações de tais dispositivos serão obtidas mais rapidamente quando abordados pelo método do Design com Teoria dos Constructais, que possibilita chegar a designs mais promissores com menor empenho de recursos.

1.2.1 Objetivo geral

Estabelecer a base teórica da evolução de configurações e apresentar metodologia de design de dispositivos de captura de CO₂ de gases pós-combustão pela tecnologia de carbonatação mineral e avaliar seu desempenho e viabilidade ambiental.

1.2.2 Objetivos específicos

- Desenvolvimento de modelo físico-químico do processo e elaboração de modelo numérico de dispositivos para captura de CO₂ via carbonatação mineral;
- Formular o procedimento de design para o dispositivo utilizando a Teoria dos Constructais;
- Explorar bases e tendências de evolução de design para dispositivos afins;

- Realizar simulações numéricas do sistema, para as configurações propostas de acordo com o Design Constructal (estudo de caso);
- Avaliar o desempenho do dispositivo por meio da comparação dos resultados de desempenho com a literatura.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho está estruturado conforme descrito a seguir:

No Capítulo 2, são apresentados os conceitos fundamentais empregados para atingir os objetivos do trabalho: a contextualização da questão climática que o motiva, conceitos básicos sobre as tecnologias de captura de carbono e sua aplicação, o embasamento teórico da tecnologia de carbonatação mineral e dos fenômenos envolvidos no processo, o estado da arte dessas tecnologias. Por fim, apresentam-se conceitos básicos acerca da metodologia de Design Constructal empregado no estudo e aplicações relevantes disponíveis na literatura. Pela natureza interdisciplinar do trabalho, a revisão é ampla em escopo, portanto o leitor pode exercer discricionariedade na cobertura deste capítulo.

No Capítulo 3, é delineada a metodologia empregada neste trabalho por meio da caracterização do sistema estudado e apresentação dos modelos e métodos numéricos empregados. Também é descrita a metodologia empregada para aplicação do Design Constructal e a formulação do problema sob esta ótica. Por fim, apresenta-se a metodologia para avaliação do desempenho do sistema projetado.

No Capítulo 4, o método de Design Constructal é aplicado a reator de leito poroso genérico, por métodos analíticos e numéricos, para exploração de possíveis designs e identificação do caminho evolutivo de configurações que levem a melhor acesso aos fluxos (menores quedas de pressão).

No Capítulo 5, o Design Constructal é aplicado especificamente a reator de carbonatação mineral, visando a compatibilizar os padrões temporais e escalas geométricas que caracterizam o processo, hierarquicamente da menor (partícula de substrato) à maior escala (reator).

No Capítulo 6, é apresentada uma proposta de metodologia de dimensionamento e projeto de reator gás-sólido para carbonatação mineral

conforme as diretrizes obtidas, e resultados de simulações do funcionamento do sistema.

No Capítulo 7, é realizada avaliação do dispositivo projetado conforme as diretrizes propostas, utilizando parâmetros de desempenho materiais e energéticos e comparando-os com resultados da literatura.

Por fim, no Capítulo 8, são apresentadas as conclusões do trabalho, considerações finais e recomendações para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

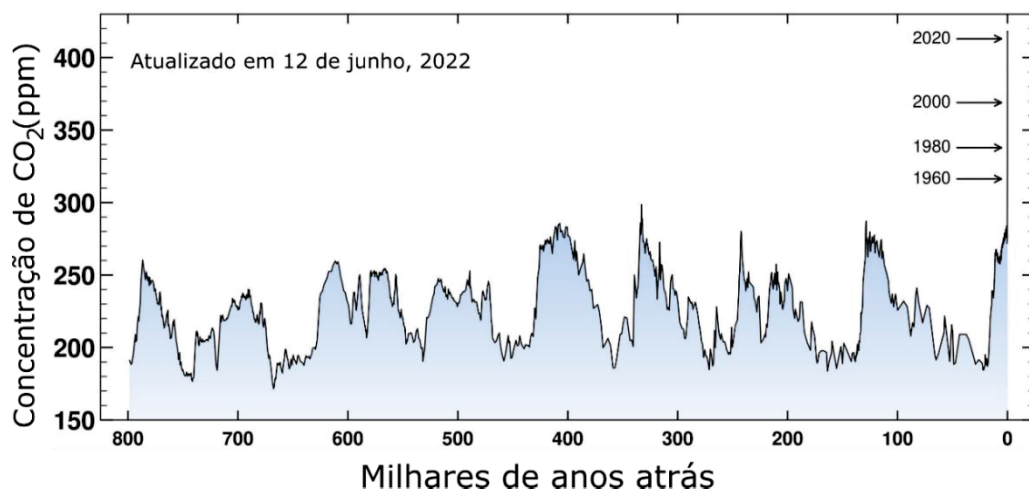
2.1 CRISE CLIMÁTICA

A influência humana no sistema climático, levando ao aquecimento da atmosfera, oceano e ambiente terrestre, bem como outras mudanças rápidas e sem precedentes em todos os seus principais elementos (atmosfera, sistema terrestre, criosfera, biosfera e oceano), já é considerada inequívoca pela literatura, conforme relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças do Clima das Nações Unidas (IPCC) (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2021).

Evidências de observações *in situ* e registros de testemunhos de gelo demonstram que as concentrações atmosféricas de importantes gases de efeito estufa (GEEs) como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O) têm aumentado nos últimos séculos (BENEDETTI, 2014). As concentrações desses gases ultrapassaram níveis sem precedentes nos últimos 800.000 anos, pelo menos, e possivelmente nos últimos 2 milhões de anos (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2021).

O crescimento abrupto das concentrações de CO_2 pode ser visualizado por meio da curva de Keeling, um registro diário da concentração de dióxido de carbono atmosférico mantido pelo Instituto de Oceanografia Scripps da Universidade de San Diego, na Califórnia, apresentada a seguir.

FIGURA 1 - Curva de Keeling mostrando a variação da concentração de CO_2 atmosférico nos últimos 800.000 anos.



Fonte: Adaptado de <https://keelingcurve.ucsd.edu/>

Fonte dos dados: Lüthi *et al.* (2008) para dados antes de 1958; Keeling *et al.* (2005) dados após 1958

Embora o ambiente terrestre e os oceanos tenham absorvido uma proporção quase constante de cerca de 56% (globalmente) por ano das emissões de atividades humanas nas últimas seis décadas, com diferenças regionais, as concentrações continuam a aumentar, atingindo médias de 410 partes por milhão (ppm) para dióxido de carbono (CO₂), 1866 partes por bilhão (ppb) para metano (CH₄) e 332 ppb para óxido nitroso (N₂O) em 2019 (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2021).

Tais mudanças observadas nas concentrações de gases de efeito estufa (GEEs) na atmosfera desde 1750 foram inequivocamente causadas por atividades humanas (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2021). No caso do dióxido de carbono, sua principal fonte é a combustão de combustíveis fósseis em uma variedade de setores como geração de eletricidade, processos industriais e uso de combustíveis para transporte (KANG *et al.*, 2017; BONALUMI; LILLIA; VALENTI, 2019).

Também inequívoco é que o aumento de concentrações de GEEs tem causado aquecimento do sistema climático. As evidências dos registros naturais e reconstrução do clima de eras passadas demonstram que concentrações de CO₂ atmosféricas e a temperatura da superfície global são fortemente acopladas (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2021).

Desde 1750, mudanças nos forçantes do sistema climático são dominados pela influência de aquecimento devido ao aumento na concentração de GEEs, e uma influência de resfriamento por aerossóis, ambos resultantes das atividades humanas. Em comparação, a influência de longo prazo de atividade solar e vulcões tem sido desprezível (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2021).

Assim, Gases de Efeito Estufa (GEEs) foram provavelmente responsáveis por um aquecimento de 1.0 °C a 2.0 °C em relação aos níveis pré-industriais. Considerando o efeito de resfriamento de outros fatores humanos (principalmente aerossóis), a faixa provável de aquecimento resultante da superfície terrestre por ação antrópica é de 0,8 °C a 1,3 °C, sendo a melhor estimativa de 1,07 °C (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2021).

Como resultado, cada uma das últimas quatro décadas foi sucessivamente mais quente que qualquer outra que a precedeu desde 1850. Outros efeitos incluem alterações no ciclo hidrológico (precipitações e tempestades), recuo e derretimento de geleiras, aumento do nível do mar e deslocamento de zonas climáticas na biosfera Terrestre, entre outros (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2021).

Tais mudanças no sistema climático já afetam muitos extremos climáticos e de tempo em todo o globo. Evidências de alterações como ondas de calor, altos níveis de precipitação, secas, ciclones tropicais e sua atribuição à influência humana se tornaram mais fortes nos últimos anos (PÖRTNER *et al.*, 2022).

As mudanças climáticas já provocaram prejuízos substanciais e perdas que se tornam cada vez mais irreversíveis nos ecossistemas, e, como consequência, aproximadamente 50-75% da população global poderá ser exposta a períodos de condições climáticas apresentando risco de vida até 2100. Se o aquecimento global passar de 1,5 °C, sistemas naturais e humanos enfrentarão riscos adicionais severos, alguns dos quais irreversíveis (PÖRTNER *et al.*, 2022).

2.1.1 MEDIDAS DE MITIGAÇÃO

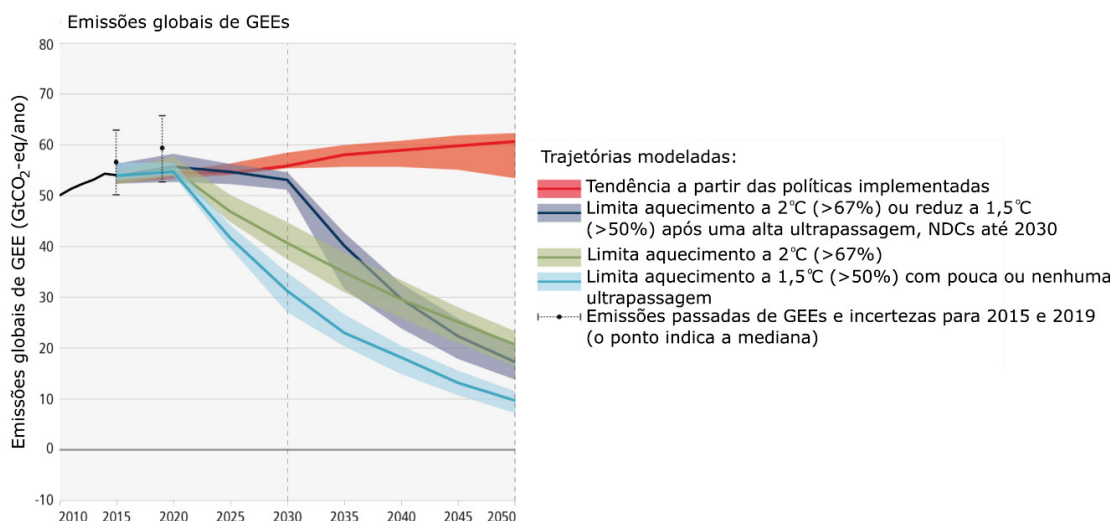
O último relatório do IPCC compila as informações mais atualizadas da literatura científica sobre como políticas e ações de mitigação podem afetar as trajetórias de emissões. Os estudos citados empregam uma variedade de abordagens de modelagem, em especial os *Integrated Assessment Models* (modelos de avaliação integrada). Esses modelos simulam o uso de energia da economia global e seus efeitos no sistema climático terrestre e de aquecimento (SHUKLA *et al.*, 2022).

Algumas possíveis faixas de trajetórias de emissões e de aumento de temperatura apresentadas pelo relatório (cerca de 1200 cenários, nos quais o aquecimento predito até o fim do século varia de menos de 1,5 °C até 4 °C) podem ser visualizadas na Figura 2 (SHUKLA *et al.*, 2022).

Na Figura 2, as áreas coloridas indicam a faixa de emissões para quatro tipos de trajetórias modeladas. A área de cor vermelha indica as trajetórias de emissões previstas com as políticas de mitigação implementadas até o fim de 2020, e extendidas com níveis comparáveis de ambição após 2030. A faixa roxa representa cenários em que as emissões até 2030 são consistentes com a implementação das políticas previstas nas Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDCs) dos países, anunciadas até a COP26, seguidos de reduções aceleradas de emissões. Esses cenários tornam provável limitar o aquecimento a 2 °C, ou reduzir o aquecimento a 1,5 °C após um período de ultrapassagem desse limite. Dependeriam

de rápida aceleração de esforços de mitigação após 2030, atingindo emissões líquidas zero ('net-zero') na década de 2070 (SHUKLA *et al.*, 2022).

FIGURA 2 - Emissões globais projetadas de GEEs de trajetórias modeladas.



Fonte: Adaptado de Shukla *et al.* (2022)

Cenários que tornam provável limitar o aquecimento a 2 °C com ações imediatas após 2020 estão ilustrados pela faixa de cor verde. A faixa azul indica as faixas de trajetórias de emissões que limitam o aquecimento a 1,5 °C (com >50% de probabilidade) com pouca ou reduzida ultrapassagem temporária desse limite. Estas envolvem reduções maiores e mais rápidas no curto prazo (até 2030) (SHUKLA *et al.*, 2022). Em ambos os casos, atingir esses objetivos requer que as emissões globais de GEE atinjam um máximo entre 2020 e 2025, e reduções profundas e rápidas que se seguem por 2030, 2040 e 2050.

Sem um fortalecimento de políticas além daquelas já implementadas no fim de 2020, projeta-se que as emissões continuariam aumentando após 2025, levando a um aquecimento global com mediana 3,2 °C (2,2 a 3,5 °C) (SHUKLA *et al.*, 2022). O relatório conclui que limitar o aquecimento a 1,5 °C ou 2 °C em relação aos níveis pré-industriais implica a necessidade de rápidas e profundas reduções de emissões em todos os setores da economia (SHUKLA *et al.*, 2022).

O conjunto de cenários no relatório apresenta diferenças importantes de estratégias de mitigação. São consideradas diferentes possibilidades, por exemplo, maior ênfase em energias renováveis; emprego de remoção de dióxido de carbono que resultam em emissões globais líquidas negativas de GEEs; usos eficientes de

recursos, bem como mudanças em padrões de consumo globais, levando a baixas demandas de recursos. Também ilustram implicações de introdução mais lenta e de fortalecimento gradual de medidas de mitigação e como mudanças nas trajetórias de desenvolvimento globais na direção de desenvolvimento sustentável, incluindo a redução de desigualdades, pode levar a mitigações (SHUKLA *et al.*, 2022).

Embora haja diferenças significativas entre os cenários, há vários pontos em comum naqueles com altas probabilidades de limitar o aquecimento a 2 °C: todos dependem de melhorias significativas de eficiência energética, descarbonização rápida das fontes de energia e, em muitos deles, Remoção de Dióxido de Carbono (CDR) (no fornecimento energético ou em uso do solo), seja em termos de emissões negativas ou para compensar emissões residuais (SHUKLA *et al.*, 2022). Na maioria dos cenários com baixas emissões, uma quantidade considerável de Captura e Armazenamento ou Estocagem de Carbono (CCS) também é aplicada, em especial para a descarbonização do fornecimento de energia (SHUKLA *et al.*, 2022).

De forma geral, relevantes publicações científicas acerca de políticas climáticas visando a limitar o aquecimento global colocam grande ênfase em tecnologias para captura ou remoção de carbono, sejam elas de Captura, Utilização e Estocagem (CCUS) ou Remoção de Carbono (CDR) (ENERGY AGENCY, 2021; SHUKLA *et al.*, 2022). É importante diferenciar essas tecnologias entre si, dado que elas possuem pressupostos, propósitos e desafios distintos.

2.1.1.1 Captura e Remoção de Carbono

O termo Captura e Armazenamento ou Sequestro de Carbono (do inglês *Carbon Capture and Storage*, CCS) define uma gama de tecnologias com o propósito de separação de CO₂ de fontes industriais ou energéticas, transporte a um local de estocagem e isolamento a longo prazo da atmosfera, os quais consistem nos três principais componentes da CCS (BENEDETTI, 2014; MATHIEU, 2006; RAHMAN *et al.*, 2017).

Já Remoção de Dióxido de Carbono (do inglês *Carbon Dioxide Removal*, CDR) consiste nas atividades antropogênicas que removem CO₂ da atmosfera e armazenam-nas de forma permanente em reservatórios geológicos, terrestres ou oceânicos, ou em produtos. Inclui o aprimoramento de sumidouros biológicos e geoquímicos e captura direta do ar, mas exclui a captura de CO₂ não causada

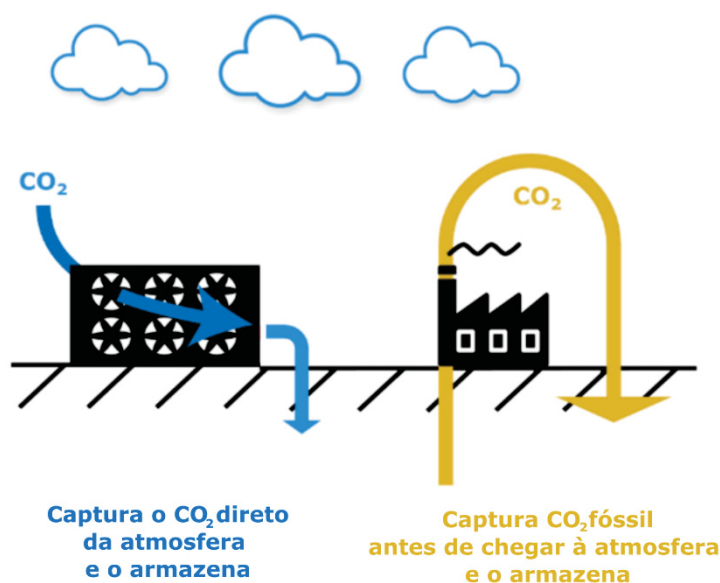
diretamente por atividades humanas. Assim, enquanto a maior parte das atividades de mitigação focam em reduzir a quantidade de dióxido de carbono ou outros GEEs emitidos, CDR visa reduzir as concentrações já presentes na atmosfera (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2019).

Métodos de CDR variam em termos de maturidade, processo de remoção, escala temporal do armazenamento de carbono, meio de estocagem, potencial de mitigação, custo, co-benefícios, impactos, riscos e requerimentos governamentais (SHUKLA *et al.*, 2022). Nos cenários do IPCC, CDR é dominada por Bioenergia com Captura e armazenamento de carbono (BECCS) e sequestro por uso do solo, com um número relativamente pequeno de cenários usando captura direta com armazenamento (DACCS) e menor ainda de intemperismo acelerado (por mineralização) e outras tecnologias (SHUKLA *et al.*, 2022).

Bioenergia com Captura e estocagem de Carbono (BECCS) é um método em fase de demonstração no qual CO₂ atmosférico é absorvido por plantas e algas durante seu crescimento, a sua biomassa é usada como fonte de bioenergia e o CO₂ resultante da combustão é capturado antes de atingir a atmosfera e armazenado em formações geológicas. Tecnologias de Captura de Carbono Direta do Ar e armazenamento (DACCS) usam processos químicos para capturar CO₂ diretamente do ar e, também, armazená-lo geologicamente (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2019)

Assim, conforme a nomenclatura adotada pelo IPCC, Captura e Estocagem de Carbono (CCS) e Captura e Utilização de Carbono (CCU) não contam como tecnologias de remoção. CCS e CCU apenas podem ser parte de métodos de CDR se o CO₂ é biogênico ou se é diretamente capturado do ar atmosférico e estocado de forma segura em produtos ou reservatórios geológicos. Nesses casos, quando o CO₂ é capturado diretamente da atmosfera (DACCS) ou a partir de biomassa (BECCS), a CCS fornece o componente de armazenamento desses métodos (SHUKLA *et al.*, 2022). A diferença entre CDR e CCS está ilustrada na Figura 3.

FIGURA 3 - Diferença entre CCS e CDR.



Fonte: Adaptado de Climeworks (2022)

O nível de Captura e estocagem de Carbono (CCS) e Remoção de Dióxido de Carbono (CDR) previsto nos cenários do IPCC varia dependendo do nível de mitigação, mas o uso de ambos é extensivo (SHUKLA *et al.*, 2022).

Em cenários modelados que incluem CDR e limitam o aquecimento a 1,5 °C (probabilidade >50%), a quantidade global acumulada de CDR de 2020-2100 é de 30-780 GtCO₂ para BECCS, e 0-310 GtCO₂ para DACCS. No total, a estimativa de remoção até 2100 varia de cerca de 350 a 580 GtCO₂ nos grupos de cenários C1 a C3 (com mais abatimento). O emprego de CDR para contrabalançar emissões residuais difíceis de serem abatidas é considerado inevitável para atingir emissões líquidas negativas de CO₂ ou GEE (SHUKLA *et al.*, 2022).

Em relação a CCS, cenários com probabilidade de limitar o aquecimento a 2 °C ou 1,5 °C envolvem reduções substanciais no consumo de combustíveis fósseis e uso significativo de CCS no sistema fóssil remanescente. O uso de carvão, petróleo e gás sem CCS nos cenários que limitam aquecimento a 1,5 °C (>50%) tem reduções respectivas de cerca de 100%, 60% e 70% em 2050 quando comparados a 2019. O consumo de carvão sem CCS cai em 67% a 82% já em 2030. Novos investimentos em eletricidade a partir de carvão sem CCS não são consistentes com limitar o aquecimento a 2 °C ou 1,5 °C (SHUKLA *et al.*, 2022).

Dada a estagnação da tecnologia de CCS, recentemente parece haver mudança do foco de políticas de “captura” (reformular plantas com CCS) para

“remoção” (compensação por CDR). A opção por uma ou outra tecnologia como política para a descarbonização suscita debates. Ambas parecem se originar de percepções pragmáticas de que o uso de combustíveis fósseis é profundamente arraigado na economia e cultura humanas, e que uma eliminação completa seria impraticável (ao menos na escala de tempo necessária), no que é chamado de ‘*carbon lock-in*’ (referindo-se aos investimentos já realizados em infraestrutura fóssil). O desafio de descarbonização consistiria em erodir essas amarras que perpetuam a produção e o consumo de combustíveis fósseis (ASAYAMA, 2021).

Não é possível ignorar críticas que tanto CCS como CDR tipicamente recebem, por terem como objetivo principal reduzir ou eliminar emissões de CO₂ enquanto preservam (até certo ponto) a infraestrutura de combustíveis fósseis existente. Assim, há quem se refira a elas como “tecnologias de prevaricação” que podem justificar outro atraso das ações essenciais de mitigação, perpetuando o uso de combustíveis fósseis e preservando o *status quo* (ASAYAMA, 2021).

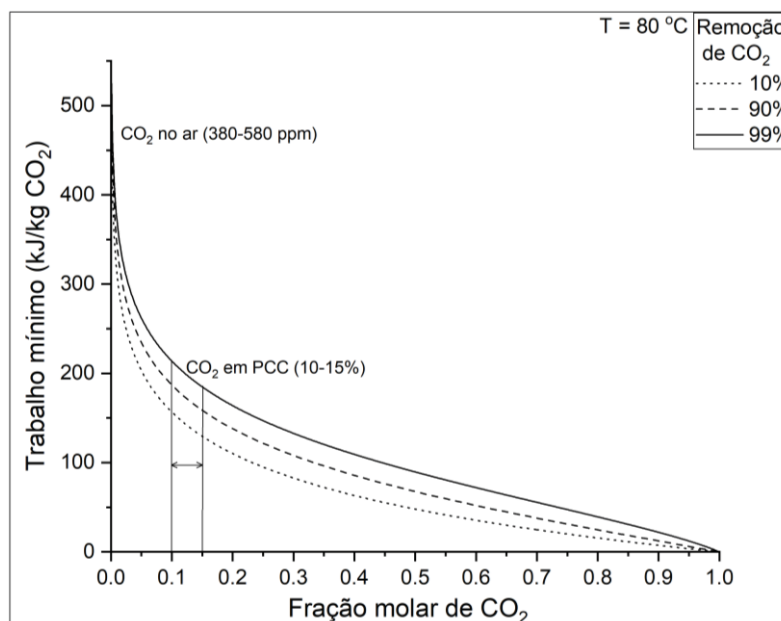
Embora CCS tenha surgido visando superar o *lock-in*, como uma tecnologia não disruptiva “fim-de-tubo” (UNRUH; CARRILLO-HERMOSILLA, 2006), seu uso traz riscos de aprofundar ou reforçar o *lock-in*, porque significaria construir infraestruturas novas para a captura, transporte e armazenamento de CO₂ subterrâneo com grandes investimentos de capital, aumentando a inércia de infraestrutura do sistema de combustíveis fósseis. Ao menos em teoria, CDR pode neutralizar emissões de CO₂ de combustíveis fósseis sem reforçar o *lock-in* deles por ser desacoplada fisicamente de fontes fósseis (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2019; ASAYAMA, 2021).

Por outro lado, a ligação de CCS ao setor privado é uma possível fonte de investimentos, mas sem financiamento público, é provável que a tecnologia de CDR não se desenvolva (ASAYAMA, 2021). A remoção contínua e em larga escala de CO₂ da atmosfera e seu armazenamento permanente é tida como bem público, mas não tem sido estabelecida como serviço público, causando uma “lacuna de incentivos” significativa (FRIDAHL *et al.*, 2021). Ainda, CDR associa-se ao risco de permitir, injustamente, emissões fósseis por compensação de carbono (ASAYAMA, 2021).

Cada tecnologia de CDR também tem seus desafios. DACCS é independente de fonte e período de emissões, mas a concentração de CO₂ no ar atmosférico é de 100 a 300 vezes menor do que nas emissões de plantas,

requerendo mais energia do que a captura pós-combustão (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2019), como ilustrado na Figura 4, que traz o trabalho mínimo necessário para essas faixas de concentrações.

FIGURA 4 - Trabalho mínimo necessário para separação de CO₂.



BECCS não incorre no mesmo problema, pois as concentrações das emissões são mais altas. Mas implementar BECCS em largas escalas implicaria grandes requerimentos espaciais para cultivar a biomassa para bioenergia, o que poderia levar à competição pelo uso do solo com a produção de alimentos, conservação de biodiversidade ou direitos à terra (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2019).

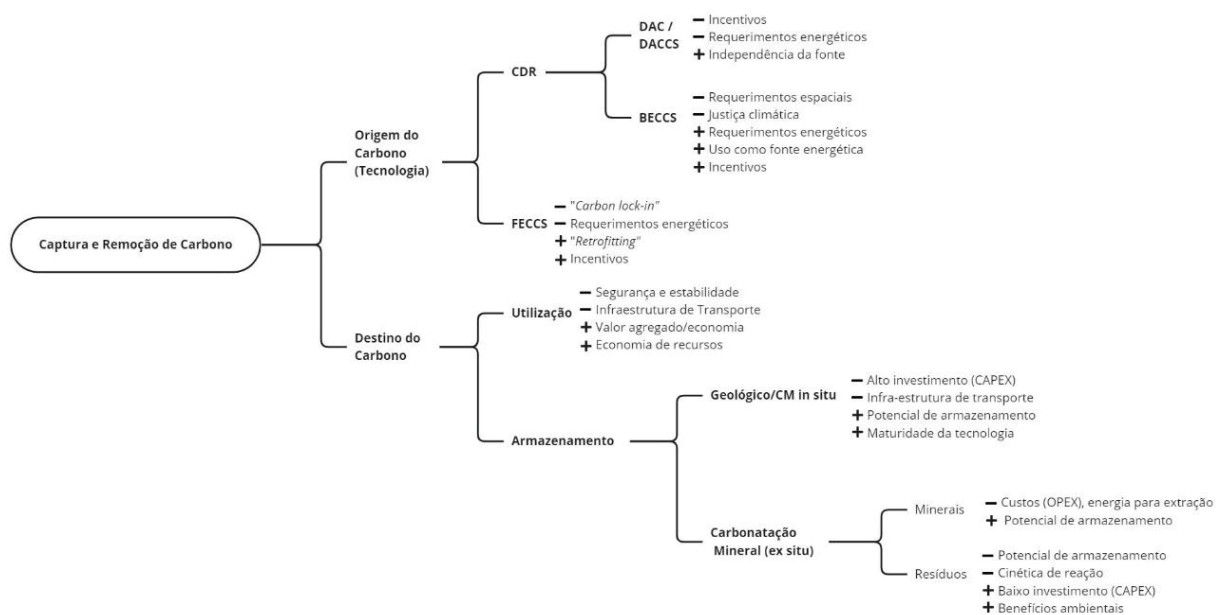
Ainda, embora o CCS perpetue o uso de combustíveis fósseis, se funcionasse com sucesso, abateria emissões de CO₂ do uso fóssil. O reforço de *lock-in* se torna um problema sério quando novas plantas de combustíveis fósseis são construídas a partir da promessa de que CCS será instalado em algum momento futuro, mas não serão nunca efetivamente implementadas, deixando essas plantas sem abatimento. A única maneira de evitar esse risco seria não construir novas plantas de combustível fóssil (ASAYAMA, 2021; MARKUSSON; HASZELDINE, 2010).

Assim, essa ainda é considerada uma das vantagens de CCS. Limitar o aquecimento global a 2 °C ou menos poderia encalhar uma quantidade considerável

de infraestrutura de combustíveis fósseis. Dependendo de sua disponibilidade, CCS poderia reduzir o encalhamento de ativos (SHUKLA *et al.*, 2022), o que traz implicações importantes sobre a segurança energética.

Um resumo das possibilidades tecnológicas para a captura ou remoção e destino de CO₂, suas principais vantagens e desvantagens em termos técnicos, econômicos, ambientais e de segurança, estão apresentados na Figura 5

FIGURA 5 - Vantagens e desvantagens das opções tecnológicas de Captura, Remoção e destino do Carbono.



Fonte: A autora (2022)

Independentemente da tecnologia de captura de CO₂ e da fonte das emissões, crucial para as estratégias de mitigação é a necessidade de estocagem do carbono de forma segura e permanente (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2021, p. 544; SHUKLA *et al.*, 2022). Os métodos tecnológicos, ou de engenharia de CDR, como bioenergia com CCS (BECCS) ou captura de carbono direta do ar com armazenamento (DACCS) usam tecnologias quase idênticas para o transporte e armazenamento de CO₂ que aqueles usados para CCS de combustíveis fósseis (FECCS) (SHUKLA *et al.*, 2022). As tecnologias disponíveis para ambos provêm dos processos de captura e estocagem de carbono. Elas serão melhor apresentadas na próxima seção.

2.2 CAPTURA, ESTOCAGEM E UTILIZAÇÃO DE CARBONO

A Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS) é uma opção para reduzir emissões de combustíveis fósseis de fontes de larga escala dos setores industriais ou energético, desde que a estocagem geológica esteja disponível (SHUKLA *et al.*, 2022). De acordo com a agência de energia americana (IEA) (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021), a CCUS pode facilitar a transição para um cenário de emissões *net-zero* de CO₂, ao possibilitar: mitigar emissões de investimentos existentes; facilitar o tratamento das emissões de alguns dos setores mais desafiadores; e fornecer um caminho de bom custo-benefício para ampliar a produção de hidrogênio de baixo-carbono rapidamente. Assim, a tecnologia é apontada pela agência como uma medida de mitigação para atingir o *net-zero*.

No setor industrial, CCS será necessária para mitigar as emissões remanescentes (SHUKLA *et al.*, 2022). Seu uso é previsto para a descarbonização da produção de aço e considerado essencial na produção de cimento e concreto, em especial para limitar as emissões do processo de calcinação de calcário na produção de clinker, o que representa atualmente 60% das emissões de GEE nas plantas com melhor tecnologia disponível (SHUKLA *et al.*, 2022).

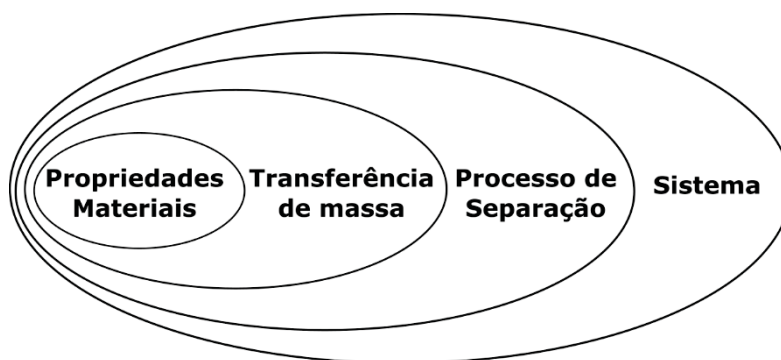
Embora aplicável para a descarbonização de muitos processos industriais, devido à grande disponibilidade mundial de combustíveis fósseis de baixo custo, os cerca de 25% de emissões antrópicas de CO₂ que derivam da combustão de carvão para produção energética são o principal alvo para tecnologias de CCS, as quais apresentam o potencial de tanto minimizar emissões futuras de plantas existentes quanto possibilitar o uso sustentável de fontes energéticas descentralizadas e de baixo custo (LOCKWOOD, 2017; RAHMAN *et al.*, 2017).

Segundo o relatório do IPCC (ROGELJ *et al.*, 2018) sobre a meta de aquecimento de 1,5°C definida no acordo de Paris, CCS tem grande importância na maior parte das vias de mitigação projetadas para atingir o objetivo, mas, dado o atual lento ritmo de desenvolvimento da tecnologia, a aplicação em larga escala como opção real depende do desenvolvimento da tecnologia em curto prazo.

2.2.1 Tecnologias de captura de carbono

No coração de qualquer tecnologia de captura de CO₂, está o material e suas propriedades necessárias para otimizar a transferência de massa de uma mistura gasosa para uma fase capturante. O material pode ser um solvente, adsorvente, membrana ou catalisador. A transferência de massa age como uma ponte e liga as propriedades otimizadas do material com o processo global de separação, seja ele sistema combinado de absorção-*stripping*, de adsorção, módulo de membrana, ou reator catalítico. As propriedades do material, transferência de massa e processo de captura devem ser consideradas como acopladas e inerentes ao sistema como um todo. Neste caso, o sistema é definido como o ambiente de captura de CO₂ e o entorno do equipamento de captura, como ilustrado na Figura 6 (WILCOX, 2012).

FIGURA 6 - Esquema da sobreposição das escalas de soluções para captura de CO₂.



Fonte: Adaptado de Wilcox (2012)

Há três principais abordagens para a separação de CO₂ gerado a partir de um combustível fóssil primário (carvão, gás natural ou petróleo), biomassa ou misturas: sistemas pré-combustão, pós-combustão e de combustão oxicomustível (BENEDETTI, 2014). A escolha da tecnologia é determinada largamente pelas condições do processo no qual o sistema seria operado (MATHIEU, 2006).

Os processos pré-combustão (ou gaseificação) e oxicomustível são processos de conversão que visam a reduzir o trabalho requerido para separação, criando uma corrente de saída concentrada em CO₂ (WILCOX, 2012). Embora estudos indiquem que seus requerimentos energéticos sejam menores (CAPOCELLI; DE FALCO, 2022), em geral tentativas de implantação não foram

bem-sucedidas, e seus futuros na indústria energética são bastante incertos (HERZOG, 2018).

Por outro lado, a CCUS pós-combustão é considerada crucial devido à grande quantidade de emissões pontuais da cadeia energética (UKWATTAGE *et al.*, 2015). Tais sistemas separam a fração de CO₂ (tipicamente 3-15% em volume) dos gases de exaustão produzidos pela queima dos combustíveis primários com ar, na qual o principal constituinte é nitrogênio (MATHIEU, 2006). As principais vantagens referem-se à possibilidade de aplicação em praticamente todos os processos de combustão, mesmo os já existentes, desde que adaptados. Já as desvantagens referem-se às penalidades energéticas, conforme a segunda lei da termodinâmica (HERZOG, 2018).

A separação de CO₂ de misturas gasosas é uma atividade comercial já empregada em plantas de purificação de hidrogênio, amônia e gás natural. Tipicamente, o CO₂ é destinado à atmosfera, mas em alguns casos é utilizado, os principais fins sendo recuperação avançada de petróleo e indústria alimentícia (bebidas carbonatadas). O processo de captura de CO₂ tradicional e mais avançado é o de absorção, geralmente com um solvente orgânico como monoetanolamina (WILCOX, 2012; MATHIEU, 2006). Tem sido realizado por mais de 70 anos para purificar gás natural, mas não é claro se esta tecnologia será aplicável para a escala do CO₂ emitido globalmente (~30 Gt anuais) (WILCOX, 2012).

Em processos de absorção e *stripping* há transferência de massa entre fases líquida e gasosa em estágios através de uma coluna. No primeiro, o soluto é transferido da fase gasosa para a líquida e, no segundo, o contrário. Essas unidades são geralmente acopladas, para que o solvente seja regenerado (WILCOX, 2012).

O processo de remoção de CO₂ com aminas, assim, consiste em uma torre de absorção com recheio, onde ocorre o processo de lavagem do gás e separação do CO₂ que se liga quimicamente à amina, e uma etapa de "*stripping*" com vapor, onde ocorre a recuperação do solvente (amina) para que possa ser reutilizada no processo. No processo de separação, cerca de 90% do dióxido de carbono presente nos gases de exaustão é capturado. O custo energético dos processos empregados atualmente está em torno de 0,29 kWh/kgCO₂ (HERZOG, 2018).

Outros dos principais processos empregados para captura de carbono pós-combustão são adsorção em materiais tais como estruturas metalorgânicas;

separação por membranas; processos criogênicos (HERZOG, 2018) e carbonatação mineral (CHANG *et al.*, 2013).

Uma vez que o CO₂ é capturado e separado de uma mistura gasosa, precisa ser comprimido para transporte para seus dois principais destinos: utilização ou armazenamento (WILCOX, 2012). Há vários modos de transporte como viário, marítimo, rodoviário, e por dutos (WILCOX, 2012). Uma infraestrutura de transporte que leve dióxido de carbono em quantidades grandes o suficiente para trazer uma contribuição significativa às mudanças climáticas irá requerer uma grande rede de dutos (MATHIEU, 2006). Estudos estimam que entre 11000 e 23000 milhas adicionais precisariam ser adicionadas nos Estados Unidos até 2050 (DOOLEY; DAHOWSKI; DAVIDSON, 2008), apresentando desafios relacionados à obtenção de direitos de passagem (MATHIEU, 2006).

Após a captura, o composto pode ser utilizado em aplicações como recuperação aprimorada de petróleo e gás (VIEBAHN; CHAPPIN, 2018) na indústria química (como fertilizantes e combustíveis líquidos), indústrias de alimentos e bebidas (MIKULČIĆ *et al.*, 2019), indústria da construção na forma de carbonato (CHANG *et al.*, 2013), ou pode ser armazenado.

A questão do armazenamento do carbono capturado é das mais cruciais. Pode se dar na forma de materiais orgânicos, ou seja, vegetação terrestre, biomassa oceânica e biochar, ou como CO₂ puro em rochas sedimentares em grandes profundidades. Há incertezas sobre a durabilidade da estocagem por esses meios (CAMPBELL *et al.*, 2022), mas a durabilidade de armazenamento em sistemas biológicos (biomassa ou biochar) é muito menor do que a do CO₂ armazenado geologicamente ou mineralizado (MÖLLERSTEN; YAN; MOREIRA, 2003).

A tecnologia mais avançada é a captura e estocagem geológica de CO₂, na qual o CO₂ capturado é transportado e injetado em formações rochosas profundas, com o confinamento natural de CO₂ na estrutura porosa da rocha subterrânea (CAMPBELL *et al.*, 2022). É provável que 99% ou mais do CO₂ injetado seja retido por 1000 anos (MATHIEU, 2006). Entretanto, riscos potenciais para seres humanos e ecossistemas podem surgir de vazamentos em poços de injeção ou falhas geológicas, e camadas de confinamento ineficazes. Ainda, a liberação de CO₂ para a atmosfera também poderia criar situações de risco ambiental e de saúde (MATHIEU, 2006).

Por outro lado, o carbono também pode ser armazenado permanentemente na forma do íon carbonato (CO_3^{2-}) em minerais sólidos (como $CaCO_3$ ou $MgCO_3$) ou como bicarbonato (HCO_3^-) dissolvido no oceano por tecnologias chamadas geoquímicas. Nas duas últimas décadas, diversas tecnologias geoquímicas têm sido propostas. Elas incluem intemperismo natural, aumento de alcalinidade oceânica e carbonatação mineral (CAMPBELL *et al.*, 2022).

A tecnologia de intemperização acelerada (mineralização) consiste na remoção de CO_2 atmosférico por meio da aceleração da reação natural do dióxido de carbono com materiais alcalinos através da distribuição de materiais, como rochas trituradas, sobre o solo (MASSON-DELMOTTE *et al.*, 2019). Também pode se dar por injeção subterrânea, desde que o CO_2 reaja com minerais das formações geológicas como rochas ultramáficas, formando minerais carbonáceos (carbonatação *in situ*) (MATHIEU, 2006; ROMANOV *et al.*, 2015). Neste caso, o foco é em estocagem mineral, ao invés de estrutural, e há menos necessidade de monitoramento (CAMPBELL *et al.*, 2022). A carbonatação mineral é tida como método permanente mais promissor (WANG *et al.*, 2018), e apresentada em detalhes na seção 2.3.

Do ponto de vista técnico, em geral é relativamente simples atingir frações de captura acima de 90% (SKAGESTAD *et al.*, 2017) e os sistemas existentes geralmente são dimensionados para capturar 85-95% do CO_2 produzido, sendo 80-90% líquidos. Eficiências mais altas são possíveis, embora os equipamentos se tornem consideravelmente maiores e mais custosos (MATHIEU, 2006).

Foi sugerido pelo Departamento de Energia Americano (DOE) (2011) que uma planta de captura com bom custo-benefício deveria atingir uma eficiência de remoção de 90% enquanto mantém <35% do impacto no custo da eletricidade. No entanto, pode ser desejável avaliar o impacto de remoções menores, especialmente para implementar tecnologias a custos significativamente mais baixos. Skagestad *et al.* (2017) investigam o conceito de captura parcial, processo que é deliberadamente projetado para capturar apenas parte do CO_2 produzido por razões econômicas, considerando fatores como a época do ano, variações na quantidade de emissões gerada e demandas energéticas.

A Agência Internacional de Energia (2009) aponta que múltiplas unidades de captura serão necessárias em plantas grandes, e propôs a captura de fração relativamente baixa de CO_2 em cada unidade, ou de fração alta em uma ou mais

unidades, e não capturar nas demais. Outra opção seria uma taxa de captura variável no tempo, levando em conta variações no preço de energia (SKAGESTAD *et al.*, 2017). Mikulčić *et al.* (2019) sugerem que operações flexíveis de captura também podem ser usadas como maneira de estabilizar fornecimento de eletricidade em redes com alta presença de energias renováveis, em que a captura de CO₂ é reduzida para liberar potência durante períodos de altas demandas ou baixo fornecimento na rede.

2.2.2 Maturidade da tecnologia e desafios

As tecnologias de captura e armazenamento de carbono, de acordo com o Instituto Global de CCS, são comprovadas e bem compreendidas. Mais de 260 milhões de toneladas de CO₂ de fonte antropogênica já foram capturados e estocados e a capacidade dos projetos globais de captura e estocagem está na faixa de 40 milhões de toneladas por ano (PAGE; TURAN; ZAPANTIS, 2019).

A captura e injeção subsuperficial de CO₂ é uma tecnologia madura para processamento de gás e recuperação aprimorada de petróleo (SHUKLA *et al.*, 2022). As primeiras injeções subterrâneas em escala comercial datam de 1972 (PAGE; TURAN; ZAPANTIS, 2019). CCS é menos desenvolvida no setor de energia e na produção de cimento e de produtos químicos, nos quais, no entanto, representa uma opção crítica de mitigação (SHUKLA *et al.*, 2022).

Apesar do entusiasmo inicial, o progresso de CCS estagnou, a tecnologia não foi implementada em larga escala, e a sua promessa de descarbonizar os combustíveis fósseis não foi cumprida até o momento (ASAYAMA, 2021).

A implantação e desenvolvimento de tecnologias de CCS estão bem mais lentas do que projetado em estudos (PAGE; TURAN; ZAPANTIS, 2019) e muito abaixo daquelas antecipadas nos cenários de estabilização de emissões. As ampliações de escalas necessárias para atingir cenários que limitam aquecimento a 2 °C são enormes. Modelos sugerem que o crescimento de CCS de grande escala mais que dobre, mas com apenas duas plantas de grande escala construídas, há poucos dados históricos com os quais comparar este crescimento esperado, enquanto o real chega a 7% quando se inclui CCS industrial (SHUKLA *et al.*, 2022).

Uma vez que a captura a partir de carvão em larga escala já foi demonstrada como tecnicamente viável, a principal barreira para aplicação da tecnologia é o custo

econômico de CSS em comparação com uma planta convencional (LOCKWOOD, 2017). A captura e compressão precisam de aproximadamente 10-40% mais energia do que uma planta equivalente sem captura (MATHIEU, 2006). Precificação de carbono ou outros subsídios sempre serão necessários para uma planta ser viável. Na falta de compensações, os custos (estimados em \$ 60/t de CO₂ capturado) são altos demais para encorajar investimentos na maior parte dos mercados de energia. Pesquisas têm buscado tornar a CCS mais competitiva (LOCKWOOD, 2017)

No caso do Brasil, Hoffmann *et al.* (2016) estimaram os potenciais e custos de captura de carbono em empreendimentos industriais no país. Os custos são mais baixos para plataformas petrolíferas e unidades de geração de hidrogênio em refinarias de petróleo ou plantas de produção de amônia. Para outros setores, a captura de carbono está disponível, mas a custos excedendo 30 US\$/tCO₂ e, em alguns casos, atingindo quase 100 US\$/tCO₂. O potencial de captura pode chegar a 28 MtCO₂/ano nos setores de gás natural e petróleo e 47 MtCO₂/ano no cimenteiro.

A implementação de CCS atualmente enfrenta barreiras tecnológicas, econômicas, institucional, ecológico-ambientais e socioculturais. Possibilitar condições como instrumentos de políticas, maior apoio do público e inovação tecnológica poderia reduzir essas barreiras (SHUKLA *et al.*, 2022).

Acerca dos fatores para viabilizar avanços rápidos de tecnologia, o relatório do IPCC põe ênfase no tamanho da unidade de operação. Tecnologias ‘granulares’, de menor tamanho, são associadas com taxas mais rápidas, a exemplo de energia solar e baterias. Elas envolvem processos de produção iterativos cuja tecnologia mais avançada está associada ao equipamento de produção, e não ao produto. Em contraste, tecnologias com unidades maiores, como energia nuclear, CCS e BECCS geralmente são construídas *on-site* e incluem milhares ou milhões de partes, e a complexidade e questões de integração dos sistemas são problemáticas. Mesmo para tecnologias granulares, um contexto de apoio, incluindo políticas e tecnologias complementares, podem estimular resultados favoráveis (SHUKLA *et al.*, 2022).

Em última instância, a aceitação e implementação de qualquer metodologia de sequestro de CO₂ será uma decisão política e social (ROMANOV *et al.*, 2015). A natureza “altamente verificável e inquestionavelmente permanente” da carbonatação mineral provavelmente levará a maior aceitação pública (MATHIEU, 2006).

2.3 CARBONATAÇÃO MINERAL

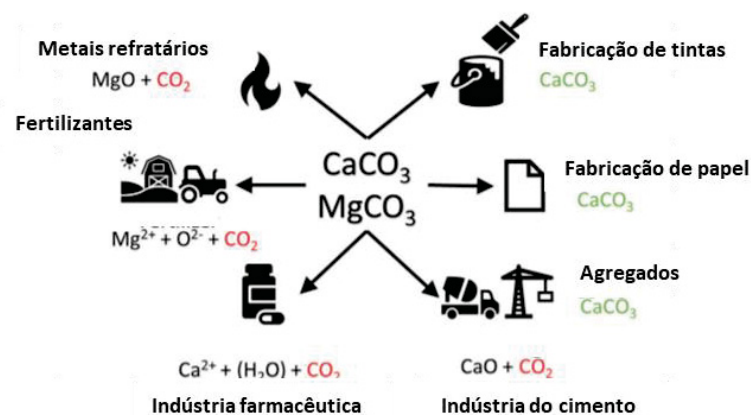
A carbonatação mineral (CM) é um processo pelo qual CO_2 reage quimicamente com compostos alcalinos como minerais contendo cálcio ou magnésio. Este fenômeno ocorre naturalmente em uma escala de tempo geológica (intemperismo), envolvendo silicatos e outros materiais alcalinos naturais, e consumindo o CO_2 atmosférico (OLAJIRE, 2013).

A sua principal vantagem é a formação de carbonatos estáveis, que podem ser estocados de forma permanente e segura, sem riscos de vazamentos ou necessidade de monitoramento a longo prazo como em outras tecnologias de CCS, sendo uma das opções mais atrativas para redução de emissões de CO_2 em grande escala (BAENA-MORENO *et al.*, 2018; OLAJIRE, 2013; WOODALL *et al.*, 2019).

Outra vantagem é a possibilidade de aproveitamento de resíduos sólidos gerados nos processos de combustão como as cinzas ou escória, que possuem alto conteúdo de componentes álcali como CaO e MgO (JI *et al.*, 2017; UKWATTAGE *et al.*, 2015; WEE, 2013). A carbonatação propicia a estabilização termodinâmica dos compostos presentes nesses resíduos, reduzindo o risco de lixiviação e vazamento de metais como Pb e Zn (UKWATTAGE *et al.*, 2013).

Parte do custo também pode ser compensado pela reinserção dos produtos na cadeia produtiva, já que minerais carbonatados são utilizados em uma gama de setores, como ilustrado na Figura 7 (WOODALL *et al.*, 2019).

FIGURA 7 - Usos industriais de produtos carbonatados.



Fonte: Woodall *et al.* (2019)

Algumas dessas aplicações resultam na liberação de CO₂, e assim não são adequadas para o armazenamento a longo prazo. A indústria da construção apresenta a melhor oportunidade em termos de volume de consumo, não liberação de emissões e prontidão para escala comercial (NATIONAL ACADEMIES, 2018; SIRIRUANG *et al.*, 2016; WOODALL *et al.*, 2019).

Apesar da CM ser termodinamicamente favorável, não é um processo facilmente aplicável em escala industrial, devido à escala gigantesca necessária para redução efetiva de emissões, bem como às taxas cinéticas lentas, que em condições naturais ocorrem em escalas geológicas (milênios) (BAENA-MORENO *et al.*, 2018; WOODALL *et al.*, 2019).

Assim, as pesquisas sobre a tecnologia de carbonatação mineral buscam acelerar a reação visando a um processo industrial viável (HUIJGEN; WITKAMP; COMANS, 2005), por meio de variações nas condições operacionais ou uso de aditivos cáusticos (WOODALL *et al.*, 2019). Os desafios encontrados são aumentar a eficiência da reação, diminuir o consumo energético, e melhorar as propriedades do material para utilização (CHANG *et al.*, 2013).

2.3.1 Rotas do processo de Carbonatação Mineral

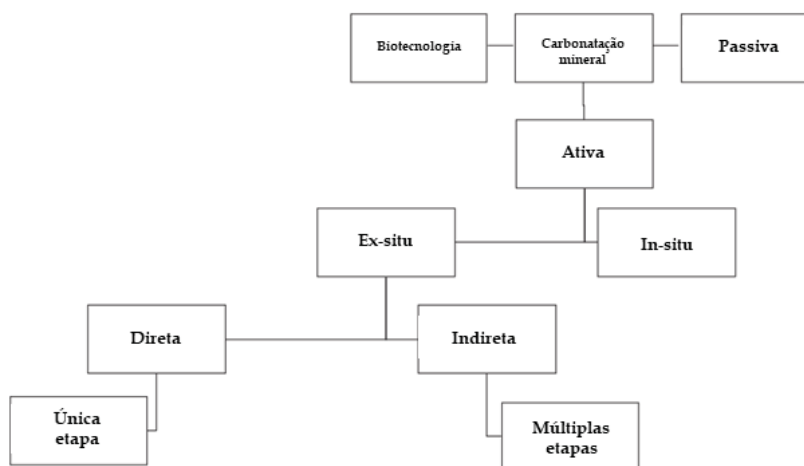
Há diversas maneiras de se conduzir o processo de carbonatação mineral. Pode-se categorizar o processo de acordo com Wee (2013): o local de ocorrência (*in situ* ou *ex situ*), a presença ou ausência de água (processo úmido ou a seco) e número de etapas envolvidas (JI *et al.*, 2017): direto ou indireto, conforme ilustrado na Figura 8 (GALINA; ARCE; ÁVILA, 2019a):

A carbonatação mineral *in situ* é a reação natural que ocorre na injeção de dióxido de carbono em formações geológicas, enquanto a carbonatação *ex situ* é realizada em planta de carbonatação mineral depois da extração e processamento do substrato, onde os produtos carbonatados são armazenados para reuso ou disposição final (BAENA-MORENO *et al.*, 2019; OLAJIRE, 2013).

A carbonatação *ex situ* pode ser direta, conduzida em única etapa (GALINA; ARCE; ÁVILA, 2019a), ou indireta, em que são extraídos primeiramente os componentes de interesse (substâncias alcalinas) do substrato ou ele é modificado antes da reação de carbonatação (UKWATTAGE, 2013). A rota direta é simples e não requer grande número de reagentes químicos (DINDI *et al.*, 2019). O pré-

tratamento da via indireta geralmente consiste em extração e moagem dos minerais, com objetivo de aumentar a área superficial e taxa de reação (BAENA-MORENO *et al.*, 2018).

FIGURA 8 - Rotas do processo de carbonatação mineral.



Fonte: Galina, Arce e Ávila (2019a)

Na carbonatação a seco, ocorre reação direta de CO₂ gasoso com minerais sólidos ou resíduos alcalinos, sendo o mais utilizado o óxido de cálcio (CaO), que reage com CO₂ produzindo uma camada porosa de carbonato de cálcio ao redor da partícula (KHOSHANDAM; KUMAR; ALLAHGHOLI, 2010). A reação é reversível, e o material pode ser reutilizado em ciclos de carbonatação-calcinação (*Calcium-looping*) (PACHECO 2012; BIASIN *et al.*, 2015).

A rota seca oferece vantagens como a alta capacidade de sorção para CO₂ em altas temperaturas, baixo custo de manufatura e regeneração do adsorvente, e a abundância de seu precursor natural (BIASIN *et al.*, 2015), bem como praticidade e facilidade de operação (OLAJIRE, 2013; DANANJAYAN *et al.*, 2016). Entretanto, as reações são muito lentas para serem praticáveis sob condições brandas (JASCHIK *et al.*, 2016), e requerem condições elevadas de pressão e temperatura ou pré-tratamento (LACKNER, 1997 apud JASCHIK *et al.*, 2016), sendo um desafio para implementação da tecnologia (OLAJIRE, 2013; DANANJAYAN *et al.*, 2016). Hosseini *et al.* (2014) apontam para a rota seca as faixas 100–500 °C e 10–20 bar, respectivamente. Em contraste, a carbonatação aquosa pode ser conduzida a

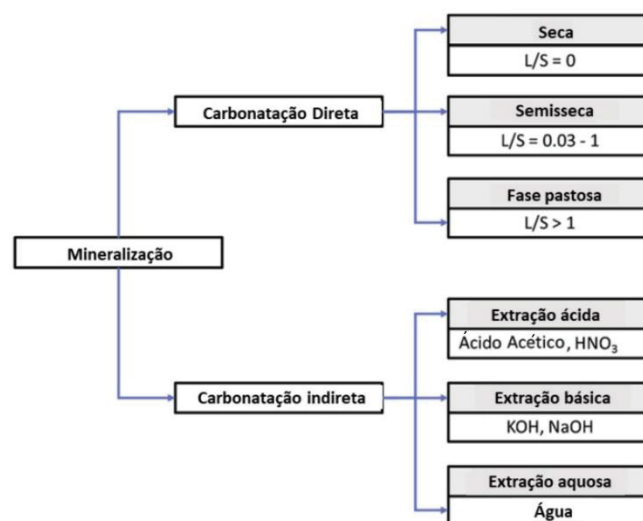
condições brandas, i.e., 20–80 °C e 1–5 bar (HOSSEINI *et al.*, 2014) ou até ambientes (BAUER *et al.*, 2011).

Carbonatação aquosa é reação ácido-base, em que cátions e ânions agem como, respectivamente, ácidos e bases de Brønsted-Lowry (ISHIDA; MAEKAWA, 2000). De acordo com Pan *et al.* (2018), o contato entre íons de cálcio e de carbonato leva à formação de precipitados de carbonato de cálcio, praticamente insolúvel em água em pH acima de 9 (PAN; CHANG; CHIANG, 2012).

A reação ocorre em sistema heterogêneo contendo duas interfaces dinâmicas: a interface gás-líquido e a interface líquido-sólido, em três etapas simultâneas principais: (1) dissolução de CO₂ na solução pela interface gás-líquido, (2) lixiviação dos componentes reativos (como Ca²⁺) da matriz sólida para a solução, tipicamente na interface líquido-sólido, e (3) precipitação dos cristais carbonatos (como CaCO₃) na fase líquida ou na interface líquido-sólido (PAN *et al.*, 2018).

A quantidade de água usada varia. Pode ser conduzida como carbonatação gás-sólido empregando umidade no gás, ao invés de uma fase líquida, pois o vapor catalisa a reação (BERUTO; BOTTER, 2000; CAMPBELL *et al.*, 2022; SHIH *et al.*, 1999). A subdivisão do processo de carbonatação mineral *ex situ* em relação ao número de etapas (direta ou indireta), ao emprego de água para a via direta (proporção indicada pela razão líquido/sólido, L/S) e tipos de agentes extratores para a indireta está na Figura 9 (DINDI *et al.*, 2019).

FIGURA 9 - Rotas da Carbonatação Mineral Ex Situ.



Fonte: Dindi *et al.* (2019b)

2.3.2 Substratos empregados

A reação de carbonatação pode ser conduzida com substratos minerais naturais ou com resíduos alcalinos contendo cálcio ou magnésio, únicos elementos comuns que formam carbonatos minerais estáveis (LACKNER *et al.*, 1995).

Óxidos de cálcio e magnésio puros são raramente encontrados na natureza, mas muitos minerais comuns podem ser considerados como combinação química desses óxidos com outros, formando uma matriz de silicatos. A ligação química na matriz reduz a energia liberada na reação de carbonatação, mas não altera sua característica exotérmica (LACKNER *et al.*, 1995).

Existem diversos tipos de rochas comuns ricas em magnésio ou cálcio. Descarta-se a dolomita e magnesita pois já são carbonatadas, mas rochas ígneas são essencialmente livres de carbonatos (LACKNER *et al.*, 1995). Dentre os minerais naturais empregados em estudos de carbonatação mineral, podem-se citar calcário (ABANADES; ALVAREZ, 2003; CAI; WANG; KUANG, 2017; DONAT *et al.*, 2011; VALVERDE; SANCHEZ-JIMENEZ; PEREZ-MAQUEDA, 2015), olivina (LIU *et al.*, 2019a; WANG *et al.*, 2019), serpentina (HARIHARAN *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2019b; PILLAI; SASIDHARAN; GUPTA, 2017) e wollastonita (DI *et al.*, 2018; YADAV; MEHRA, 2019; YAN *et al.*, 2015).

Muitos resíduos industriais possuem alto conteúdo de componentes álcali (UKWATTAGE *et al.*, 2015; WEE, 2013), e sua carbonatação estabiliza termodinamicamente compostos possivelmente danosos, como chumbo e zinco (PAN; CHANG; CHIANG, 2012). Alguns dos resíduos alcalinos empregados em estudos de carbonatação mineral são: cinzas volantes de carvão (HE *et al.*, 2013; JI *et al.*, 2017; SUN; PARIKH; ZHANG, 2012; UKWATTAGE *et al.*, 2015), escória de aço (BACIOCCHI *et al.*, 2015; IBRAHIM *et al.*, 2019; UKWATTAGE; RANJITH; LI, 2017), cinzas de resíduos sólidos urbanos (CHANG *et al.*, 2015; JIANG *et al.*, 2008; UM; NAM; AHN, 2013), e resíduos de sistemas de controle de poluição (PAN; CHANG; CHIANG, 2012; PRIGIOBBE; POLETTINI; BACIOCCHI, 2009).

Apresentando vantagens como conversão razoavelmente alta, acessibilidade, baixo custo e fácil carbonatação a baixa temperatura e pressão de CO₂, na presença de água adsorvida, o hidróxido de cálcio também é um capturante viável (HAGHNEGAHDAR; RAHIMI, HATAMIPOUR, 2011). O sequestro de CO₂ por Ca(OH)₂ pode não apresentar vantagem global dado que o material é usualmente

obtido pela calcinação do calcário, CaCO_3 , em reação que libera CO_2 (CHEN; LAUCKS; DAVIS, 2004). Se a calcinação for realizada em local em que o CO_2 pode ser sequestrado como em minas de carvão, de sal, ou outros sumidouros geológicos, há viabilidade de usar o hidróxido de cálcio para sequestro em plantas de energia operando a combustíveis fósseis (CHEN; LAUCKS; DAVIS, 2004). Também podem ser consideradas possibilidades de alterações no processo de fabricação do Ca(OH)_2 para meios menos carbono-intensivos, bem como os ciclos materiais em que ele está envolvido (VALLEJO CASTAÑO *et al.*, 2021).

Materiais alcalinos têm potencial de estocagem de dióxido de carbono de 2,9-8,5 bilhões de toneladas por ano até 2100 e podem contribuir em proporção substancial das emissões negativas requeridas para limitar o aumento na temperatura global a $<2^\circ\text{C}$ (RENFORTH, 2019). Porém o potencial de captura da tecnologia está fortemente associado ao tipo de material empregado (STEPHENS; KEITH, 2008).

Ao passo que grandes depósitos de minerais silicatos são encontrados ao redor do planeta, excedendo largamente as quantidades disponíveis de combustíveis fósseis, a escala de operações de mineração poderia ser problemática (ROMANOV *et al.*, 2015). O potencial de mitigação associado com subprodutos alcalinos industriais comuns representa uma fração pequena (0,1%) do total de emissões de CO_2 dos EUA (KIRCHOFER *et al.*, 2013).

2.3.3 Condições Operacionais

Diversos trabalhos têm estudado a influência de condições operacionais na taxa e eficiência da reação de carbonatação. Muitos efeitos competem entre si na carbonatação, e compromissos são necessários. Manter pH baixo pode aumentar significativamente a dissolução de minerais silicatos, mas irá limitar a formação de carbonatos, enquanto temperaturas altas favorecem a dissolução mineral e precipitação, mas diminuem a solubilidade de CO_2 . Tais compromissos são mais relevantes para a carbonatação direta. Separar as etapas de dissolução e precipitação permite otimizá-las separadamente (CAMPBELL *et al.*, 2022).

São consideradas relevantes as características do material capturante, como conteúdo de espécies alcalinas, tamanho da partícula, área superficial específica ou concentração em fase semissólida, e condições operacionais: pressão de CO_2 ,

temperatura, dinâmica de fluidos e umidade (DINDI *et al.*, 2019; MONTES-HERNANDEZ *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2018). Estas são determinantes para a taxa de reação, enquanto características do substrato parecem influenciar a capacidade de conversão (DINDI *et al.*, 2019), embora certas condições, em especial umidade, influenciem a eficiência (BERUTO; BOTTER, 2000; SHIH *et al.*, 1999).

A literatura indica que a presença de umidade ou água adsorvida age como catalisadora, possibilitando a reação de carbonatação a condições ambientes de temperatura e pressão, em especial para o hidróxido de cálcio (BAUER *et al.*, 2011; BERUTO; BOTTER, 2000; MONTES-HERNANDEZ *et al.*, 2010).

A literatura indica que a influência da pressão de CO₂ na reação varia dependendo da faixa de concentrações no gás. Haghnegahdar *et al.* (2011) observou correspondência da conversão com a concentração de CO₂ para reação da cal hidratada em condições semissecas a baixas concentrações de CO₂ (300-1000 ppm). Estudos com diferentes substratos, em especial concreto, mas também em reservatórios minerais, consideram uma reação de primeira ordem para a carbonatação em concentrações próximas à atmosférica (ISHIDA; MAEKAWA, 2000; PAPADAKIS, 1991; PAPADAKIS; VAYENAS; FARDIS, 1989; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1993; MITCHELL *et al.*, 2010).

Para condições de pressão de CO₂ maiores, no entanto, a literatura aponta que a pressão de CO₂ não mais influencia na cinética da reação. Tais conclusões são apresentadas por Shih *et al.* (1999) para concentrações de CO₂ de 3,15–12,6% vol; Van Balen (2005) para faixas de 7-50%; Cizer *et al.* (2012a) para concentração de 15-72 vol% (ou 7-33 mol/m³) e Beruto e Botter (2000) para pressões menores do que 1 bar. Todos os estudos foram feitos com carbonato de cálcio ou pastas de cal e apontam independência da taxa da reação da concentração de CO₂.

Cizer *et al.* (2012a) argumentam que a taxa de transferência de massa da fase gasosa e a solubilidade do CO₂ em água são altas o suficiente para que a reação química não seja afetada pelo aumento na disponibilidade de moléculas de CO₂ na água presente nos poros. Haghnegahdar *et al.* (2011) argumentam que no modelo de Shih *et al.* (1999) a influência estaria escondida, mas que, a baixa concentração de CO₂, esta influencia diretamente a taxa da reação.

Assim, a literatura parece indicar com segurança que a reação de carbonatação é de primeira ordem em relação ao CO₂ em baixas concentrações da

espécie (pelo menos até 1000 ppm, segundo Haghnegahdar *et al.*, 2011) mas que acima desta faixa a reação passa a ser de ordem zero em relação ao CO₂.

Essa conclusão é corroborada por Cizer *et al.* (2012b) que encontraram diferenças na taxa da reação com hidróxido de cálcio entre condições atmosféricas de CO₂ ($p\text{CO}_2 \approx 10^{-3.5} \text{ atm}$) e aceleradas ($p\text{CO}_2 = 1 \text{ atm}$), e Dheilly *et al.* (2002) que observaram diferenças entre uma atmosfera a 0,03% CO₂ e uma saturada de CO₂, embora afirmem que a concentração não tenha sido predominante se comparado com outras condições operacionais (como umidade). Em relação a temperatura, Shih *et al.* (1999) concluíram que a reação com hidróxido de cálcio é apenas levemente afetada pelo parâmetro.

Para resíduos alcalinos, a literatura traz diversos resultados para as faixas ótimas de operação. Valores ótimos para a temperatura em carbonatação aquosa com cinzas volantes foram reportados na faixa de 60 °C (MONTES-HERNANDEZ *et al.*, 2009; DINDI *et al.*, 2019^a; JI *et al.*, 2018) e para outros resíduos alcalinos, de 21 °C a 180 °C (LIU ET AL., 2001; O'CONNOR *et al.*, 2002; HUIJGEN ET AL., 2005; LI *et al.*, 2007; BAUER *et al.* 2011). Porém, Nyambura *et al.* testaram a eficiência de carbonatação de cinzas volantes de carvão a 30° C e 90 °C e não observaram diferença na eficiência da reação (UKWATTAGE; RANJITH; LI, 2017). Notas similares foram efetuadas por Montes-Hernandez *et al.* (2009).

A umidade disponível influencia principalmente por extrair os cátions da matriz sólida para a solução. No entanto, água em demasia pode prejudicar a reação por diminuir a difusão de CO₂ devido ao bloqueio dos poros nos sólidos. Assim, existe um nível ótimo de água que resulta na máxima taxa de reação e eficiência de carbonatação, o qual é específico para cada sistema (UKWATTAGE *et al.*, 2018; DINDI *et al.*, 2019a). Valores ótimos reportados na literatura variam de 0,12 a 0,18 L/kg BAUER *et al.* 2011), 5 L/kg (BACIOCCHI *et al.*, 2010), 20 mg/L (PAN *et al.*, 2016b) e 0,2 a 0,3 L/kg (UKWATTAGE; RANJITH; LI, 2017).

Uma compilação de condições operacionais empregadas na literatura para diferentes resíduos alcalinos e os resultados de eficiência de captura obtidos estão apresentados no Apêndice 1. O levantamento apresenta ampla faixa de condições operacionais testadas, com resultados de potencial de captura que, no entanto, tendem a ser da mesma ordem de magnitude (0,1-0,2 kg CO₂/kg capturante).

Os dados parecem comprovar a possibilidade de realização do processo em condições ambientes de temperatura e pressão, com faixas de concentração

empregadas de 10-30% obtendo resultados de 211 gCO₂/kg e 247 g CO₂/kg respectivamente (BAUER *et al.*, 2011; BONENFANT *et al.*, 2008; CHANG *et al.*, 2015; PAN *et al.*, 2015b; UM; AHN, 2017). Assim, o uso de condições elevadas de temperatura e pressão não parece justificável. Eloneva *et al.* (2008) não encontraram diferença significativa em experimentos com 1 bar ou 30 bar.

Condições levemente acima das ambientes podem favorecer a cinética, embora não a conversão total. Estudos obtiveram conversões máximas equiparáveis em tempo menor (30 minutos), ao utilizar pressão mais elevada (1,5 bar) ou CO₂ puro (CHANG *et al.*, 2012; CHANG *et al.*, 2013; HUIJGEN; WITKAMP; COMANS, 2005) ou tratamento de 1h do resíduo para lixiviação (Fauth *et al.* 2002).

O fator de maior influência parece ser as características do material capturante empregado e o tratamento, como evidenciado em Hosseini (HOSSEINI *et al.*, 2014) e Chang *et al.* (2011a; 2011b).

2.3.4 Mecanismos da Reação

A reação de carbonatação pela rota aquosa (seja em filme líquido ou em solução) ocorre em meio contendo três fases: a partícula sólida contendo espécies alcalinas, a fase gasosa contendo CO₂, e uma fase líquida (aquosa) que é interface das outras duas, e onde a reação efetivamente ocorre. A reação global em partícula porosa pode ser descrita por meio das seguintes etapas (FOGLER, 2016; JI *et al.*, 2018; PAN *et al.*, 2018):

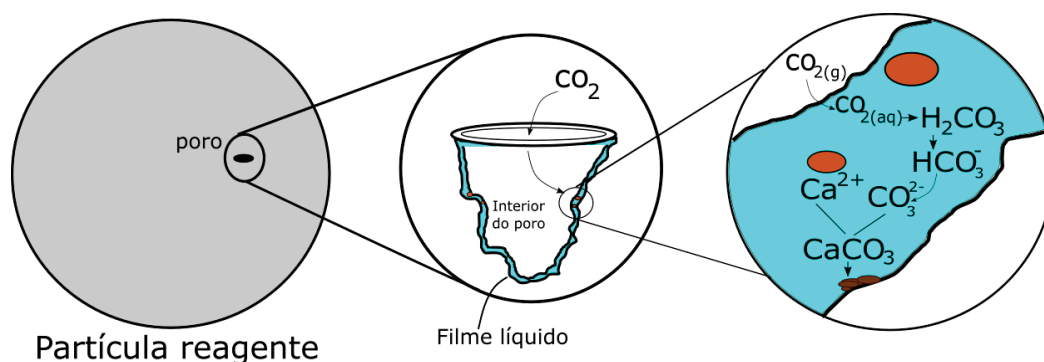
QUADRO 1 - Etapas da reação de carbonatação mineral.

1)	Adsorção de água no sólido formando filme líquido ao redor da partícula;		
2)	Difusão externa do CO ₂ do seio do gás para a superfície externa da partícula;		
3)	Difusão intrapartícula do CO ₂ da boca do poro até a superfície interna;		
4)	Dissolução do CO ₂ no meio líquido e transporte		$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_{2(aq)} \cdot \text{H}_2\text{O}$
5)	Formação de H ₂ CO ₃	Rápida	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
6)	Ionização H ₂ CO ₃	Rápida	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
7)	Lixiviação Ca ²⁺ da matriz sólida	Lenta (limitante)	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$
8)	Formação CaCO ₃	Lenta	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$
9)	Precipitação CaCO ₃	(limitante)	$\text{CaCO}_{3(\text{nuclei})} \rightarrow \text{CaCO}_{3(\text{calcita})}$

Esta sequência pode ser entendida para o caso de filme líquido, em que a fase fluida predominante é a gasosa. No caso de razões líquido/sólido mais altas, em que o meio poroso possui maior nível de saturação, primeiramente é necessário dissolução do CO_2 no seio do líquido para que o CO_2 seja transportado até o interior da partícula para que ocorra a reação (CHAUDHARI; RAMACHANDRAN, 1980).

O mecanismo geral consiste em que o vapor presente na forma de umidade da corrente gasosa forma um filme líquido recobrindo as paredes dos poros da partícula reagente porosa. Nesse filme, se dissolvem os compostos alcali presentes no reagente como o íon Ca^{2+} . O CO_2 , após chegar à superfície da partícula, adentra o poro pelo mecanismo de difusão, se dissolve na água, reage transformando-se em ácido carbônico, bicarbonato e carbonato, e essa espécie reage quimicamente com o íon alcalino formando o produto como carbonato de cálcio, o qual precipita, depositando-se sobre a superfície do reagente ou sobre outras partículas de produto (SHIH *et al.*, 1999). O mecanismo está ilustrado na Figura 10.

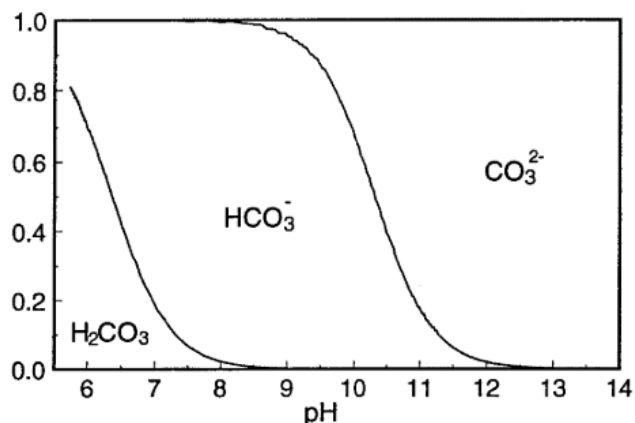
FIGURA 10 - Mecanismo da reação de carbonatação mineral.



Fonte: A autora (2022)

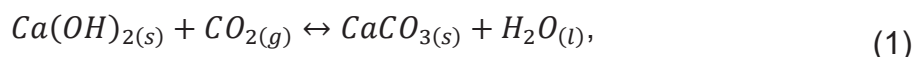
As reações que compõem o processo fazem parte do sistema carbonato, e a concentração de cada uma das espécies é dada pelo equilíbrio químico, tal que as espécies dominantes variam conforme o pH da solução (Figura 11) (ISHIDA; MAEKAWA, 2000) e equações de equilíbrio (SNOEYINK; JENKINS, 1980), devido à dissociação do ácido carbônico (H_2CO_3^*) em íons carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) (PAN *et al.*, 2012). Conforme Snoeyink e Jenkins (1980), o ácido carbônico total é considerado a soma das espécies H_2CO_3 (real) e H_2CO_3^* (correspondente à espécie hipotética $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), quimicamente indistinguíveis. A concentração de ácido carbônico real é desprezível frente à espécie hipotética.

FIGURA 11 - Equilíbrio do sistema carbonato em função do pH.



Fonte: Ishida e Maekawa (2000)

Para fins de modelagem, apresentam-se informações da literatura sobre as etapas envolvidas na reação e a possibilidade de cada uma ser limitante, para o sistema em filme líquido, com foco no hidróxido de cálcio. A reação global para captura de CO₂ com Ca(OH)₂ em água é expressa por (HAN *et al.*, 2011):



A carbonatação do hidróxido de cálcio requer a presença de água adsorvida (SHIH *et al.*, 1999). Dados de adsorção estática binária água-CO₂ disponíveis na literatura mostram que, para sistemas diluídos, a presença de pouca quantidade de água favorece a adsorção de CO₂ a baixas pressões parciais, mas, com maiores concentrações de CO₂ e de água, esta inibe a adsorção de CO₂. Devido à condensação capilar, mecanismos de adsorção de água podem variar significativamente de um adsorvente para outro, dependendo das propriedades da superfície e distribuição do tamanho dos poros (MARX *et al.*, 2013).

No caso do hidróxido de cálcio, Beruto e Botter (2000) apontam que a fase de carbonato de cálcio formada é mais hidrofóbica do que o hidróxido de cálcio. Assim, uma etapa de vaporização da água após formação de produto pode ocorrer e ser limitante (BERUTO; BOTTER, 2000).

Segundo Shih *et al.* (1999), a influência da quantidade de água se daria pela maior ou menor facilidade no recobrimento da superfície reativa de Ca(OH)₂. Enquanto a dissolução de Ca(OH)₂ ocorre apenas na superfície de hidróxido não ocupada por carbonato de cálcio, moléculas de produto (CaCO₃) podem se depositar sobre ambos. Uma camada de água mais espessa propicia melhores condições de

mobilidade para as espécies e, assim, menos partículas se depositam diretamente sobre o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ao mesmo nível de conversão. A uma maior umidade, a superfície não recoberta de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diminui de forma mais lenta com a conversão, e a taxa global da reação diminui a uma conversão mais alta (SHIH *et al.*, 1999). Para fins de modelagem, este efeito pode estar incluso na influência da umidade.

Outra etapa possivelmente limitante é a adsorção e dissolução de CO_2 no filme líquido, seguida do transporte do CO_2 aquoso no filme líquido, até alcançar as espécies alcalinas com as quais reage formando os carbonatos estáveis. Mitchell *et al.* (2010) afirmam que, quando as reações ocorrem em meio aquoso abundante, a dissolução do CO_2 não seria limitante, mas segundo Shih *et al.* (1999) taxas podem ser reduzidas em filmes de água de poucas camadas moleculares de espessura, como é o caso da reação de hidróxido cálcio em gás úmido.

No entanto, as evidências fornecidas por Shih *et al.* (1999) e outros autores (CIZER *et al.*, 2012a; VAN BALEN, 2005) indicam que a dissolução de CO_2 em água não é a etapa limitante, desde que a concentração de CO_2 no gás seja suficientemente alta. Segundo Shih *et al.* (1999), se ela fosse limitante, a taxa da reação não seria afetada pela conversão do reagente, já que a hidratação do CO_2 pode ocorrer tanto na superfície de água que recobre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ quanto a que recobre CaCO_3 . No entanto, a taxa observada diminui significativamente com a conversão.

Quanto à etapa de transporte do CO_2 no meio líquido, segundo Shih *et al.* (1999), as taxas de difusão ou migração das espécies através de camada tão fina seriam muito rápidas; e a taxa estimada pelos autores empregando o valor típico de difusividade de íons em solução ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) é várias ordens de magnitude maior do que a taxa de carbonatação em si. Entende-se que, para filmes líquidos com espessura tão pequena, nenhuma das etapas de adsorção, dissolução ou transporte de CO_2 no filme líquido é limitante à taxa global de reação.

Acerca das demais reações, novamente, menciona-se o trabalho de Mitchell (2010), em que se realizou análise assintótica das reações (1-3) e (6-7) em fase aquosa a condições atmosféricas. Os autores identificaram que as diferentes reações ocorrem em seis escalas de tempo diferentes e que, considerando um cenário de boa mistura, a reação de carbonatação do íon de cálcio com o íon carbonato é a mais lenta e, portanto, limitante.

Assim, parece seguro assumir que as demais reações (formação do ácido carbônico, ionização do ácido carbônico em carbonato ou bicarbonato) não seriam

limitantes em termos de taxa. Deve-se ressaltar que em pH baixos nos quais o equilíbrio não tenda para a formação de carbonatos, a taxa da reação de carbonatação ficará prejudicada posto que um dos reagentes pode se tornar limitante. Em condições favoráveis de pH, como na presença de substâncias alcalinas, em particular o hidróxido de cálcio, que libera íons hidroxila na sua dissociação, isso não ocorre.

A análise de Mitchell (2010) não incluiu dissolução das espécies alcalinas, e considera uma reação em filme líquido, não em solução. O trabalho de Shih *et al.* (1999) novamente é oportuno para essas situações. Segundo os autores, como as reações 1-3 podem ocorrer na superfície de água que recobre tanto Ca(OH)_2 quanto CaCO_3 , a redução na taxa com a conversão do sólido não é explicada se alguma dessas reações for a mais lenta. Somado ao fato de que a reação, neste e em outros trabalhos, mostrou-se de ordem zero em relação ao CO_2 , entende-se que tampouco a reação de carbonatação seja limitante. Os autores propõem que a dissolução de hidróxido de cálcio possa ser a etapa mais lenta, exceto no início da reação, dado que em uma amostra já umedecida, os íons Ca^{2+} e OH^- possam já estar presentes. A conclusão de que as reações de formação de ácido carbônico e carbonato não são limitantes são corroboradas por Cizer *et al.* (2012a).

Assim, pode-se considerar que a dissolução do hidróxido de cálcio é limitante para a reação global em última instância. Ao contrário das demais reações, que podem ocorrer na água que recobre as espécies reagente ou produto, a dissolução de Ca(OH)_2 só ocorre na superfície de hidróxido de cálcio que não está ocupada por partículas de CaCO_3 . Faz-se uma ressalva de que a taxa de dissolução de Ca(OH)_2 pode ser acelerada por meio do uso de aditivos ou mesmo a quantidade de água; a análise deste trabalho se refere a água em baixas quantidades.

Analisando-se o transporte do CO_2 pela rede porosa, há que se discutir a movimentação do soluto nas fases que compõem o meio: aquosa, sólida e gasosa.

Embora a presença de água seja um pré-requisito para a ocorrência da reação a baixas temperaturas, esta prejudica a taxa de difusão do CO_2 (CIZER *et al.*, 2012b). A difusão do CO_2 em água é aproximadamente 10000 vezes mais lenta do que no ar, dessa forma quase a excluindo como um mecanismo de transporte para levar o CO_2 à frente da reação (VAN BALEN, 2005). Assim, a reação de carbonatação apenas existe se houverem caminhos livres para que o CO_2 se mova na partícula, e se a água também está presente para que os reagentes se

dissolvam. Se o conteúdo de água aumentar na direção de capilaridade, então a difusão de CO_2 diminuirá com um coeficiente quase linear. Este bloqueio contra a difusão do CO_2 ocorre no conteúdo crítico de água para condensação capilar (CIZER *et al.*, 2012b).

Assim, quando o material poroso é seco até o ponto em que cessa o fluxo capilar, o sistema aquoso é contínuo o suficiente para prejudicar a difusão de dióxido de carbono. Quando o material é seco além deste ponto, o coeficiente de difusão aumenta continuamente até atingir o valor correspondente à natureza do sistema poroso de um material totalmente seco (VAN BALEN *et al.*, 1997).

Para dada umidade relativa (RH), uma fração de volume de poros com raio menor estará preenchida por água. Os poros remanescentes terão as paredes recobertas por filme de água, cuja espessura depende da umidade (HAGY-MASSY *et al.*, 1969; PAPADAKIS; VAYENAS; FARDIS, 1989).

O limite de capilaridade depende tanto das condições operacionais quanto das características do material. Para o hidróxido de cálcio em pó, a 60 °C e 70% de umidade relativa, o maior tamanho do poro para que ocorra a condensação de vapor de água foi estimado como sendo 30 Å (SHIH *et al.*, 1999). Dado que o volume de poros menores do que 30Å para o hidróxido de cálcio empregado no estudo era muito pequeno, a condensação capilar de vapor d'água não deve ser significativa para a reação (SHIH *et al.*, 1999). Para outros materiais e condições, esta questão deve ser levada em consideração em cada caso, analisando-se a quantidade de água e o tamanho dos poros do material.

A difusão da espécie através do sólido é uma questão frequentemente discutida em reações gás-sólido, devido à formação do produto sólido. À medida que a carbonatação ocorre, as partículas de produto ocupam uma parte maior da superfície do hidróxido de cálcio e ocasionam a formação de uma camada de produto mais espessa, o que aumenta a resistência da difusão das espécies reativas através dos poros dentro da camada de produto (SHIH *et al.*, 1999); seja pelo preenchimento dos poros devido ao maior volume molar da espécie, seja pela maior resistência difusiva.

Assim, não apenas pode haver uma mudança do regime cinético para o difusivo, quanto, se a resistência se tornar muito grande, pode fazer a reação cessar, o que também dependerá das condições operacionais. Este parece ser o caso para a reação com o hidróxido de cálcio a baixas temperaturas. Enquanto a

temperaturas mais elevadas, a taxa de difusão do gás pela camada de produto pode ser alta o suficiente para que esta etapa seja significativa para a taxa global, para temperaturas abaixo de 100 °C, a difusão na fase sólida torna-se desprezível, ou seja, o gás praticamente não é capaz de se difundir através da camada de produto sólido formado, de forma que a reação ocorre apenas na superfície dos poros (PACHECO, 2012).

Shih *et al.* (1999) corroboram essa conclusão, afirmando que, embora tenha se observado interrupção da carbonatação antes de 1 h de reação, é possível que a carbonatação ainda prosseguisse por meio de difusão pela camada de produto, mas a uma taxa muito lenta para ser detectada na faixa de tempo usada no estudo. Por isso, consideram a reação como controlada pela cinética, e propõem que a principal causa da redução na taxa de conversão seja o recobrimento da superfície, dado que a reação só ocorreria na superfície reativa não recoberta pelo produto.

De modo que, para condições de temperatura inferiores a 100 °C, a taxa de difusão do gás através do sólido, incluindo a camada de produto, é tão insignificante que pode ser desprezada. Assim, entende-se que a difusão no meio gasoso é fortemente predominante. Em relação à possível limitação desta etapa na taxa global, é geralmente entendido que a presença de vapor de água confere cinética controlada pela química à reação do CO₂ com CaO (PACHECO, 2012).

No entanto, Pacheco *et al.* (2013) observaram a presença de dois regimes cinéticos no estudo, um controlado pela reação, em que a reação ocorre de forma significativamente mais rápida do que a difusão, e outro pela difusão no interior da partícula. Segundo Pacheco (2013), isso era, no entanto, esperado no caso de uso de pellets (partículas com cerca de 3 mm de diâmetro) a temperaturas relativamente baixas. Tais condições significativamente reduzem a taxa global da reação que se torna mais dependente nas limitações impostas pela difusão, em comparação com outros estudos como o de Shih *et al.* (1999), que empregaram amostras de hidróxido de cálcio em pó (partículas com <100 nm).

Assim, em relação ao transporte no meio poroso em condições em que o transporte em água não influencia significativamente a difusividade efetiva, a etapa limitante também dependerá das condições operacionais e do material, notadamente o tamanho da partícula, as quais devem ser consideradas em modelos de reatores. As condições em que essa limitação ocorre ou não dependem da ordem da reação e serão discutidas na seção 2.4.

2.3.5 Estado da arte de Carbonatação Mineral

A carbonatação mineral (CM) tem sido pesquisada extensivamente desde que foi descoberta como um processo naturalmente exotérmico para sequestrar permanentemente o dióxido de carbono (WANG *et al.*, 2018). A ideia da utilização da carbonatação mineral para fixação de CO₂ foi primeiro proposta por Seifritz (1990), e o primeiro estudo de mineralização *ex situ* conduzido por Lackner *et al.* (1995) no Laboratório Nacional Los Alamos em meados dos anos 1990 (JASCHIK; JASCHIK; WARMUZINSKI, 2016; LACKNER *et al.*, 1995; SEIFRITZ, 1990).

O trabalho continuou no Laboratório Nacional de Tecnologia de Energia (NETL) dos Estados Unidos, em que se avançou no método de mineralização aquosa direta (O'CONNOR *et al.*, 2005). Entre 2005-2015, pesquisas se espalharam no mundo (ROMANOV *et al.*, 2015) e continuam crescendo (GALINA; ARCE; ÁVILA, 2019). Revisões abrangentes foram produzidas por Olajire *et al.* (2013) Sanna *et al.* (2014), Romanov *et al.* (2015), Yuen *et al.* (2016), Li *et al.* (2018), Wang *et al.* (2018), Galina *et al.* (2019), Woodall *et al.* (2019) e Campbell *et al.* (2022).

A literatura indica que a tecnologia tem se desenvolvido consideravelmente nos últimos 30 anos (WANG *et al.*, 2018), com a carbonatação *ex situ* tendo sido demonstrada em escala piloto (SANNA *et al.*, 2014) mas que o processo ainda está ganhando maturidade no nível industrial (WOODALL *et al.*, 2019). Muitos dos projetos e empreendimentos existentes estão em sua infância e ainda não removem quantidades substanciais de CO₂, e se está longe de uma indústria de larga escala e alto desempenho (CAMPBELL *et al.*, 2022). As principais lacunas apontadas são taxas lentas da reação, alto custo, consumo energético e manejo do material (CAMPBELL *et al.*, 2022; OLAJIRE, 2013; SANNA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2018).

A carbonatação *in situ* em rochas basálticas apresenta os maiores avanços e é técnica e economicamente viável, enquanto a carbonatação *ex situ* pode ser uma alternativa para menores fontes emissoras de CO₂. Em processos *ex situ* indiretos, o estágio de lixiviação de materiais brutos representa os maiores custos do processo (GALINA; ARCE; ÁVILA, 2019). Para substratos minerais, o escopo de operações de mineração requeridas e o custo energético da preparação dos materiais (resultando em uma estimativa de custo de cerca de \$54/tonCO₂ capturado) seriam problemáticos em termos da viabilidade (GERDEMANN *et al.*,

2007). Sanna *et al.* (2014) estimaram o custo em \$50 a \$300 por tonelada de CO₂ capturado, o que tornaria a aplicação inviável.

Yuen *et al.* (2016) apontam quatro principais áreas relacionadas ao design de processos de CM: pré-tratamento, purificação, carbonatação e reuso de reagentes. Aspectos apontados como chave são uso energético, economia e condições operacionais (YUEN; SHARRATT; JIE, 2016), eficiência do processo, redução do consumo energético e de utilização de produtos químicos (GALINA; ARCE; ÁVILA, 2019a), intensificação do processo e ampliação de escala (WOODALL *et al.*, 2019), e aumento nas taxas de conversão (CAMPBELL *et al.*, 2022). A integração da CM na indústria da mineração é sugerida, bem como a agregação de valor a subprodutos, para contribuir para a viabilidade de implantação (LI *et al.*, 2018).

Pesquisas tem focado em redução da energia de ativação dos substratos, melhoria da cinética, exploração de materiais alternativos para captura, como resíduos da produção de aço e ferro e rejeitos de mineração (ROMANOV *et al.*, 2015). Ferramentas de otimização e simulações são apontadas como possíveis auxiliadoras no processo (GALINA; ARCE; ÁVILA, 2019a). Muitas pesquisas usam o processo direto aquoso como ponto de partida (ROMANOV *et al.*, 2015).

Outras linhas de pesquisas recentes referem-se a: combinação de processo de carbonatação com eletrólise de salmoura (LEIE *et al.*, 2018); utilização de cascas de ovos como substrato (SALAUDEEN *et al.*, 2019); combinação da CM com processo de dessalinização de águas salobras (OH *et al.*, 2019); e desenvolvimento de processo de abrasão de minerais como ativação do substrato para carbonatação mineral (RASHID *et al.*, 2019). Diversos estudos têm empregado reatores empacotados rotativos com leito móvel, obtendo bons resultados de cinética (CHANG *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2016; PAN *et al.*, 2014a, 2015a, 2016a; PAN; LORENTE LAFUENTE; CHIANG, 2016; PEI *et al.*, 2018).

Apesar dos desafios, a literatura indica que nas próximas décadas a tecnologia pode desempenhar papel importante na redução de emissões de CO₂ e no reequilíbrio do ciclo de carbono global, por fornecer solução em longo prazo para a estocagem de carbono, pelos vastos recursos de minerais alcalinos naturais e artificiais de baixo custo, e suas reações termodinamicamente favoráveis com CO₂ (CAMPBELL *et al.*, 2022; GALINA; ARCE; ÁVILA, 2019b; ROMANOV *et al.*, 2015; SANNA *et al.*, 2014; WOODALL *et al.*, 2019).

Campbell *et al.* (2022) ressaltam que embora ainda seja uma indústria de nicho, o surgimento de projetos recentes, como os que oferecem créditos de remoção de carbono ou sequestram carbono no concreto sugerem que a indústria está se expandindo. Novas empresas estão envolvidas em projetos piloto e explorações recentes tem sido feitas por grandes organizações nos setores da agricultura, mineração e concreto.

Políticas de incentivo podem ser importantes na expansão, já que dentre as tecnologias de remoção de CO₂, as geoquímicas têm a menor fração de cobertura de políticas em relação ao seu impacto potencial, e muitos *frameworks* têm critérios não intencionais que as excluem (CAMPBELL *et al.*, 2022).

2.4 MODELAGEM DE REATORES GÁS-SÓLIDO

Sistemas de reações gás-sólido são relevantes para uma ampla gama de operações de processamento. O sólido empregado pode ser tanto um catalisador quanto um reagente. Embora haja um paralelo entre sistemas reativos catalíticos e não-catalíticos, estes apresentam maior complexidade devido à participação direta do sólido na reação global. Além disso, resistências de difusão intrapartícula frequentemente apresentam um papel significativo na taxa efetiva da reação, especialmente em aplicações de leito fixo, em que o tamanho das partículas é geralmente da ordem de milímetros. Assim, esforços têm sido feitos no sentido de modelar sistemas tão complexos e inerentemente transientes (YANG *et al.*, 2016).

Uma revisão compreensiva do processo de modelagem de reações não catalíticas gás-sólido foi feita por Ramachandran e Doraiswamy (1982). Os autores classificam os modelos matemáticos em quatro categorias: modelo de núcleo em diminuição, modelo do volume da reação, modelo do grão e modelo do poro. O modelo do núcleo em diminuição divide o sólido em duas zonas distintas: a zona de produto e a zona não-reagida. A reação ocorre apenas na interface entre elas, e assim assume uma frente de concentração bem definida dos reagentes gasosos no sólido. Este modelo é aplicável principalmente em reagentes sólidos altamente não porosos (RAMACHANDRAN; DORAISWAMY, 1982; YANG *et al.*, 2016).

Em muitos casos, a análise dessas reações gás-sólido tem sido baseada no modelo do núcleo em diminuição. Este modelo é empregado quando a porosidade do sólido não reagido é muito pequena, sendo praticamente impenetrável aos

reagentes gasosos, tal que a reação ocorre na superfície. Também é aplicável quando a cinética química é rápida e a difusão dos gases suficientemente baixa (ISHIDA; WEN, 1968).

Mas, se o sólido contém porosidade suficiente para que o reagente gasoso se difunda livremente no seu interior, o modelo do núcleo em diminuição não é mais aplicável, e outro modelo, chamado por Ishida e Wen (1968) de modelo homogêneo, é necessário. O sólido é considerado como conjunto de pequenos reagentes distribuídos uniformemente através da fase sólida, e as reações são vistas como ocorrendo homogeneamente através dela, produzindo variação gradual na concentração do reagente em todas as partes da partícula (ISHIDA; WEN, 1968).

Variações do modelo homogêneo foram propostas. No modelo do grão, assume-se que o pellet sólido é composto de pequenos grãos, que o gás se difunde através dos poros para atingi-los e que reação ocorre na superfície de cada grão conforme o modelo do núcleo em diminuição. É útil para o caso em que o pellet é formado pela compactação de partículas pequenas. Já o modelo do poro foi desenvolvido para considerar as mudanças estruturais dos poros durante a reação devido à diferença no volume molar do reagente e do produto (RAMACHANDRAN; DORAISWAMY, 1982; YANG *et al.*, 2016).

Outro modelo, recobrimento de superfície, foi proposto por Shih *et al.* (1999). O modelo assume que os precipitados formados na reação poderiam recobrir a superfície ativa das partículas reagentes, o que prejudicaria a difusão e reação do reagente dentro das partículas. A fração de superfícies ativas e não recobertas muda ao longo do tempo de reação e depende da taxa de reação. A reação atingiria um máximo de eficiência de carbonatação (SHIH *et al.*, 1999; JI *et al.*, 2018).

Wen (1968) mostrou que o modelo do núcleo em diminuição e o modelo homogêneo são, na verdade, casos especiais de um modelo geral (WEN, 1968). A definição por qual dos dois grupos de modelo utilizar depende da resistência à difusividade no meio poroso e do quanto é limitante em relação à reação. Isto pode ser avaliado empregando o conceito, usual na modelagem de reatores de leito poroso, do módulo de Thiele (Φ) (FOGLER, 2016). Dudukovic e Lamba (1978) assim definem o módulo de Thiele (DUDUKOVIC; LAMBA, 1978):

$$\Phi^2 = \frac{R_p^2 \dot{r}(C_p, C_{S0})}{D_{eff} C_p} = \left(\frac{\text{máxima taxa cinética}}{\text{máxima taxa de difusão}} \right) \quad (2)$$

Que pode ser expresso, de forma genérica, como (KACZMARSKI; SZUKIEWICZ, 2021):

$$\Phi^2 = \frac{R_p^2 \dot{r}}{D_{eff}} (C_p)^{n-1} \quad (3)$$

Em que R_p é o raio da partícula, $\dot{r}$ a taxa da reação, C_p a concentração do componente na partícula, n a ordem da reação em relação à espécie gasosa e D_{eff} a difusividade efetiva.

Dessa forma, quando o módulo de Thiele é elevado, a difusão interna usualmente limita a taxa global da reação; quando é pequeno, a reação de superfície é geralmente limitante (FOGLER, 2016). De acordo com Ramachandran e Dorasiwamy (1982), se o módulo de Thiele é maior do que 10, o modelo do núcleo em diminuição pode ser empregado, enquanto se é menor do que 0,1, gradientes de difusão podem ser ignorados na formulação do modelo.

Nos casos intermediários, é empregado modelo do tipo homogêneo, mas é necessário considerar no modelo os efeitos da resistência à difusão no interior da partícula e de transferência de massa em geral. Para tanto, Wen (WEN, 1968) propôs que o conceito do fator de efetividade (η) desenvolvido para sistemas catalíticos fosse estendido para representar os efeitos difusionais em sistemas não catalíticos.

Ao contrário do fator de efetividade usado em reações catalíticas, que se baseia na concentração do gás e temperatura na superfície do catalisador, o fator de efetividade para a reação sólido-fluido se baseia na concentração e temperatura do fluido no seio do fluido. Nesse caso, ele é assim definido (WEN, 1968):

$$\eta = \frac{\text{Taxa real da reação}}{\text{Taxa da reação obtida à concentração e temperatura do seio do fluido}}$$

Em outras palavras, o fator de efetividade representa uma razão comparativa entre a taxa de reação obtida na prática, considerando os efeitos de resistência ao transporte, e a taxa que seria obtida caso não houvesse tais resistências. Assim, ele permite desacoplar as equações de balanço da partícula e do leito (DO; GREENFIELD, 1983) e trabalhar apenas com as equações para o leito, em que o fator de efetividade representa a resistência global ao transporte.

Uma vez que reações heterogêneas não catalíticas são inerentemente transientes, dado que a composição da partícula muda à medida em que a reação progride, o fator de efetividade para uma reação não catalítica é uma função não só do módulo de Thiele como também do tempo, ao contrário do caso dos sistemas catalíticos (YANG *et al.*, 2016; RAMACHANDRAN; DORAISWAMY, 1982).

Um fator de efetividade pode ser definido com relação às condições iniciais:

$$\eta_t = \frac{\text{Taxa média de reação em uma partícula a um tempo } t}{\text{Taxa da reação para um pellet novo nas condições do seio do fluido}}$$

Expresso matematicamente (WEN, 1968; DO; GREENFIELD, 1983):

$$\eta_t = \frac{\int k C_s^m C_p^n dV}{\int k C_{s0}^m C_g^n dV} \quad (4)$$

Em que k é a constante cinética da reação, C_s a concentração do reagente sólido, m a ordem da reação em relação ao sólido, C_g a concentração do reagente gasoso no seio do fluido, C_p a concentração do reagente gasoso no pellet, n a ordem da reação em relação ao reagente gasoso, e dV o volume diferencial do meio poroso.

Assim, o fator de efetividade combina a descrição dos efeitos do consumo do reagente, difusão no poro e resistência à transferência de massa. A natureza transiente da reação gás-sólido não catalítica aumenta as dificuldades da derivação da fórmula do fator de efetividade, de modo que a solução exata do fator de efetividade não é disponível à exceção de alguns casos simples. No entanto, aproximações são frequentemente aceitáveis para trabalhos práticos de engenharia (YANG *et al.*, 2016).

Ishida e Wen (1968) propuseram uma solução analítica para a reação de primeira ordem em relação ao gás, e Dudukovic e Lamba (1978) apresentam soluções analíticas para uma partícula sujeita a reação não catalítica de zero ordem em relação a uma espécie gasosa, para os casos em que há e em que não há zona morta, considerando estado semiestacionário na partícula.

2.4.1 Reações de ordem zero

Reações não catalíticas em superfície sólida são geralmente precedidas pela adsorção na superfície. No caso de reações não catalíticas fluido-sólido, as etapas de adsorção e reação têm sido geralmente agrupadas em uma única dependência de primeira ordem em relação apenas ao gás, ou tanto ao gás quanto ao sólido. Em casos de adsorção muito forte, uma ordem de reação zero com respeito ao reagente fluido pode ser usada (DUDUKOVIC; LAMBA, 1978).

Em alguns casos, como em reações de oxidação que seguem mecanismo do tipo radical livre, a ordem de reação com respeito à fase gasosa é realmente zero. Às vezes, porém, uma reação catalítica descrita como de ordem-zero trata-se de aproximação, e a cinética verdadeira pode corresponder a um modelo de Langmuir-Hinshelwood com elevado valor da constante de equilíbrio (CHAUDHARI; RAMACHANDRAN, 1980; RAMACHANDRAN; DORAISWAMY, 1982):

$$\Omega = \frac{k_1 A}{1 + K_A A} \quad (5)$$

Em que Ω é a taxa de reação por unidade de massa do catalisador (mol/g.s), k_1 a taxa de reação de primeira ordem (cm³/g.s), A a concentração local do reagente gasoso dentro do catalisador (mol/cm³), e K_A a constante de adsorção de equilíbrio da espécie A (cm³/mol). Quando o equilíbrio de adsorção é alto ($K_A A \gg 1$), a cinética acima pode ser aproximada pela cinética de ordem-zero: $\Omega = \frac{k_1}{K_A} = k_0$, em que k_0 é a constante de reação de ordem-zero em mol/g.s. Nesse caso, é mais conveniente estudar a influência de transferência de massa empregando aproximação de ordem-zero, ao invés de usar o modelo cinético mais complexo da Equação (5).

Assim, uma reação de zero ordem pode ser explicada, do ponto de vista do mecanismo da adsorção, como uma forte adsorção do reagente fluido na superfície de reação sob altas concentrações. A concentrações mais baixas, quando a superfície reagente não está mais completamente recoberta pelo reagente fluido, a ordem da reação aumenta (WEN, 1968).

Reações de ordem zero possuem característica única devido a que a taxa da reação é independente da concentração e de taxas de transferência de massa, desde que satisfeita a condição de que a concentração da espécie reativa seja uma quantidade não nula em todo lugar dentro da partícula. Qualquer violação desta condição resultará em decréscimo na taxa de reação, pois se a taxa de difusão for mais lenta do que a taxa da reação química, a reação simplesmente morre, criando uma “zona morta” no interior da partícula (CHAUDHARI; RAMACHANDRAN, 1980).

Chaudari e Ramachandran (1980) demonstraram que há uma concentração crítica na fase gasosa abaixo da qual a taxa se torna uma função da concentração do reagente, devido a esta chegar a zero em algum ponto dentro da partícula. A faixa de parâmetros que leva a conversão completa para uma reação de ordem zero é obtida, para o modelo de partícula homogênea, por Wen (1968):

$$\Phi < \sqrt{\frac{6}{\left(1 + \frac{1}{Bi_m}\right)}} \quad (6)$$

Em que Φ é o módulo de Thiele, e Bi_m o número de Biot para transferência de massa, definido como a razão de transferência de massa convectiva para uma taxa difusiva. Essa condição considera também limitações de transporte externo, já que o módulo de Thiele é definido para reações não catalíticas em função da concentração no seio do fluido (WEN, 1968). Para reação de ordem zero em partícula esférica, o módulo de Thiele é dado por (FOGLER, 2016):

$$\phi_{s0} = R \sqrt{\frac{k_0'' S_a \rho_c}{D_{eff} C_g}} = R \sqrt{\frac{k_0}{D_{eff} C_g}} \quad (7)$$

Em que k_0'' é a taxa de reação (m/s), k_0 é a taxa de reação (s^{-1}), R é o raio da partícula, S_a a área superficial da partícula, ρ_c a massa específica da partícula, D_{eff} o coeficiente de difusividade efetivo, e C_g a concentração do soluto no seio do gás. As taxas de reação são assim relacionadas (FOGLER, 2016):

$$k_0 = \rho_c k_0' = \rho_c S_a k_0'' \quad (8)$$

2.4.2 Modelo de Recobrimento de Superfície

O modelo de recobrimento de superfície (*surface coverage model*) foi desenvolvido por Shih *et al.* (1999) para descrever a cinética da carbonatação de hidróxido de cálcio a baixas temperaturas em um reator diferencial, e tem sido empregado para descrever a carbonatação do CO_2 com diferentes materiais, como resíduos alcalinos (CHANG *et al.*, 2013; JI *et al.*, 2018; PAN *et al.*, 2014b).

O modelo descreve a carbonatação do $Ca(OH)_2$ por uma equação assintótica obtida assumindo controle da reação química e considerando o recobrimento da superfície pelo produto da reação. Os autores concluíram que tanto a taxa da reação quanto a conversão final do $Ca(OH)_2$ foram afetadas significativamente pela umidade relativa, foram apenas ligeiramente dependentes da temperatura, e possuem relação de ordem zero com relação à concentração da fase gasosa de CO_2 (SHIH *et al.*, 1999).

A área superficial específica do material é um importante parâmetro do modelo, conforme corroborado por Van Balen (2005) para o óxido de cálcio, em que as taxas de captura máxima total e média apresentaram melhor correlação com a superfície específica do material do que com o tamanho médio das partículas.

As considerações básicas do modelo são: (1) a reação ocorre na superfície do sólido, e o produto é nela precipitado; (2) a reação apenas ocorre na superfície reativa não recoberta por produto; (3) a taxa da reação pode influenciar a fração de sítios de superfície ativos remanescentes; e (4) a conversão máxima é atingida no estado estacionário (CHEN; PEI; CHIANG, 2020).

Assim, a taxa de reação de sólido por unidade de área superficial total, r_s , pode ser expressa como (SHIH *et al.*, 1999):

$$r_s = k_s \phi \quad (9)$$

Em que k_s (mol/min m²) é uma função da temperatura, da concentração das espécies reativas, e da umidade relativa; ϕ é a fração de superfície não recoberta por produto. Para reagente sólido composto por poros de formato achatado ou por grãos, ou se a conversão do sólido é baixa, a taxa de conversão do sólido é dada pela expressão assintótica:

$$\frac{dX}{dt} = S_g M k_s \phi \quad (10)$$

Em que S_g é a área superficial específica inicial do sólido (m²/g), e M a sua massa molar (g/mol). A maneira como ϕ muda com o tempo da reação depende da taxa da reação e da maneira pela qual o produto se deposita na superfície; assim, pode ser descrita por (SHIH *et al.*, 1999):

$$-\frac{d\phi}{dt} = k_p r_s \phi^{n-1} = k_p k_s \phi^n \quad (11)$$

Em que ϕ^{n-1} é uma função representando a maneira de deposição do produto e k_p (m²/mol) é uma constante proporcional dependendo da temperatura, concentrações das espécies reagents e umidade relativa. Para n=1, a Equação 11 pode ser integrada para obter ϕ como uma função do tempo:

$$\phi = \exp(-k_1 k_2 t) \quad (12)$$

Em que:

$$k_1 = k_s S_g M [\text{min}^{-1}] \quad (13)$$

$$k_2 = \frac{k_p}{S_g M} [-] \quad (14)$$

Na Equação 14, k_2 é o inverso da conversão máxima obtida com as condições operacionais empregadas. Quando se substitui a expressão para a

variação de ϕ na Equação (10), a taxa de conversão pode ser expressa como uma função da conversão:

$$\frac{dX}{dt} = k_1(1 - k_2X) \quad (15)$$

Integrando-se a expressão se obtém a relação entre conversão e tempo:

$$X(t) = \frac{[1 - \exp(-k_1k_2t)]}{k_2} \quad (16)$$

Valores para as constantes k_1 e k_2 podem ser encontrados pelas expressões:

$$k_1 = 1.11S_g(-\ln(RH))^{-0.96} \exp\left(-\frac{17400}{RT}\right) [min^{-1}] \quad (17)$$

$$k_2 = 5.31S_g^{-1} \exp\left(\frac{0.603}{RH}\right) \exp\left(\frac{2900}{RT}\right) \quad (18)$$

Em que RH é a umidade relativa, R a constante universal dos gases (J/mol K) e T (K) a temperatura.

Dados preditos pelo modelo foram comparados com modelos e dados experimentais da literatura para a carbonatação acelerada do hidróxido de cálcio em ambientes úmidos. A comparação está apresentada no Apêndice 2. De modo geral, percebe-se que o modelo de Shih *et al.* abrange a faixa de conversão encontrada na literatura, e o comportamento cinético descrito pelo modelo está em concordância com outros estudos feitos em condições semelhantes. O uso deste modelo para o hidróxido de cálcio, assim, apresenta embasamento na literatura.

O modelo de recobrimento de superfície também tem sido utilizado para avaliar a cinética da carbonatação para resíduos sólidos alcalinos (CHANG *et al.*, 2011, 2013; JI *et al.*, 2018; PAN *et al.*, 2014a). Ji *et al.* (2018) estudaram carbonatação utilizando cinzas volantes pela via úmida e compararam o ajuste dos dados experimentais a diversos modelos cinéticos comuns em reações sólido-líquido, e nenhum apresentou $R^2 > 90\%$. Assim, os autores propuseram a aplicação

do modelo de recobrimento de superfície, obtendo correlação acima de 98%. O mecanismo de reação proposto pelos autores também está em conformidade com o modelo de recobrimento de superfície, e foi confirmado por mudanças morfológicas observadas nas cinzas (JI *et al.* 2018). Entende-se que também há na literatura embasamento para uso do modelo para outros materiais, como resíduos alcalinos.

No Apêndice 2, é apresentada uma revisão dos parâmetros cinéticos de estudos empregando o modelo do recobrimento de superfície para diferentes resíduos ou materiais alcalinos. Dentre os dados coletados, foram selecionados alguns representando cinética mais lenta, mais rápida e intermediárias (baseando-se no parâmetro k_1), de modo a estabelecer uma faixa esperada de parâmetros cinético para explorar envelopes de configurações do dispositivo de carbonatação mineral. Os parâmetros selecionados estão apresentados na seção de metodologia.

2.4.3 Estado da arte de modelagem de captura de carbono

Estudos têm aplicado modelagem e simulação a sistemas de captura de carbono, analisando fenômenos como cinética, termodinâmica e dinâmica de fluidos.

Ben-Mansour *et al.* (2016) realizaram simulação multicomponente para adsorção de misturas CO_2/N_2 e CO_2/H_2 em carvão ativado e reator de leito fixo. Nouri *et al.* (2018) simularam em CFD (*Computational Fluid Dynamics*) reator de leito fluidizado para captura de CO_2 .

Quanto à reação de carbonatação pela via aquosa, Kim *et al.* (2018) realizaram modelagem CFD de reação com uma solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na *et al.* (2019) desenvolveram um modelo matemático rigoroso para a cinética do processo e determinaram parâmetros por meio de análise Bayesiana de dados experimentais. Chine *et al.* (2018) desenvolveram modelagem multifísica da carbonatação em concreto utilizando COMSOL Multiphysics®. Agrawal *et al.* (AGRAWAL *et al.*, 2017) propôs um modelo para o transporte reativo em rochas carbonáceas na escala de um único poro utilizando o *software* COMSOL Multiphysics®.

A revisão aponta tendência recente de pesquisas que empregam simulação multifísica para o estudo de sistemas de captura de carbono e em especial de carbonatação mineral, com objetivos inclusive de possibilitar a ampliação de escala. Entretanto, nota-se que tais estudos ainda são escassos, em especial para reatores de leito fixo, indicando a necessidade de avanço em pesquisas nesse sentido.

2.5 DESIGN COM TEORIA DOS CONSTRUCTAIS

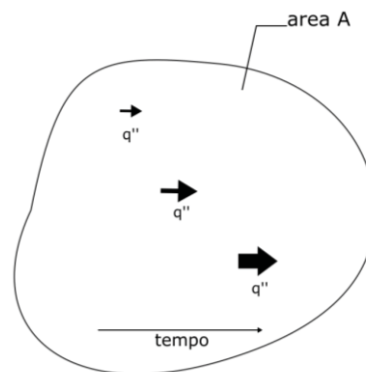
O método de design com Teoria dos Constructais é descrito por Bejan e Lorente (2008) e baseia-se em um princípio de emergência e evolução temporal de configuração de fluxo (geometria e design) na direção de maior acesso global de fluxos em sistemas que são livres para transformações.

Na teoria dos Constructais, um sistema de fluxo possui um tamanho finito (não é infinitesimal) e compreende o movimento de alguma entidade em relação a outra (ambiente). O sistema é descrito pelo *que* é movido no fluxo (fluido, calor, massa), por *quanto* é movido (vazão mássica, fluxo de calor etc.), e por *onde* a corrente está localizada no ambiente. A Teoria Constructal está focada na questão do *onde*, posto que um sistema de fluxo possui design (configuração, desenho) (BEJAN; LORENTE, 2008).

A emergência e direção no tempo da evolução da configuração de fluxo é entendida como um fenômeno físico descrito pela Lei Constructal (BEJAN; LORENTE, 2010) como enunciada por Bejan (1997): “Para que um sistema de fluxo de tamanho finito persista no tempo (viva), sua configuração necessita modificar-se ao longo do tempo de modo que promova acesso cada vez mais fácil às correntes que o percorrem (fluido, energia, espécies, etc)”.

A ideia enunciada na Lei Constructal está ilustrada esquematicamente na Figura 12, que mostra a evolução progressiva da quantidade de fluxo q'' de uma determinada corrente com o tempo em uma região de área finita (A) diante de um ambiente com potencial fixo.

FIGURA 12 - Evolução da magnitude de um fluxo q'' que percorre uma área finita.



Fonte: A autora (2022)

De acordo com a Lei Constructal, um sistema vivo possui duas características universais: ele flui (ou seja, não se encontra em equilíbrio termodinâmico) e se modifica livremente na direção de configurações que permitem que suas correntes fluam de forma mais fácil com o passar do tempo (ROCHA; LORENTE; BEJAN, 2017).

A Lei Constructal foi formulada em 1996 e proposta de modo a expandir a termodinâmica em uma maneira fundamental. Primeiramente, propôs-se o reconhecimento de que existe um fenômeno universal não explicado pela Primeira e Segunda Leis das Termodinâmica. Este fenômeno é a *geração de configuração*, ou a geração de design na natureza: todos os sistemas termodinâmicos vivos na natureza são sistemas de fluxo (sistemas que não estão em equilíbrio), e todos possuem configuração; caso não possuam, *com o tempo* eles irão adquiri-la. A emergência de configuração é considerada um fenômeno universal, presente em todos os tipos de sistemas: biológicos, geofísicos, e de engenharia. (BEJAN; LORENTE, 2010).

Em segundo lugar, declarou-se que este fenômeno universal deveria ser explicado pela Lei Constructal, que explica a tendência natural de evolução ao longo do tempo: partindo das configurações de fluxo atuais, na direção de configurações que apresentem mais fácil acesso ao fluxo das correntes chave (BEJAN; LORENTE, 2010). Essa ideia de evolução está implícita no termo “Constructal”, que é um neologismo criado por Bejan (1997) a partir do verbo latim *construere*, que significa construir (BEJAN, 2020).

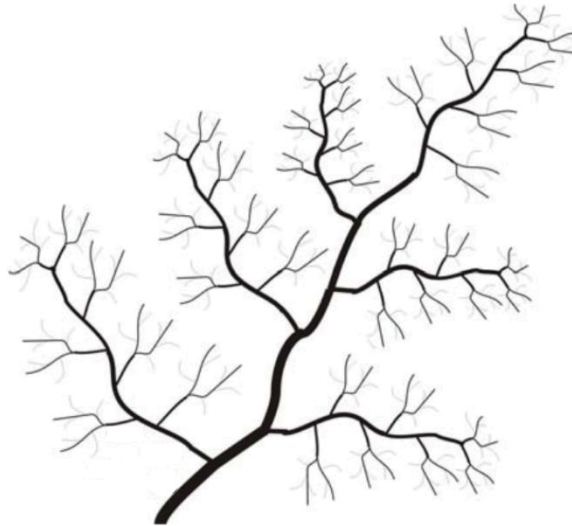
Isto é, de acordo com Bejan (2015), a Lei Constructal explica a emergência e direção de evolução, no tempo, do fenômeno de design na natureza, o qual surge de modo a facilitar o acesso a tudo o que flui, evolui, se dissemina ou é coletado, como bacias hidrográficas, correntes atmosféricas, vida animal e migração e tecnologia.

O conceito de design ou configuração é entendido como um plano, esquema, ou um projeto com propósito e uma intenção (objetivo) para um resultado esperado. *Design* é o arranjo de partes, detalhes, formas, e cor, de modo a produzir um todo completo que possui propósito e bom desempenho (BEJAN, 2020).

É preciso pelo menos dois tipos de fluxo para que se tenha configuração. Em uma bacia hidrográfica, tem-se o fluxo da difusão de água no solo e o fluxo nos canais (riachos e rios). Imaginando o território como uma área em branco e os canais como traços pretos nessa área, gerar essa configuração ou “desenho”

consiste em distribuir linhas pretas no espaço em branco, como ilustrado na Figura 13 (REIS, 2009).

FIGURA 13 - Configuração de uma bacia hidrográfica.



Fonte: Reis (2009)

Segundo a teoria constructal, a configuração é o “desenho” de como e onde os *canais* são distribuídos na área ou volume disponível do sistema. Com o tempo, a imperfeição é reduzida ao se distribuir canais a elementos de área de modo que o sistema como um todo flua de forma mais fácil. Esta tendência natural de fluir com melhores e melhores configurações é a tendência de distribuição ótima de imperfeições, que é a essência da Lei Constructal (BEJAN; LORENTE, 2008).

Conforme a característica de universalidade do fenômeno de emergência de configuração, a existência desses dois tipos de regime pode ser verificada para diversos sistemas de fluxo. No Quadro 2, estão apresentados exemplos de como ocorre o balanço de fluxos com altas resistências (as áreas brancas do “desenho”) com fluxos com baixas resistências (os traços pretos do “desenho”) em uma diversidade de sistemas de fluxo.

Assim, a Lei Constructal explica por que, apesar de pulmões serem considerados sistemas animados (biológicos) e bacias hidrográficas serem considerados sistemas inanimados (geofísicos, não biológicos), ambos apresentam a mesma estrutura de fluxo, o dendrito. Ou, ainda, porque tanto as tubulações empregadas pelo homem quanto as veias do sistema circulatório apresentam seções circulares. Segundo Bejan e Lorente (2010), a evolução da configuração

desses sistemas seguiu o mesmo princípio unificador de design, descrito pela Lei Constructal (BEJAN; LORENTE, 2010).

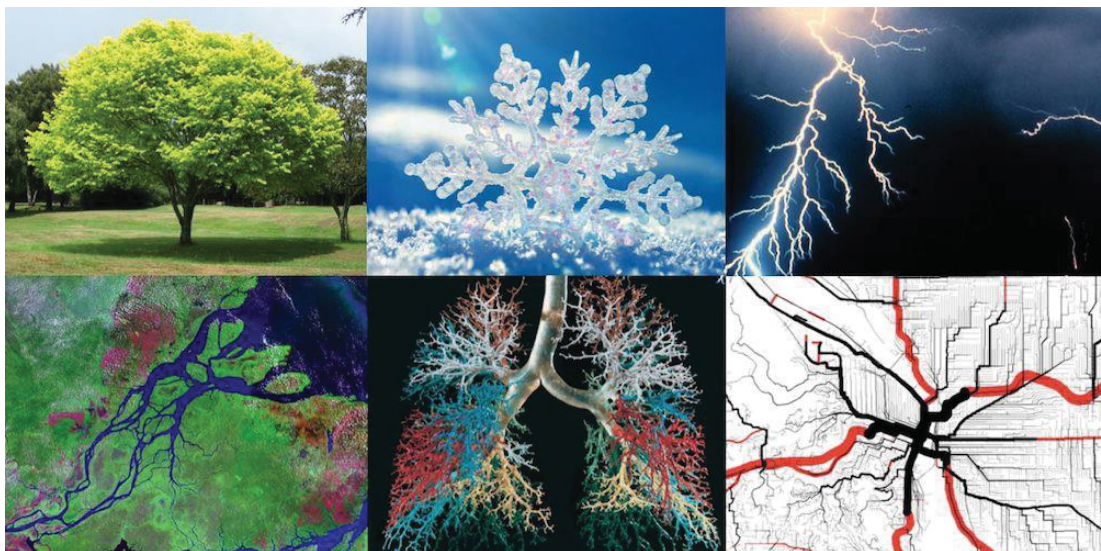
QUADRO 2 - Balanços de fluxos de altas e baixas resistências em diversos sistemas de fluxo.

Aplicação	O que flui	Como	
		Interstícios (alta resistência a menores escalas)	Canais (baixa resistências a maiores escalas)
Componentes eletrônicos	Calor	Substrato de baixa condutividade	Inserções de altas condutividades (agulhas)
Bacias hidrográficas	Água	Substrato de baixa difusividade	Riachos e rios
Pulmões	Ar	Difusão em alvéolos, tecidos	Canais bronquiais
Sistema circulatório	Sangue	Difusão em capilares, tecidos	Veias, capilares, artérias
Fluxo turbulento	Momento	Laminar, difusão viscosa	Correntes de fluxo, turbilhões
Tráfego urbano	Pessoas	Caminhada na estrutura urbana	Tráfego veicular
Economia	Bens	Entrega e coleta em mãos	Frete, trens, caminhões, ar, navios

Fonte: Rocha *et al.* (2017)

A similaridade das configurações de sistemas de fluxo tão diferentes como uma árvore, um floco de neve, descargas elétricas em uma tempestade, bacias hidrográficas, sistema respiratório humano e um sistema viário de uma cidade, está ilustrada na Figura 14.

FIGURA 14 - Similaridades na configuração entre sistemas de diferentes características.



Fonte: Bejan e Lorente (2010)

Conforme Bejan e Lorente (2010), os sistemas de fluxo produzidos pelo homem, ou seja, as tecnologias, evoluem da mesma forma e são preditos com base neste mesmo princípio. Assim, o fenômeno da configuração *unifica* o animado com o

inanimado, o natural e o artificial (BEJAN; LORENTE, 2010).

A Teoria dos constructais, conforme Rocha, Lorente e Bejan (ROCHA; LORENTE; BEJAN, 2017), é o uso da Lei Constructal com o propósito de prever como um fenômeno particular irá evoluir, enquanto o Design Constructal é a abordagem que incorpora os aspectos essenciais de evolução de design de sistemas em aplicações em engenharia. No Quadro 3, estão apresentados os conceitos e princípios da termodinâmica clássica e da Teoria Constructal.

QUADRO 3 - Conceitos e princípios da Termodinâmica clássica e da Teoria Constructal.

Termodinâmica	Teoria Constructal
Estado	Arquitetura do fluxo (geometria, configuração, estrutura)
Processo, remoção de restrições internas	Modificação, mudança na configuração de fluxo
Propriedades (U , S , Vol ,...)	Objetivo global e restrições globais (R , L , V ...)
Estado de equilíbrio	Arquitetura de fluxo de equilíbrio
Relação fundamental, $U(S, Vol)$	Relação fundamental, $R(L, V$...)
Remoção de restrições	Maior liberdade para modificações
Princípio de mínima Energia:	Princípio constructal:
U mínima a S e Vol constantes	R mínimo a L e V constantes
Vol mínimo a F e T constantes	V mínimo a R e L constantes
S máxima a U e Vol constantes	L máximo a V e R constantes

Fonte: Bejan e Lorente (2004)

Em que U é a energia interna, S a entropia, Vol o volume do sistema termodinâmico, R a resistência global ao fluxo, L o tamanho do sistema e V o volume de todos os dutos do sistema.

Segundo Bejan (2008), o balanço e a coexistência das imperfeições compõem o design, cujo foco é exatamente o mesmo para todos os sistemas: maximizar os acessos e minimizar as imperfeições. A título de exemplificação, este fenômeno explica a questão, citada anteriormente, do formato circular das seções tubulares em canais encontrados em diversos sistemas de fluxo. A emergência desta configuração na natureza e na engenharia pode ser deduzida a partir da Teoria Constructal, como descrito a seguir.

Para um duto reto, com área de seção fixa, e perímetro da seção p (variável), então a queda de pressão ΔP por unidade de comprimento ΔL é $\Delta P/\Delta L = (2f/D_h)\rho V^2$, o diâmetro hidráulico é $D_h = 4A/p$, sendo V a velocidade média do fluido ($\dot{m}/\rho A$, fixa), e f é o fator de fricção. Se o regime de fluxo é laminar e plenamente desenvolvido, então $f = Po/Re$, em que $Re = D_h V/\nu$ e Po é um fator (constante de Poiseuille) que depende apenas no formato da seção transversal.

Assim, a resistência ao fluxo é (BEJAN; LORENTE, 2006):

$$\frac{\Delta P / \Delta L}{\dot{m}} = \frac{v}{8A^2} \left(P_o \frac{p^2}{A} \right) \quad (19)$$

Em que o termo entre parênteses depende apenas no formato da seção transversal, e governa a direção de evolução da configuração. Na Tabela 1, estão os valores para este termo ($P_o p^2/A$) para algumas seções transversais poligonais, evidenciando que o formato circular da seção minimiza a queda de pressão por unidade de comprimento para uma vazão fixa (BEJAN; LORENTE, 2006).

TABELA 1 – Cálculo do termo para diferentes seções

Polígono	n	P_o	$p/(A^{1/2})$	$p^2 P_o / A$
Triângulo	3	13,33	4,559	277,1
Retângulo	4	14,23	4	227,6
Hexágono	6	15,054	3,722	208,6
Octógono	8	15,412	3,641	204,3
Círculo	∞	16	$2\pi^{1/2}$	201,1

Fonte: Bejan e Lorente (2006)

Os autores Bejan e Lorente (2006) ressaltam que, apesar de o formato circular ser o de melhor resultado, os formatos quase circulares apresentam desempenhos quase tão bons: a mudança no termo $p^2 P_o / A$ passando-se do retângulo e do hexágono para o círculo, respectivamente, é de apenas 9,1% e 3,7%, respectivamente. Por outro lado, estes outros formatos possuem a grande vantagem de permitirem o empacotamento de dutos em paralelo de modo a preencher um volume. Isso ressalta que não se pode analisar um elemento de fluxo de forma isolada, devendo-se considerar o desempenho do sistema de fluxo como um todo.

A aplicação da Teoria Constructal permitiu a constatação de algumas características comuns aos sistemas de fluxo, consequências da Lei Constructal, como (BEJAN, 2020): distribuição de imperfeições, economias de escala, hierarquia, rendimentos decrescentes.

Uma arquitetura ótima é a declaração visível (física) feita pela equipartição ou equilíbrio entre geometrias que competem entre si. Este equilíbrio é a distribuição ótima de imperfeições, entendidas como resistências ao fluxo. Ou seja, por meio da emergência de configuração, as imperfeições são distribuídas pelo espaço

disponível tal que seu efeito global no sistema de fluxo é mínimo (BEJAN; LORENTE, 2008).

O conceito de economias de escala resume-se na observação de que é mais fácil e eficiente mover uma unidade de algo junto com outras unidades do que movê-la separadamente. Os sistemas de fluxo (com potência, movimento e liberdade para se modificar) tendem a se unir e se organizar justamente por isso (BEJAN, 2020).

Em cada um dos sistemas, a organização resultante tem como característica outro conceito mencionado: hierarquia dos elementos de fluxo, a qual tende a seguir a regra geral resumida na frase “*few large and many small*”, ou seja, observam-se alguns poucos canais maiores e muitos canais de tamanho menor (BEJAN, 2020).

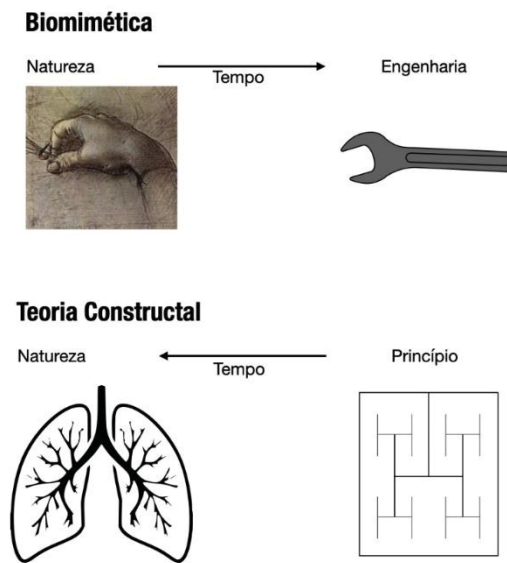
O fenômeno de rendimentos decrescentes explica por que, apesar da tendência de evolução contínua e universal descrita pela Lei Constructal, muitos sistemas parecem estar estáticos, em termos de modificações ao longo do tempo. Rendimentos decrescentes são observáveis em arquiteturas de fluxo com livre evolução que se tornaram “maduras”. No estágio maduro do design evolutivo, as mudanças que continuam a ocorrer apresentam efeitos marginais ou imperceptíveis na aparência e desempenho da arquitetura de fluxo como um todo (BEJAN, 2020).

Este fenômeno pode ser constatado, a título de exemplificação, na questão já descrita acerca da resistência ao fluxo em um duto devido ao formato de sua seção transversal: a mudança ao se aumentar n de 3 para 6 é mais significativa do que quando se aumenta n de 6 para um número infinito de pontos (círculo).

Aqui se deve distinguir o método constructal de métodos de design *inspirados* na natureza, como a biomimética. De acordo com Bejan (2008), o pensamento Constructal vai na direção contrária da seta do tempo do empirismo, conforme ilustrado na Figura 15. Ou seja, no método constructal, primeiramente a Lei Constructal é invocada, e a partir dela, a configuração é deduzida teoricamente. Posteriormente é que a configuração teórica obtida é comparada com a dos fenômenos naturais e a concordância entre as duas geometrias valida a Lei Constructal (BEJAN, 2000).

Também é necessário fazer uma ressalva em relação ao conceito de otimização, tal como é comumente entendido na ciência e engenharia. Segundo Bejan (2015), a Lei Constructal explica todos os fenômenos que têm sido descritos individualmente com formulações de um design final “ótimo”.

FIGURA 15 - Direção da Teoria Constructal no tempo.



Fonte: Adaptado de Bejan e Lorente (2010)

Entretanto, ressalta que a Lei Constructal não é um princípio de otimização, segundo o qual se atingiria um design final (estático), mas sim indicação da direção da evolução no tempo, em uma visão unificada da evolução do design na natureza que ressalta justamente a constante evolução e modificação dos designs, fato que por si contraria a ideia de um design final ou estático (BEJAN, 2015).

Esta diferenciação fica evidente na formulação falseável da Lei Constructal proposta por Errera (2018) em duas hipóteses:

H1: *É impossível que o design de um sistema de fluxo vivo de tamanho finito, com liberdade para sofrer transformações, permaneça imutável ao longo do tempo quando correntes são impostas a ele.*

H2: *É impossível que um sistema de fluxo vivo de tamanho finito persista no tempo quando as mudanças de configuração que ocorrem progressivamente impedem o acesso às correntes de fluxo impostas a ele.*

A formulação de Errera (2018) pode ser alternativamente apresentada como:

H3: *É impossível a um sistema de fluxo vivo de tamanho finito persistir no tempo se ele permanece imutável.*

Em outras palavras, a Lei Constructal prevê que, para persistir no tempo, um sistema de fluxo precisa evoluir no tempo; *mudar*.

O design constructal não é, portanto, um método de otimização matemática. Porém, quando um sistema tem diversos graus de liberdade, o design constructal

pode ser usado em associação com métodos de otimização como busca exaustiva e algoritmos genéticos. Esta abordagem permite estudar sistemas complexos, ou seja, com muitos de graus de liberdade (ROCHA; LORENTE; BEJAN, 2017).

Há ainda que se considerar que, conforme lembra Bejan (2018), o significado da palavra “otimização” tem sido distorcido. Otimizar, diz Bejan (2008), não é igual a tomar a derivada de uma função e igualá-la a zero, o que é verdade a análise matemática de encontrar o extremo (o máximo ou mínimo de uma função que satisfaz certas condições de continuidade). Otimizar trata-se de realizar alterações e escolher entre alternativas que assim emergem: otimizar, de *optar*, que significa fazer uma *escolha*. Para ser capaz de escolher, é preciso que haja *liberdade* para mudar a configuração existente e então escolher dentre as configurações alternativas que emergem após a mudança.

Da mesma forma, a palavra “ótimo” é geralmente entendida como o “melhor”, quando na verdade o ótimo é apenas a melhor escolha dentre aquelas que se tornam disponíveis após uma mudança. O ótimo, segundo Bejan (2018), tem vida curta: precioso hoje, irrelevante amanhã.

Quando se entende o processo de otimização como a busca por um design *ótimo* entendido enquanto último, final, definitivo para uma dada situação, nota-se que ele de fato vai na contramão do Design Constructal, que busca não um design definitivo, mas a tendência evolutiva de configurações, pressupondo que mudanças serão necessárias com o tempo e indicando o sentido no qual essas mudanças devem ocorrer para reduzir (nunca eliminar) as irreversibilidades e para que o sistema persista no tempo.

Enquanto o método de otimização matemática fornece apenas *um* design, que deve ser aplicado “tal qual” obtido, o método Constructal permite explorar as possibilidades e paisagens de configurações. As diretrizes de configurações obtidas são flexíveis em sua aplicação, permitindo que se trabalhe com mais ou menos imperfeições dependendo das restrições encontradas na situação real. De acordo com Rivera-Alvarez e Bejan (2003):

Outra tendência esperada é a de aumento de robustez à medida em que a complexidade da estrutura de fluxo aumenta: estruturas complexas tendem a exibir desempenhos próximos ao ótimo mesmo quando elas não correspondem em todos os detalhes, à geometria do design último (ótimo) (RIVERA-ALVAREZ, BEJAN, 2003).

Dessa forma, é possível alcançar estruturas robustas que fornecem um desempenho *tão ótimo possível* quanto as restrições permitirem.

2.5.1 Método do Design Constructal

O desenvolvimento do design por meio do método constructal consiste nas seguintes etapas (ROCHA; LORENTE; BEJAN, 2017):

- 1) Identificação clara do que constitui o “sistema” ou seja, a região no espaço, ou a quantidade de massa que está sujeita à análise;
- 2) Identificação dos fluxos que o percorrem e das restrições a que estão sujeitos, e verificação de que o sistema possui liberdade para transformações;
- 3) Modificação de um aspecto do sistema, inferindo ao sistema de um grau de liberdade, seguido da análise sobre como esta mudança aumenta o acesso ao fluxo das correntes do sistema por meio da definição de um indicador de desempenho e sua formulação matemática, e incorporação da variante com a qual o sistema tenha melhor desempenho;
- 4) Modificação de um segundo aspecto ou grau de liberdade, com incorporação de outra variante para ele, e refinamento da característica da etapa 3 em conjunto com esta;
- 5) Repetição das etapas 3 e 4 até ponto considerado viável pelo pesquisador.

A descrição das etapas do método Constructal evidencia um requisito fundamental para sua aplicabilidade: que o sistema disponha de liberdade para transformações, mensurada por meio do número de “graus de liberdade” do sistema, os quais, segundo Bejan (BEJAN, 2020), são as características palpáveis de um sistema que podem ser variadas livremente e *independentemente* das outras.

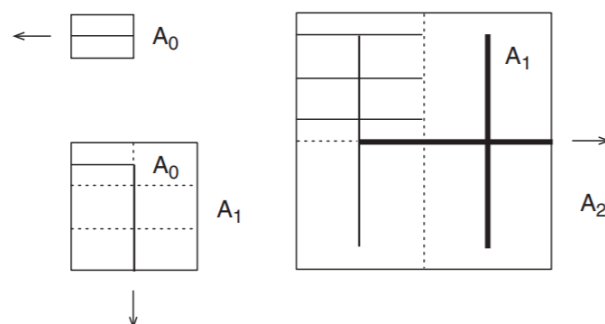
Voltando ao exemplo mencionado de sistemas de fluxo com configurações dendríticas, como árvores, bacias hidrográficas e sistemas viários, a aplicação do método de design Constructal permite explicar tal similaridade. Conforme estudos (BEJAN, 1996; ERRERA; FRIGO; SEGUNDO, 2014; REIS, 2006), as configurações observadas são similares pois correspondem à resposta da evolução de configurações naturais a um mesmo problema: o acesso a um fluxo de um ponto a

uma área ou volume, e vice-versa (BEJAN, 2015). Uma vez que a evolução da configuração obedece ao mesmo princípio (a Lei Constructal), as respostas obtidas para um mesmo problema são similares: as configurações dendríticas, com “formato de árvore” (em inglês, “*tree-like*”).

Para a solução do problema de acesso a um fluxo de um ponto a uma área ou volume, a metodologia desenvolvida por Adrian Bejan (1997, resolve o problema pela minimização das resistências globais ao fluxo (i.e., no caso de transferência de calor, minimização da resistência térmica global entre um volume que é uma fonte de calor e um ponto que é um sumidouro de calor). A geometria otimizada é construída em diversas escalas, começando pela menor parte e procedendo na direção de conjuntos de tamanho maior, e o resultado são inserções que formam uma rede em formato de árvore. Nos estudos que abordaram o problema, a configuração em formato de árvore foi o resultado, não uma suposição inicial.

Essa evolução das escalas da configuração na direção de conjuntos de tamanho maior constitui característica essencial do método constructal, como evidenciado em seu próprio nome. A sequência constructal desses conjuntos (“*constructs*” ou “*assemblies*”, em inglês) de uma área elementar A_0 otimizada para fluxos progressivamente maiores de área está ilustrada na Figura 16 (BEJAN, 1997).

FIGURA 16 - Sequência de organização dos Constructos.

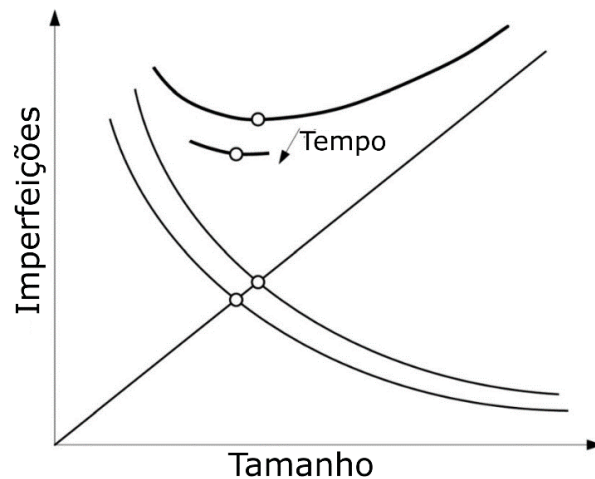


Fonte: Bejan (1997)

Cada um dos componentes de fluxo tem tamanho característico, que emerge a partir de duas tendências conflitantes. A energia útil dissipada devido à imperfeição do componente diminui à medida em que o tamanho do componente aumenta, enquanto a energia útil dissipada pelo sistema de fluxo ao qual o componente pertence aumenta com o tamanho do componente. A soma dessas duas penalidades é mínima quando o tamanho do componente é finito, na interseção

entre elas. Com o tempo, o componente evolui na direção de tamanhos menores, porque isso diminui a penalidade total, como ilustrado na Figura 17 (BEJAN, 2015).

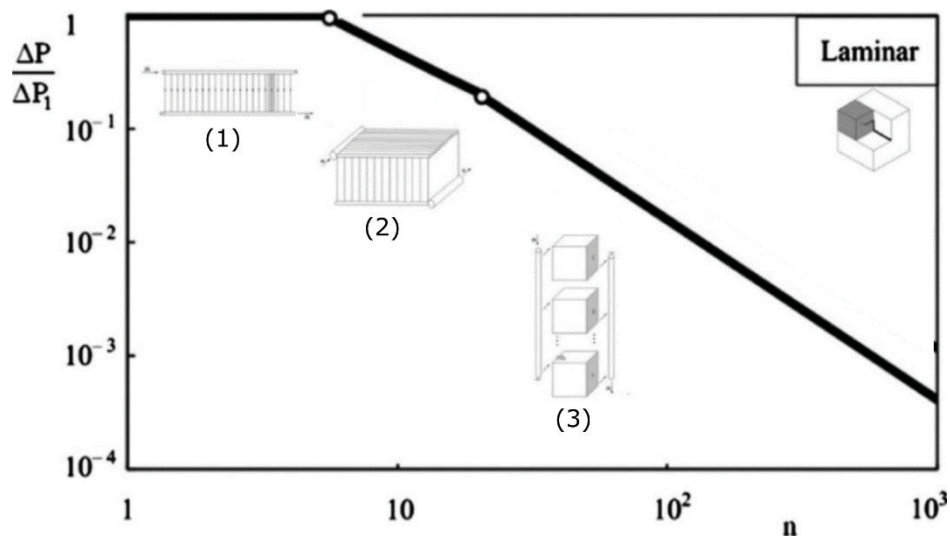
FIGURA 17 - Direção da evolução das imperfeições com o tempo.



Fonte: Bejan (2015)

A Figura 18 mostra uma configuração que adquire arquitetura mais complexa conforme o número de níveis de ramificações (n , número de volumes elementares que são alimentados por uma única corrente) aumenta, e como em consequência a queda de pressão relativa diminui. Esta diminuição é possível apenas se a arquitetura é livre para mudar abruptamente de (1), para (2), para (3). A evolução na direção de melhores performances de fluxo em sistemas maiores precisa ser em degraus (revolucionária), não gradual (BEJAN; LORENTE, 2013).

FIGURA 18 - Queda de pressão para as configurações do estudo.



Fonte: Cetkin *et al.* (2010)

A Teoria Constructal permite levar o procedimento de design para mais perto da ciência e mais longe da arte. Dado que o design, ou seja, o fenômeno da emergência de configuração, tem princípios científicos que são, agora, conhecidos, é possível aprender onde se esperar oportunidades para novas configurações mais efetivas, criando um novo paradigma de design *como ciência* (BEJAN; LORENTE, 2008).

2.5.2 Estado da arte do Design Constructal

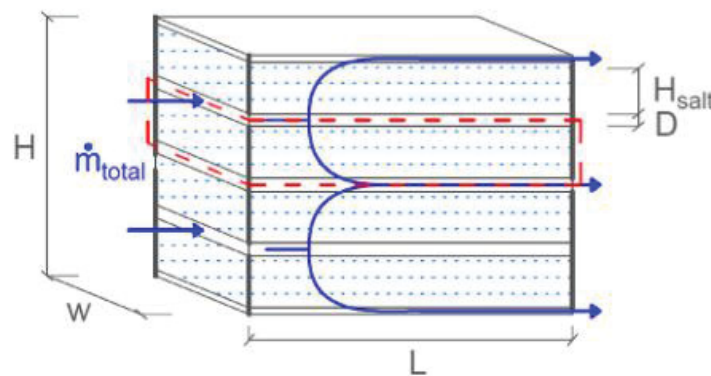
O método do design constructal tem sido descrito até sob o ponto de vista epistemológico (ERRERA, 2018) e utilizado em diversos estudos para predizer e explicar as características do design na natureza e na engenharia, com aplicação em fenômenos como minimização da resistência no fluxo de fluidos (BEJAN; ERRERA, 1997), resfriamento (BEJAN, 1997), evolução da ciência termodinâmica (BEJAN, 2017), transferência de calor (ROCHA; LORENTE; BEJAN, 2017), entre tantas outras.

Diversos trabalhos empregaram o método Constructal no estudo de reatores gás-sólido de meios porosos, em que se obteve rede constructal em forma de árvore para o transporte de calor e massa (AZOUMAH; MAZET; NEVEU, 2004); combinou-se o método com minimização de geração de entropia (AZOUMAH; NEVEU; MAZET, 2006); estudou-se a vascularização de estruturas sólidas como meios porosos *projetados* (LORENTE, 2009); realizou-se a otimização de reator gás-sólido com base em um elemento triangular (ZHOU; CHEN; SUN, 2008), e estudou-se arquitetura de fluxo de regeneradores em meio poroso (BEJAN; LORENTE; KANG, 2013). Stanescu e Errera (2016) empregaram o método constructal para otimizar o funcionamento de um secador de grãos de fluxo contínuo.

Em relação a reatores químicos, foi aplicado para reforma de metanol (Chen *et al.*, 2011), armazenamento de energia termoquímico (MALLEY-ERNEWEIN; LORENTE, 2020, 2019), e sistemas de adsorção (RIVERA-ALVAREZ; BEJAN, 2003). Bejan e Rivera (2003) desenvolveram uma otimização das escalas temporal e geométrica (volume elementar e Constructos de ordem mais alta) de um sistema de adsorção utilizando o método constructal, visando maximizar a quantidade média adsorvida.

Malley-Ernewein e Lorente (2019) estudaram analítica e numericamente o design de reator termoquímico para armazenamento de energia até o primeiro nível, considerando o efeito do número de leitos no avanço da reação, transporte de calor e quedas de pressões no canal de entrada, como ilustrado na Figura 19, que representa o módulo com dimensões de altura (H), comprimento (L) e largura (W), composto por n volumes elementares (linha tracejada vermelha). A área com pontilhados azuis representa o leito poroso (de espessura H_{salt}), entre os quais são intercalados canais de gás (espessura D), pelos quais passa a corrente gasosa (linha azul) de vazão mássica $\dot{m}_{\text{total}}$

FIGURA 19 - Esquema do módulo de armazenamento de energia termoquímica.



Fonte: Malley-Ernewein e Lorente (2019)

O método foi empregado para explicar a evolução de tecnologias de aviação (BEJAN; CHARLES; LORENTE, 2014), produção de energia (KIM; LORENTE; BEJAN, 2009) transferência de calor (BEJAN, 2015; BEJAN; ERRERA, 2015) e diversos fenômenos e tecnologias governados pela lei de crescimento (BEJAN; LORENTE, 2011) e para diversas aplicações de engenharia em formato dendrítico, como revisado por Miguel e Rocha (2018).

No contexto da crise climática, foi empregada para desenvolver modelos que explicam forçantes climáticos (REIS; BEJAN, 2006) e econômicos (BEJAN; ERRERA; GUNES, 2020; BEJAN; R ERRERA, 2017) Também foi empregada no desenvolvimento de tecnologias relevantes ao tema como estocagem de energia (MALLEY-ERNEWEIN; LORENTE, 2019) e conversor de energia das ondas do mar (PLAMER *et al.*, 2017).

Publicações prévias em conferências já reportaram resultados preliminares do presente trabalho, tratando dos padrões temporais do processo e número de volumes elementares no construto de primeira ordem (GASPAROVIC *et al.*, 2021; GASPAROVIC, 2020; GASPAROVIC *et al.*, 2019).

As aplicações aqui apresentadas, além das inúmeras presentes na literatura, demonstram as comprovadas vantagens de aplicação da abordagem Constructal em projeto de reatores ou dispositivos similares e assim justificam a inovação em se aplicar a teoria Constructal para o projeto de reatores de captura de carbono.

Em comparação com a quantidade de estudos já desenvolvidos com a teoria constructal, também apontam uma lacuna de aplicação do método no que se refere ao desenvolvimento e projeto de reatores, visto que as aplicações aqui apresentadas representam uma fração de pouca significância perto do corpo de estudos já desenvolvidos com o método. Ainda, mostram um grande campo de oportunidades de aplicações em temas relativos à crise climática, dado que estudos no tema também são escassos, não havendo nenhuma aplicação para a captura de carbono.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

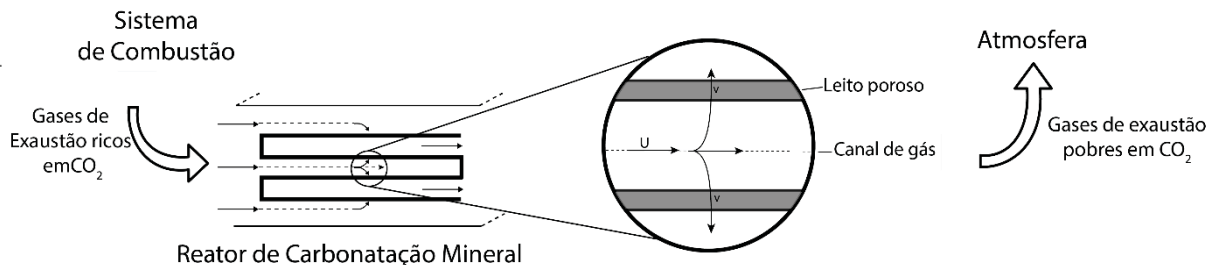
O design de dispositivo de captura de carbono por carbonatação mineral foi desenvolvido seguindo as seguintes etapas, detalhadas posteriormente:

- 1) Construção da base de conhecimento acerca do processo, a qual envolve duas vertentes de obtenção de informações: i) Levantamento bibliográfico; ii) Construção de modelo físico-químico de reator de meio poroso e da reação de carbonatação mineral;
- 2) Identificação, a partir das informações obtidas no item 1, dos elementos essenciais de design e graus de liberdade para configuração de reator gás-sólido;
- 3) Aplicação do método Constructal a cada um dos graus de liberdade identificados a um reator gás-sólido genérico, por métodos analíticos e numéricos, para exploração da paisagem de possíveis designs e identificação do caminho evolutivo de configurações que levem a melhor acesso aos fluxos;
- 4) Aplicação do método Constructal aos graus de liberdades de um reator de carbonatação mineral, nos padrões temporais e escalas geométricas que caracterizam o processo, hierarquicamente da menor (partícula) à maior (reator);
- 5) Proposta de metodologia de dimensionamento e projeto de reator gás-sólido para carbonatação mineral;
- 6) Realização de simulações computacionais, empregando o modelo físico-químico, para obtenção de informações sobre o processo e verificação do funcionamento do sistema;
- 7) Avaliação do dispositivo projetado conforme as diretrizes propostas, por meio da obtenção de parâmetros de desempenho materiais e energéticos e comparação com resultados da literatura.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA

O sistema estudado neste trabalho consiste em um reator gás-sólido de leito (poroso) fixo, composto por pellets esféricos e porosos, que recebe os gases de exaustão, ricos em CO_2 , de um sistema de produção energética via combustão, com o objetivo de reduzir o teor de CO_2 desta corrente (Figura 20). Dentre as possíveis geometrias, opta-se por estudar o caso particular de um reator de seção retangular de um volume com largura fixa.

FIGURA 20 - Visão global do Sistema de captura de CO₂ de leito fixo, suas correntes e características para o Design Construtual.



Fonte: A autora (2022)

A opção por um sistema de leito fixo se deu conforme os tipos de sistema encontrados na literatura, de modo a permitir comparação de sua eficiência de operação, bem como pela facilidade de operação em relação a outros tipos de sistemas empregados para esse tipo de substrato, como leito móvel ou fluidizado.

O processo de captura de carbono por carbonatação mineral abrange um leque de sistemas possíveis com características distintas, devido às diferentes possibilidades de rotas e condições operacionais para condução da reação.

Neste trabalho, optou-se por considerar condução da reação pela rota aquosa em leito fixo de substrato, pela disponibilidade de dados na literatura e possibilidade de usar condições brandas ou ambientes de temperatura e pressão. A opção por processo que permita operação em condições brandas está mais alinhada com os objetivos e motivações deste trabalho, visto que, em um cenário em que o próprio consumo energético é o elemento causador das emissões atmosféricas que se pretende mitigar, são evidentes as vantagens de se dispor de um sistema de captura o mais energeticamente eficiente possível.

Assim, considera-se que o sistema estudado será conduzido pela rota aquosa, a uma baixa concentração de água adsorvida, proveniente da umidade relativa do meio, mantida a níveis constantes, a qual é suficiente para catalisar a reação com o hidróxido de cálcio (SHIH *et al.*, 1999; BORETTO E BOTTER, 2000).

Essa substância foi escolhida como principal meio capturante a ser estudado pela sua ampla disponibilidade comercial; potencial de captura e condução da reação a condições operacionais brandas; e pela presença de água no substrato, que, ao ser liberada, catalisa a reação. A via direta foi adotada devido ao substrato escolhido não requerer extração prévia dos compostos alcalinos.

Também se optou por este material por ser um substrato puro e haver disponibilidade de dados cinéticos na literatura para ampla faixa de condições operacionais (temperatura e umidade). As implicações ambientais e de custo de carbono sobre o material serão discutidas posteriormente; bem como comparações hipotéticas com resíduos. O estudo pode ser ampliado posteriormente para outros substratos, como resíduos alcalinos, quando de posse de dados experimentais.

3.2 DESIGN CONSTRUCTAL

3.2.1 Formulação do problema Constructal

Conforme a metodologia de Design Constructal, o reator de carbonatação mineral é visto como um sistema de fluxo de tamanho finito que possui liberdade para transformações em sua configuração e, assim, pode evoluir para melhores designs, ou seja, aqueles que mostram máxima transferência de massa por tempo em um reator de tamanho fixo, com mínimo gasto energético.

Bejan e Lorente (2008) definem sistemas de meios porosos como configurações em que o espaço de fluxo é ocupado por empacotamento de corpos (pratos, esferas) com interstícios saturados de fluido. Otimizar os espaçamentos desses sistemas significa descobrir a estrutura do esqueleto sólido multi-escala nesse sistema sólido-fluido, por meio da otimização dos seus espaçamentos. O compósito Constructal assim obtido é um meio poroso projetado.

A questão que se deseja responder com o design do dispositivo é: como alocar o material poroso em um dado espaço disponível para o reator de modo a reduzir as resistências ao transporte da corrente de gás através do sistema inteiro?

O método Constructal inicia por identificar as correntes que passam pelo sistema de fluxo. Neste caso, são três as correntes, que, embora relacionadas, devem ser tratadas de forma distinta devido aos seus destinos diferentes: a corrente de fase estacionária de substrato, substituída após saturação; de gases de exaustão que não- CO_2 e o fluxo de CO_2 . Parte deste seguirá o mesmo caminho da corrente gasosa; no entanto, o objetivo é facilitar o acesso do CO_2 do ponto de entrada do sistema até o interior da partícula, onde ele deve ser convertido em carbonatos estáveis. Atingir esse objetivo requer que se lide com a corrente dos demais gases, o que apresenta custos energéticos.

Assim, devem-se considerar os diferentes regimes de transporte de massa dessas correntes. Para partículas porosas, o regime de transferência de massa no interior da partícula é invariavelmente difusivo, e a consideração de convecção nula no seu interior é comum no processo de modelagem.

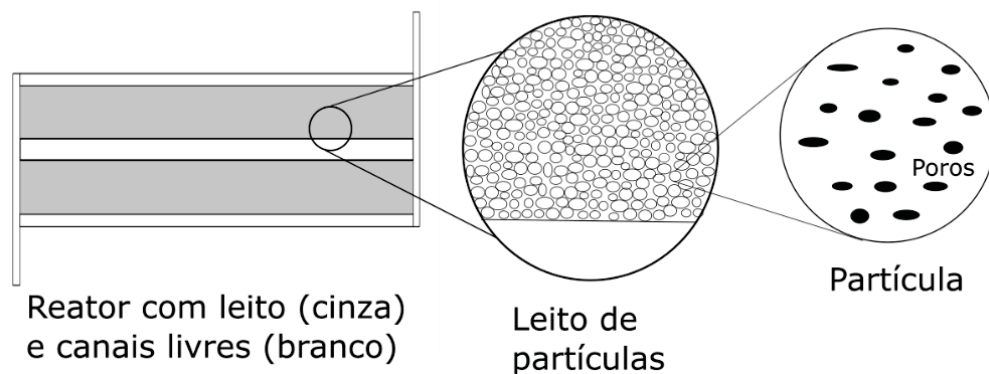
Em relação ao principal mecanismo de transferência de massa no leito (entre as partículas), duas opções se apresentam, e com elas um compromisso no que se refere à transferência de massa e penalidade energética. Ou a difusão é o principal mecanismo, geralmente realizado por meio de alimentação do gás de forma paralela ao leito (como em Rivera-Alvarez e Bejan, 2003), ou o regime de transporte é advectivo, e a direção de fluxo se dá através do leito poroso (como em Pacheco *et al.*, 2013). No primeiro, penalidades energéticas para alimentar o sistema são baixas, mas taxas de transferência de massa são muito mais lentas, por vez que limitadas pelo transporte. No segundo, alcançam-se taxas de transferência de massa mais rápidas, mas a custos para as penalidades energéticas.

Identificam-se assim dois objetivos do Design Constructal: facilitar o acesso da corrente convectiva de gás do ponto de entrada do reator até o ponto de saída; e da corrente de CO₂ do ponto de entrada do reator até o interior da partícula, o que ocorre por diferentes mecanismos possíveis de transporte.

A segunda etapa do método de Design Constructal passa por identificar os elementos essenciais de design e os graus de liberdades. Assim, para responder ao problema da alocação de leito no espaço disponível, parte-se do pressuposto de que a quantidade de material que o preenche é um grau de liberdade do sistema. Em adição aos dois níveis de porosidade mencionados (a fração de vazios entre as partículas e dentro de cada uma), a configuração proposta leva em conta uma porosidade aparente (φ), que será ocupada por canais de gás com o objetivo de aumentar o acesso de fluxo. O reator de carbonatação mineral proposto é assim um meio poroso *projetado* com seção retangular e três níveis de porosidade (Figura 21).

No nível do reator, de área A_n (em que o índice n indica o nível do Constructo), canais de fluxo livre de gás e área igual ao produto de A_n e porosidade aparente φ_n são inseridos entre leitos fixos do substrato capturante e permitem a passagem do gás de exaustão úmido contendo CO₂, que, então, permeiam um meio poroso reagente, cuja porosidade do leito é ε_b , composto por partículas ou pellets assumidos como esféricos, com porosidade de partícula ε_p .

FIGURA 21 - Esquema ilustrativo das escalas de porosidade do reator: porosidade aparente (ϕ) (proporção de canais livres), porosidade do leito (ε_b), porosidade da partícula (ε_p)



Fonte: A autora (2022)

O CO_2 permeado se dissolve na fase líquida e reage com as espécies alcalinas dissolvidas do substrato a partir de uma série de reações que compõem o sistema carbonato. O gás, já com teor de CO_2 mais baixo, deixa o leito por um canal de coleta. Assim, cada leito poroso tem dois canais adjacentes e paralelos, um com o propósito de alimentação do gás, e outro de coleta, alternativamente. Esta configuração assegura que o gás penetre no meio poroso (forneça acesso).

Por meio da configuração proposta, pretende-se demonstrar que é possível empregar transporte advectivo através do leito ao passo que se mantêm penalidades energéticas razoavelmente pequenas, desde que: adicione-se um terceiro nível de porosidade ao sistema, o qual distribui o fluxo de gás de forma uniforme para o leito; e empreguem-se as diretrizes de configuração fornecidas pelo Design Constructal.

Assim, há facilitação do acesso aos dois fluxos móveis que percorrem o sistema: o da mistura gasosa, ao reduzir a queda de pressão no reator; e o de CO_2 , ao aumentar transferência de massa por meio do fluxo convectivo através do leito.

Em etapas posteriores do trabalho, este (porosidade aparente) e outros graus de liberdades são identificados e explorados, fazendo uso de modelos matemáticos e numéricos que são descritos a seguir. Esse processo se dá em duas etapas distintas, cada uma voltada para um dos dois fluxos. Elas serão delineadas a seguir.

3.2.2 Design Constructal de Reator Gás-Sólido

O primeiro objetivo trata da corrente móvel de mistura de gases de exaustão. A configuração de um reator gás-sólido de leito poroso fixo genérico é estudada com o método Constructal. Aumentar o acesso de fluxo do leito poroso à corrente gasosa significa minimizar irreversibilidades, que podem ser expressas como a taxa de geração de entropia. Para um sistema de fluxo de vazão mássica fixa, a taxa de geração de entropia é proporcional à queda de pressão no sistema (BEJAN; LORENTE, 2008). Assim, o objetivo de aumento do acesso de fluxo é aqui representado por minimizar a queda de pressão global entre os pontos de entrada e saída da corrente gasosa no Constructo.

A configuração do reator tem graus de liberdade relacionados a suas escalas geométricas. Esses elementos essenciais do design são identificados e explorados especialmente no que se refere ao empacotamento do sistema, com o objetivo de minimizar a queda de pressão global entre os pontos de entrada e saída da corrente gasosa no construto. Esse objetivo é atingido de forma hierárquica, partindo das escalas menores para as maiores de tamanho, conforme o método Constructal (BEJAN; LORENTE, 2008; RIVERA-ALVAREZ; BEJAN, 2003).

Para tanto, a queda de pressão no leito poroso é calculada considerando regime de escoamento de Darcy (NIELD; BEJAN, 2017), e são empregados modelos analíticos simples para a queda de pressão nos canais livres (BEJAN; LORENTE, 2008, p. 9):

$$\Delta P = f \frac{4L}{Dh} \frac{1}{2} \rho U^2 \quad (20)$$

Em que f é o fator de fricção, L o comprimento do duto, Dh seu diâmetro hidráulico, ρ a massa específica da mistura gasosa e U a velocidade média do escoamento, a qual é aproximada como a metade da velocidade de entrada em cada duto. Considera-se primeiramente o caso mais simples de escoamento estacionário unidimensional, laminar, incompressível e plenamente desenvolvido (escoamento de Poiseuille) e, posteriormente, fluxo turbulento considerando dutos lisos. Aplicam-se modelos distintos para o fator de fricção em cada caso.

São obtidas expressões analíticas para a queda de pressão no reator e para as escalas geométricas que a minimizam. Para validá-las, os resultados são comparados com soluções numéricas para um modelo *full-scale* do reator, apresentado posteriormente, que considera escoamento de Darcy no leito e calcula o perfil de velocidades nos canais livres por meio das Equações de Navier-Stokes.

A metodologia empregada é tal que os resultados podem ser aplicados para qualquer reator de leito fixo.

3.2.3 Design Constructal de Reator de Carbonatação Mineral

Volta-se, então, para as correntes de material estacionário e de CO_2 que adentra o reator e cujo destino principal é o interior das partículas, onde será convertida em carbonatos. O objetivo do Design Constructal está relacionado a obter a máxima captura de CO_2 no menor tempo, com menor requerimento energético. Para além da própria concepção de configuração proposta, que já visa a permitir fluxo convectivo do gás no leito diminuindo as resistências de transferência de massa, há outras oportunidades de aplicação do método.

A configuração do reator tem graus de liberdade relacionados a suas escalas temporais e geométricas. As temporais se dão em dois ritmos: o fluxo contínuo de gás e as substituições do material estacionário (substrato capturante) a intervalos de tempo discretos após sua saturação. Deseja-se estabelecer padrões para o reator que harmonizem esses diferentes ritmos visando a melhor aproveitamento espacial e temporal, similar ao proposto por Rivera-Alvarez e Bejan (RIVERA-ALVAREZ; BEJAN, 2003). O tempo até saturação do meio capturante no reator é independente e estudado em primeiro lugar, a partir dos modelos adotados para a cinética da reação, para maximizar a captura média no tempo.

Os tempos de residência do gás no reator estão associados ao escoamento do fluido e serão determinados pelas escalas geométricas. Assim, a seguir as escalas geométricas são estudadas visando a melhor aproveitamento espacial do reator. Isso é conduzido nas diferentes escalas geométricas do meio reativo, da menor para a maior hierarquicamente, conforme o método Constructal: da partícula até as dimensões do reator. Para tanto, baseia-se no modelo completo desenvolvido para o balanço de massa do componente no leito, nas equações de conservação de

massa e parâmetros de transporte, bem como em parâmetros de engenharia química empregados para representar as resistências a transferência de massa.

Finalmente, reconhecendo-se que a arquitetura ótima de um sistema multiobjetivo é uma consequência da competição de objetivos (BEJAN; LORENTE, 2005), volta-se para o Constructo como um todo e argumenta-se que o principal critério de design seria o compromisso entre a quantidade de carbono capturada e o gasto energético local (para funcionamento do reator).

Assim, o grau de liberdade da porosidade aparente do reator é estudado a partir de modelos analíticos para estes dois parâmetros (quantidade capturada e energia de alimentação gasta devido à perda de carga), para maximizar a quantidade capturada por unidade de energia gasta.

3.3 MODELO MATEMÁTICO DE REATOR DE LEITO POROSO

Um modelo matemático para o processo foi elaborado e considera balanços molares, cinética para a conversão dos reagentes, transporte de massa e escoamento do fluido no meio livre e poroso (pelas equações de Navier-Stokes e Darcy, respectivamente).

Nesta seção, o modelo matemático do reator de carbonatação mineral é apresentado de forma genérica, seguido de critérios para os quais simplificações podem ser feitas. O modelo completo é empregado para soluções numéricas, enquanto simplificações são utilizadas para obter soluções analíticas, válidas dentro de certas condições.

O modelo considera as três escalas de porosidade encontradas no reator, já ilustradas na Figura 21: a porosidade aparente do Constructo, que diferencia entre os canais de escoamento livre e os meios porosos; a porosidade do leito poroso, que diferencia a circulação do gás entre as partículas e no interior do pellet; e a porosidade do interior da partícula, em que a espécie só circula nos meios livres. Assim, tem-se inicialmente um modelo que é heterogêneo para o reator e para o leito poroso, enquanto este é descrito como sendo formado por partículas homogêneas de porosidade uniforme.

3.3.1 Escoamento nos canais livres

O campo de velocidades nos canais livres é descrito por meio das equações de Navier-Stokes, considerando escoamento incompressível e com viscosidade dinâmica constante (WHITE, 2016):

$$\rho \frac{dv}{dt} + \rho(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{g} \quad (21)$$

Em que $\mathbf{v}$ é a velocidade do fluido, μ corresponde à viscosidade dinâmica do fluido, ρ à massa específica do fluido e $\mathbf{g}$ à aceleração gravitacional.

3.3.2 Escoamento no meio poroso

Enquanto o fluxo de um fluido em uma região porosa na escala do poro pode ser descrito pelas equações de Navier-Stokes, a equação que rege o fluxo na escala do elemento representativo de volume (REV) é dado pela Lei de Darcy (DAS; MUKHERJEE; MURALIDHAR, 2018). O escoamento dos fluidos em meios porosos foi modelado pela Lei de Darcy, que pode ser descrita, para o caso de um meio isotrópico em que a permeabilidade é um escalar (NIELD; BEJAN, 2017):

$$u = \frac{-K}{\mu} \Delta P \quad (22)$$

Em que u é a velocidade média no REV, K é a permeabilidade e μ a viscosidade dinâmica do fluido, e ∇P o gradiente de pressão na direção do fluxo.

A equação de Darcy apresenta várias limitações, sendo válida basicamente para condições de velocidades muito baixas, fluxo isotérmico e incompressível de um fluido newtoniano por um meio poroso relativamente comprido, uniforme e isotrópico de baixa condutividade hidráulica (INGHAM; POP, 1997). A condição de velocidade em que o modelo é válido pode ser descrita pela seguinte relação (DAS; MUKHERJEE; MURALIDHAR, 2018):

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} < 1 \quad (23)$$

Em que d_p é o diâmetro da partícula. Considerando ordens de magnitude típicas para mistura gasosa de composição similar ao ar ($\rho \approx 1 \frac{kg}{m^3}$; $\mu \approx 10^{-5} N.s.m^2$), a equação de Darcy vale quando o produto $u d_p$ é até da ordem de $10^{-5} m^2/s$.

Considera-se a advecção no interior das partículas desprezível em relação ao escoamento entre os pellets. Assim, a permeabilidade é considerada constante, e, para um leito de esferas com diâmetro d_p e porosidade ε_b , a permeabilidade (em m^2) pode ser escrita de forma explícita como (DAS; MUKHERJEE; MURALIDHAR, 2018):

$$K = \frac{\varepsilon_b^2 d_p^2}{180(1 - \varepsilon_b)^2} \quad (24)$$

Sendo que o fator 180 se origina de ajustes de curvas e valores entre 150 e 180 podem ser encontrados na literatura.

3.3.3 Conservação de massa para o componente

Para modelar o transporte e balanço molar de CO_2 no meio poroso, partiu-se de um modelo heterogêneo, com equações de balanço separadas para a espécie no interior do pellet e no seio do gás entre as partículas.

Então, conforme teoria apresentada, o meio poroso heterogêneo foi aproximado para um meio homogêneo ao se desacoplar as equações de balanço da partícula e leito, e empregar uma única equação para o leito, em que as resistências de transferência de massa da partícula e leito estão representadas pelo fator de efetividade. O modelo heterogêneo desenvolvido e a dedução para o desacoplamento estão no Apêndice 3. A equação de conservação de massa para o componente no meio homogêneo é apresentada a seguir.

O modelo para o leito poroso homogêneo é formulado com as seguintes considerações: 1) Processo isotérmico; 2) A vazão da fase móvel é constante; 3) O

leito está carregado de pellets reativos esféricos com o mesmo raio R_p ; 4) O pellet é isotrópico; 5) Mudanças nos parâmetros físico-químicos na direção radial são desprezíveis; 6) O coeficiente de dispersão D_L é constante; 7) Conforme o tratamento clássico do transporte e reações em catalisadores porosos, a difusão é o único mecanismo considerado no interior do pellet (RODRIGUES; ÓRFÃO; ZOULALIAN, 1984). O modelo conta com as correspondentes condições iniciais e de contorno, e é baseado em Kaczmariski e Szukiewicz (2021). A equação que descreve o balanço de massa do CO_2 no leito é:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial C(t, z)}{\partial z} = \varepsilon_b D_L \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} - \eta \dot{r} \quad (25)$$

Em que C é a concentração do componente na fase gasosa, u é a velocidade superficial ou de Darcy, D_L é o coeficiente de dispersão, z é a coordenada axial do reator, t é o tempo, ε_b é a porosidade do leito. Denotando C_{in} como a concentração do componente na entrada do reator, para $t > 0$ e $z = 0$ assume-se condição de contorno de Danckwerts:

$$u \cdot C_{in} = u \cdot C(0) - \varepsilon_b D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (26)$$

Em que C_{in} é a concentração de entrada. Para $t > 0$ e $z = L$, em que L é a espessura total do leito:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (27)$$

3.4 MODELO MATEMÁTICO DE REATOR DE CARBONATAÇÃO MINERAL

O modelo geral desenvolvido na seção anterior é a seguir aplicado para a reação de carbonatação mineral. Os modelos e considerações para descrever o escoamento permanecem inalterados, e os termos referentes à reação são substituídos nas equações de conservação de massa do componente no leito.

Opta-se neste trabalho por empregar o modelo de recobrimento de superfície para descrever a reação. Para definição da cinética, o substrato principal considerado foi o hidróxido de cálcio, o qual, havendo dados na literatura acerca da cinética e propriedades físico-químicas, permitiu “ancorar” o dimensionamento com um modelo mais rigoroso.

Posteriormente, procurou-se investigar as características do dispositivo tendo em vista as possíveis cinéticas obtidas com outros tipos de substrato, conforme apresentado na seção de dimensionamento. Neste caso, requereu-se maior afrouxamento das hipóteses do modelo, dado que tais parâmetros podem ter sido obtidos em experimentos com distintos tipos de reator, condições operacionais e características dos substratos. Ressalta-se que não se objetivava modelagem rigorosa de outros sistemas, e sim explorar cinéticas hipotéticas ao sistema proposto; para delimitar tais faixas, recorreu-se à literatura.

Aqui também se apresenta-se a equação de balanço para o leito, desacoplada da equação do pellet por meio do fator de efetividade, enquanto o modelo heterogêneo para a carbonatação está apresentado também no Apêndice 3.

O modelo baseia-se nas seguintes hipóteses, em adição às já apresentadas:

1. Conforme o modelo cinético adotado (SHIH *et al.*, 1999), a reação estudada é a de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com CO_2 em N_2 úmido. A reação ocorre na fase líquida de um reator de meio poroso de regime de operação semicontínuo (com uma fase gasosa de fluxo contínuo e uma fase estacionária de meio capturante substituída após saturação) (GÓMEZ-DIAZ; NAVAZA; SANJURJO, 2006), a temperaturas na faixa de 60 °-90 ° C e umidade relativa na faixa de 30-70%.
2. A fase líquida representa uma fração desprezível do volume de poros do pellet e está em regime estacionário.
3. Para a modelagem, assume-se comportamento de gás ideal para a mistura gasosa de vazão constante, e viscosidade dinâmica, massa específica e velocidade de Darcy no meio aproximadamente constantes (dado a baixa concentração inicial de CO_2 no gás, de modo que a mudança na vazão de gás devido à carbonatação é considerada desprezível).
4. O CO_2 pode reagir na superfície da partícula ou no seu interior. Dada a característica porosa da partícula e sua elevada área superficial, assume-se que parte significativa da reação ocorra no interior da partícula. Assim, a permeabilidade

e porosidade do leito (K , ε_b) são consideradas aproximadamente da mesma ordem de magnitude durante todo o processo.

5. Assume-se um filme estático nos dois lados da interface líquido-gás, e toda resistência ao transporte está localizada nesses dois filmes, tal que qualquer gradiente de concentração se desenvolverá apenas nesses filmes (HOSTEN, 1983). Também se assume que nenhuma resistência ao transporte ocorre na interface, de modo que a concentração de interface do componente gasoso na solução está relacionada à pressão parcial interfacial pela Lei de Henry:

$$[CO_{2d}] = H_{CO_2} RTP_{CO_{2g}} \quad (28)$$

Em que H_{CO_2} é a constante de Henry, $3,3 \times 10^{-4}$ mol/m³Pa (SANDER, 2015). A constante de Henry é uma função da temperatura, que pode ser corrigida pela equação (MOREL; HERING, 1993; PAN; CHANG; CHIANG, 2012):

$$H_T = H_{298K} \exp \left(k_H \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right) \quad (29)$$

Sendo k_H uma constante, com valor para CO₂ de 2400 K, e T, a temperatura. A taxa cinética da reação de carbonatação é dada por:

$$\dot{r} = \frac{\rho_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2}} \frac{dX}{dt} = \frac{\rho_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2}} k_1 (\exp(-k_1 k_2 t)) \quad (30)$$

Em que k_1 e k_2 são os parâmetros do modelo de recobrimento de superfície, $\rho_{Ca(OH)_2}$ é a massa específica do hidróxido de cálcio, $M_{Ca(OH)_2}$ a massa molar do hidróxido de cálcio, e t o tempo de reação. Assim, substituindo a expressão para a cinética no modelo homogêneo do balanço molar do reator, tem-se:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial C(t, z)}{\partial z} = \varepsilon_b D_L \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} - \eta_0 \frac{\rho_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2}} k_1 (\exp(-k_1 k_2 t)) \quad (31)$$

Dudukovic e Lamba (1978) apresentam soluções analíticas para as equações de balanço para uma partícula sujeita a uma reação não-catalítica de zero ordem em relação a uma espécie gasosa, para os casos em que há e em que não há zona morta. As soluções podem ser aproveitadas para a presente reação, desde que seja feitas as seguintes substituições de variável:

$$\theta = k_1 k_2 t \quad (32)$$

$$X_u' = k_2 X \quad (33)$$

$$\eta_0 = (1 - X_u') \quad (34)$$

Vale notar que X_u' é um parâmetro corresponde à conversão em relação à conversão máxima para as condições dadas, visto que k_2 é igual ao inverso da conversão máxima; e que η_0 é a efetividade da partícula, que pode ser empregada para desacoplar as equações de balanço na partícula e no reator:

$$\eta_0 = \exp(-\theta) = \exp(-k_1 k_2 t) \quad (35)$$

$$\varepsilon_b \frac{\partial C(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial C(t, z)}{\partial z} = \varepsilon_b D_L \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} - \eta_0 \frac{\rho_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2}} k_1 \quad (36)$$

Com as condições de contorno já apresentadas.

3.4.1 Parâmetros de transporte e transferência de massa

No modelo do meio poroso, o transporte é descrito pelos termos advectivo e difusivo no exterior das partículas, e transporte difusivo no interior do pellet. A magnitude do transporte difusivo no exterior das partículas é dada pelo coeficiente de dispersão, o qual é dado pela seguinte relação (BELFIORE, 2003):

$$\gamma = \frac{D_L}{D_{AB}} \quad (37)$$

Em que D_L é o coeficiente de dispersão, D_{AB} o coeficiente de difusividade da espécie A na espécie B, e γ um parâmetro que pode ser encontrado pelas seguintes correlações (BELFIORE, 2003):

QUADRO 4 - Correlações para parâmetro γ .

Condição	Correlação
$10^{-3} < Pe_p < 1$	$\gamma = 0,67$
$1 < Pe_p < 100$	$\gamma = Pe_p$
$100 < Pe_p < 3 \times 10^6$	$\gamma = 2Pe_p$

Em que Pe_p é o número de Peclet para a partícula:

$$Pe_p = \frac{u d_p}{D_{AB} \varepsilon_b} \quad (38)$$

Em que u é a velocidade de Darcy, d_p o diâmetro da partícula, e ε_b a porosidade do leito de partículas. O número de Peclet para a transferência de massa no leito é:

$$Pe = \frac{uL}{D_L \varepsilon_b} \quad (39)$$

Em relação ao transporte da espécie do seio do fluido (gás) para a superfície externa da partícula recoberta pelo filme líquido, considera-se que toda a resistência à transferência de massa no fluido é condensada ('lump') a uma camada-limite circundando a partícula. Nesta etapa, o reagente A, que está na concentração C_{Ab} , precisa se difundir pela camada-limite de espessura δ até a interface líquido-gás onde a concentração é C_{As} . A taxa de transferência para esta etapa mais lenta é

$$R = k_m (C_{Ab} - C_{As}) \quad (40)$$

O coeficiente de transferência de massa k_m é inversamente proporcional à espessura da camada-limite, δ , e diretamente ao coeficiente de difusividade D :

$$k_m = \frac{D}{\delta} \quad (41)$$

No interior do pellet, a magnitude do transporte difusivo é dada pelo coeficiente de difusividade efetiva, a qual depende da estrutura interna da esfera, sendo, dessa forma, uma função de sua porosidade. Pode ser calculada por (LI *et al.*, 2017; BLAMEY *et al.*, 2016; BHATIA; PERLMUTTER, 1980):

$$D_{eff} = D \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad (42)$$

Em que D é o coeficiente de difusividade, e τ representa a tortuosidade da esfera, calculada como:

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon_p} \quad (43)$$

O mecanismo de difusão em meios porosos depende das características dos poros presentes no substrato sólido. Geralmente, consideram-se as duas resistências (difusão molecular ou de fluxo viscoso e difusão de Knudsen) em um mesmo modelo conhecido como Modelo da difusão de Knudsen e fluxo de Poiseuille, aplicável em substratos que apresentam poros maiores do que os diâmetros das moléculas de todos os gases constituintes da mistura gasosa (PACHECO, 2012).

No presente trabalho, considera-se que a transferência de massa no interior da partícula é governada por dois mecanismos distintos (PACHECO, 2012):

- a) Difusão molecular nos macroporos, a qual é uma função da temperatura e pressão. O coeficiente deste tipo de difusão (D_M) pode ser estimado a partir dos coeficientes de difusão binária dos gases segundo a relação de Fuller (FULLER *et al.*, 1966):

$$D_M = \frac{10^{-7} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_{outros}} \right)^{\frac{1}{2}}}{p \left[(\sum_i V_A)^{\frac{1}{3}} + (\sum_i V_{outros})^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (44)$$

Em que p é a pressão total (atm), M_A a massa molar (g/mol) e V_A o volume de difusão das moléculas “A” ($\text{\AA}^3$), e o subscrito “outros” se refere ao valor médio da propriedade para os demais elementos da corrente gasosa (PACHECO, 2012).

(b) Difusão nos mesoporos e microporos, cuja expectativa é de que se torne progressivamente mais significativa dado que o produto sólido formado apresenta maior volume molar do que o reagente sólido. Por simplificação, neste trabalho considera-se que a difusão nos microporos corresponde à difusão de Knudsen, consideração normalmente realizada em modelamentos do processo de carbonatação presentes na literatura (GARCIA-LABIANO *et al.*, 2002; PACHECO, 2012; SUN *et al.*, 2008). O coeficiente de difusão (D_K) pode ser estimado pela expressão (GILRON e SOFFER, 2002):

$$D_K = \frac{d_{poro}}{3} \sqrt{\frac{8RT_p}{10^{-3}\pi M_A}} \quad (45)$$

Em que d_{poro} corresponde ao diâmetro do poro (m), R à constante universal dos gases, e T_p à temperatura no interior da esfera (K). O diâmetro do poro pode ser relacionado à porosidade por (GARCIA-LABIANO *et al.*, 2002):

$$d_{poro} = \frac{4\varepsilon_p}{SSA} \quad (46)$$

Em que “SSA” corresponde à área superficial específica da esfera (m^2m^{-3}), que pode ser calculada como:

$$SSA = 10^3 \times S_g \rho_p \quad (47)$$

Em que S_g é a área superficial da esfera (m^2/g) e ρ_p a sua massa específica (kg/m^3). A relação entre a porosidade da esfera e a conversão foi estabelecida por Bhatia e Perlmutter (1981), conforme a equação:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{p,0} - (Z - 1)(1 - \varepsilon_{p,0})X \quad (48)$$

Em que $\varepsilon_{p,0}$ é a porosidade inicial da esfera, e Z a razão estequiométrica dos volumes do produto sólido e do reagente sólido (BHATIA; PERLMUTTER, 1981):

$$Z = 1 + \frac{\rho_{real,Ca(OH)_2}(V_{M,CaCO_3} - V_{M,Ca(OH)_2})}{M_{Ca(OH)_2}} \quad (49)$$

Em que:

$$\rho_{real,Ca(OH)_2} = \frac{\rho_{p,0}x_{Ca(OH)_2}}{1 - \varepsilon_{p,0}} \quad (50)$$

E V_M corresponde ao volume molar das espécies ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$), $x_{Ca(OH)_2}$ à fração mássica inicial de Ca(OH)_2 na esfera e $\rho_{p,0}$ à massa específica inicial da esfera (g cm^{-3}).

Finalmente, o coeficiente de difusividade pode ser calculado a partir do coeficiente de difusividade de Knudsen D_K e do coeficiente de difusão efetiva molecular D_M conforme a Equação (51) (LI *et al.*, 2017):

$$D = \frac{D_K D_M}{D_K + D_M} \quad (51)$$

Assim, é possível modelar a variação da difusividade efetiva conforme o progresso da reação, pela Equação (42). A mudança estrutural do sólido e variação da porosidade aparece tanto na variação temporal da difusividade de Knudsen (mudanças no tamanho do poro) quanto no cálculo da difusividade efetiva.

Um modelo mais direto para a difusividade efetiva foi proposto por Wen (1968) e adaptado para o presente trabalho. O modelo adaptado está apresentado a seguir, e a dedução e comparação entre ambos estão apresentadas no Apêndice 5.

$$\mathfrak{D} = \frac{D_{eff}}{D_{eff_0}} = \left[1 - \frac{(Z + 1)(1 - \varepsilon_{p,0})}{\varepsilon_{p,0}} X \right]^\beta \quad (52)$$

O valor de β foi determinado como sendo muito pouco afetado pela umidade relativa, mas como uma função da porosidade inicial por uma relação linear, também apresentada no Apêndice 5.

3.4.2 Simplificações do Modelo

Para fins de dimensionamento, é conveniente trabalhar com modelos simplificados. Algumas simplificações são consideradas para a equação apresentada para a conservação de massa do componente no leito.

Primeiramente, escreve-se a expressão em termos de concentração adimensional, $\bar{C}$, dividindo-a pela concentração de entrada C_{in} , a qual é expressa a partir da Lei dos gases ideais:

$$C_{in} = \frac{(P_{atm} + \Delta P_s)}{RT} \quad (53)$$

Em que P_{atm} é a pressão atmosférica, ΔP_s a queda de pressão no leito, R a constante universal dos gases e T a temperatura destes. A equação adimensional é:

$$\varepsilon_b \frac{\partial \bar{C}(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial \bar{C}(t, z)}{\partial z} = \varepsilon_b D_L \frac{\partial^2 \bar{C}(t, z)}{\partial z^2} - \eta_0 \frac{k_1(1 - \varepsilon_p)}{V_{CH}} \frac{RT}{(P_{atm} + \Delta P_s)} \quad (54)$$

A partir dela, deseja-se verificar quais termos são necessários para descrever o comportamento fundamental do perfil de concentração no leito e quais podem ser desprezados sem grandes prejuízos aos resultados da modelagem.

Na fase gasosa, uma aproximação semelhante de estado quasi-estacionário feita para o pellet pode ser usada quando o tempo de retenção no reator é muito menor do que o tempo característico da reação, ou seja, o tempo que leva para uma variação significativa na conversão. Entende-se que a taxa de reação é constante durante o intervalo para o gás atravessar o reator. Nesse caso, a expressão pode ser escrita:

$$u \frac{\partial \bar{C}(t, z)}{\partial z} = \varepsilon_b D_L \frac{\partial^2 \bar{C}(t, z)}{\partial z^2} - \eta_0 \frac{k_1(1 - \varepsilon_p)}{V_{CH}} \frac{RT}{(P_{atm} + \Delta P_s)} \quad (55)$$

Para a reação de ordem zero, escrevendo-se em termos do tempo adimensional da reação $\theta_0 = k_1 k_2 t$ e do tempo de residência adimensional $\tau = \frac{tu}{ds\varepsilon_b}$, a consideração de estado quasi-estacionário para o reator é válida quando:

$$\theta \ll \tau \quad (56)$$

Ou seja:

$$\frac{d_s \varepsilon_b}{u} \ll \frac{1}{k_1 k_2} \quad (57)$$

Em reatores de leito fixo, é usual desprezar o termo difusivo na direção do fluxo. Essa consideração é válida, segundo Belfiore (2003), quando o número de Peclet é suficientemente grande; segundo Worstell (2014), é válida quando:

$$\frac{L}{d_p} Pe \gg 1, \text{ ou } \frac{L}{d_p} > 150 \quad (58)$$

Nesse caso, a expressão pode ser escrita como:

$$u \frac{\partial \bar{C}(t, z)}{\partial z} = -\eta_0 \frac{k_1(1 - \varepsilon_p)}{V_{CH}} \frac{RT}{(P_{atm} + \Delta P_s)} \quad (59)$$

A solução para essas equações foi comparada com a completa para a equação diferencial parcial, incluindo o termo difusivo e o transiente (Anexo 1). A comparação e validação do modelo está apresentada na seção seguinte.

3.5 MÉTODOS NUMÉRICOS

Simulações numéricas foram empregadas para verificar e validar a capacidade preditiva do modelo simplificado empregado no dimensionamento do reator e para ilustrar o funcionamento do sistema, bem como o desempenho do design proposto em termos dos objetos-alvo: redução na queda de pressão no escoamento, facilitação de transporte de CO_2 e reação de mineralização do CO_2 .

As simulações foram conduzidas em duas escalas espaciais:

1) Escala unidimensional ao longo da espessura do leito, pela qual foram modelados os fenômenos de transporte (advecção e difusão) acoplados ao modelo da reação de carbonatação, conforme Equação (54); e

2) Escala bidimensional do reator como um todo, pela qual foram modelados o escoamento de fluido e fenômenos de transporte incluindo a reação, conforme equações apresentadas nas seções 3.3 e 3.4.

As equações foram resolvidas utilizando o método dos elementos finitos por meio do *software* COMSOL Multiphysics®. O estudo de malhas foi conduzido comparando os resultados de ambos os métodos, quando possível, com soluções analíticas dos problemas, e, não havendo uma, deu-se pela comparação dos resultados com os obtidos por malhas progressivamente mais refinadas.

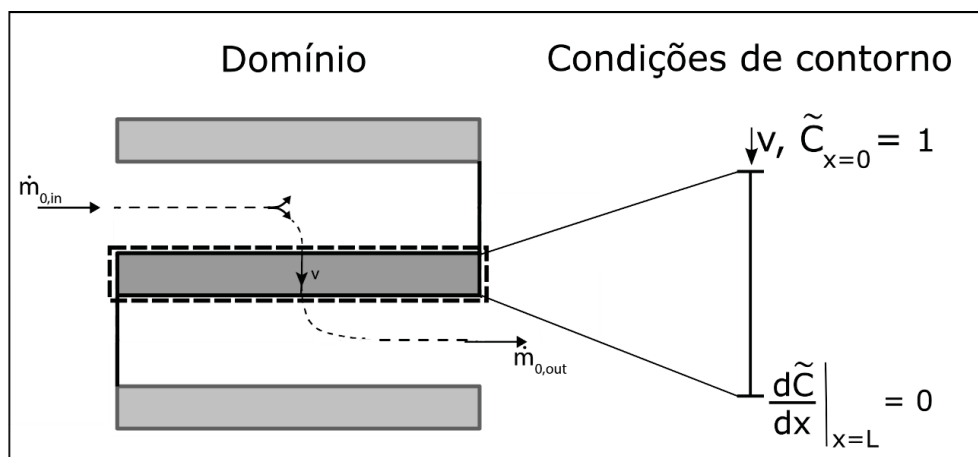
3.5.1 Unidimensional

Para verificar a validade das simplificações feitas no balanço de concentração de CO_2 no leito poroso (Equação 54), referentes à supressão dos termos transiente e difusivo, as quais resultam na Equação (59), foram comparadas as soluções analíticas para ambas as equações e a solução numérica para o modelo completo, para diferentes valores do número de Peclet da partícula e do leito.

A solução numérica foi obtida empregando o módulo correspondente à equação de convecção-difusão do *software* COMSOL Multiphysics® para modelar o balanço de concentrações ao longo da espessura do leito poroso ($z=0$ a $z=d_s$). As condições de contorno empregadas foram as mesmas apresentadas previamente: na entrada, condição de fluxo (Danckwerts) e na saída, condição de fluxo zero; e como condição inicial, a concentração igual à de entrada. O domínio e condições de

contorno estão apresentados na Figura 22. A malha adotada foi suficiente para o resultado não depender do tamanho dos elementos.

FIGURA 22 - Domínio e condições de contorno para simulações unidimensionais do leito.



Fonte: A autora (2022)

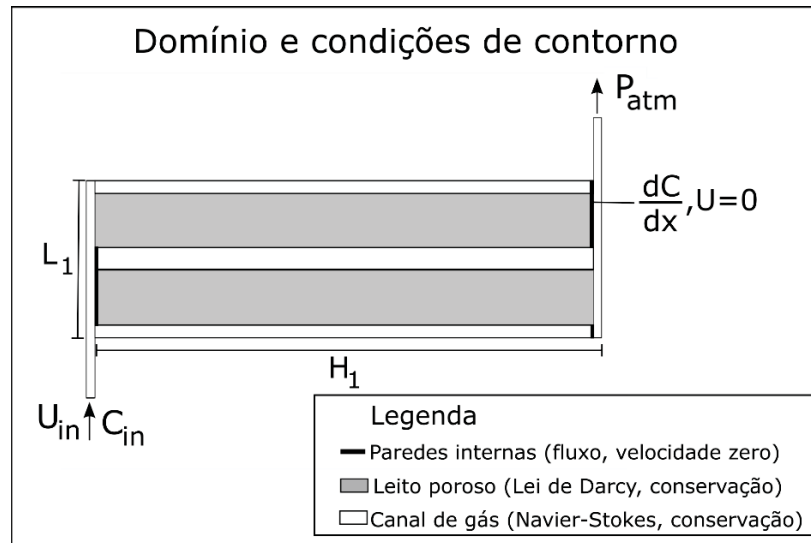
3.5.2 Bidimensional

O procedimento para solução numérica no software COMSOL Multiphysics® v. 5.3a consistiu em resolver as equações de transporte de massa nos meios livre e poroso; as equações de Navier-Stokes para o escoamento no canal de gás livre; e equação de Darcy para o fluxo no meio poroso. O estudo foi feito em estado estacionário para o escoamento e transiente para o transporte.

O modelo empregado foi o descrito nas seções 3.3 e 3.4. Porém, dado que a cinética é de ordem zero, visando evitar soluções numéricas negativas, e considerando que a literatura indica que para concentrações baixas de CO₂ a reação é de primeira ordem, implementou-se uma variação condicional da taxa da reação. Foi implementado, para concentrações acima de 1000 ppm, o modelo apresentado na seção 3.4 e para concentrações abaixo desse valor, um modelo de primeira ordem em relação ao CO₂, apresentado no Apêndice 4.

As condições iniciais e de contorno empregadas foram de velocidade normal de entrada, pressão de saída igual à atmosférica, fluxo e escoamento zero nas paredes internas e externas, concentração de entrada de CO₂, taxa de reação no meio poroso e propriedades de transporte. O domínio e condições de contorno estão apresentados na Figura 23.

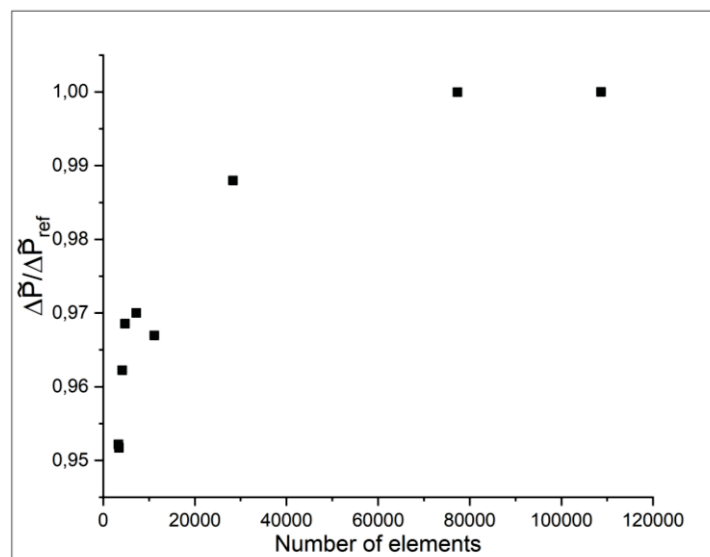
FIGURA 23 - Domínio e condições de contorno para simulações bidimensionais do Construto.



Fonte: A autora (2022)

Realizou-se estudo de convergência de malha variando-se os seus parâmetros conforme configurações pré-definidas pelo software com base na física, para uma dada configuração do reator, e os resultados para a máxima pressão de entrada foram comparados com respeito à queda de pressão para a malha mais refinada ($\Delta\tilde{P}_{ref}$). Empregou-se no estudo construto com $n_1=1$, $\varphi_1 = 0,1$, parâmetros adotados por tratar-se de configuração com maior queda de pressão no sistema. Os resultados estão apresentados na Figura 24, em relação à massa específica da malha (número de elementos por unidade de área).

FIGURA 24 - Resultados do estudo de convergência de malha para o escoamento.



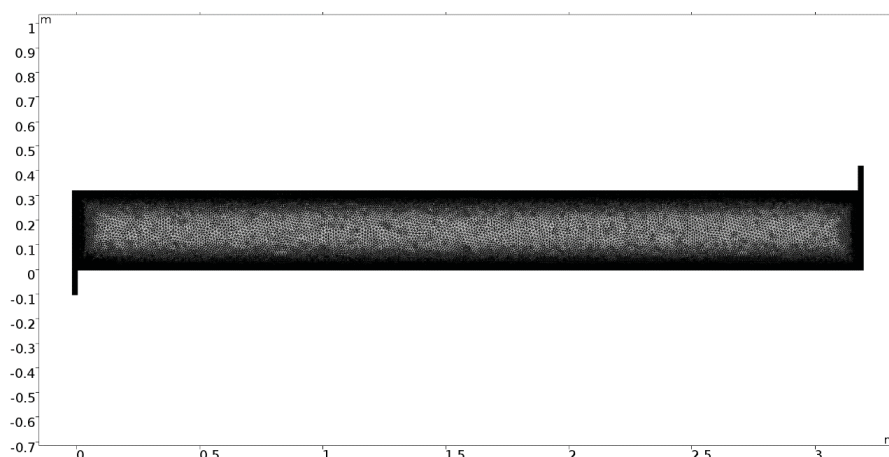
Fonte: A autora (2022)

Em conformidade com os resultados observados, foi adotada malha com massa específica de 77358,75 elementos/m², correspondendo à configuração '*Extra Fine*' fornecida pelo software. Os parâmetros da malha estão na Tabela 2, e a geometria empregada para o estudo e malha adotada, na Figura 25.

TABELA 2 – Parâmetros da malha para simulação do escoamento.

Máximo tamanho do elemento (m)	0,0145	Fator de curvatura	0,25
Mínimo tamanho do elemento (m)	2,07E-4	Resolução de regiões estreitas	1
Máxima taxa de crescimento	1,1	Número de elementos	79138

FIGURA 25 - Ilustração da malha adotada para o escoamento conforme estudo de convergência.



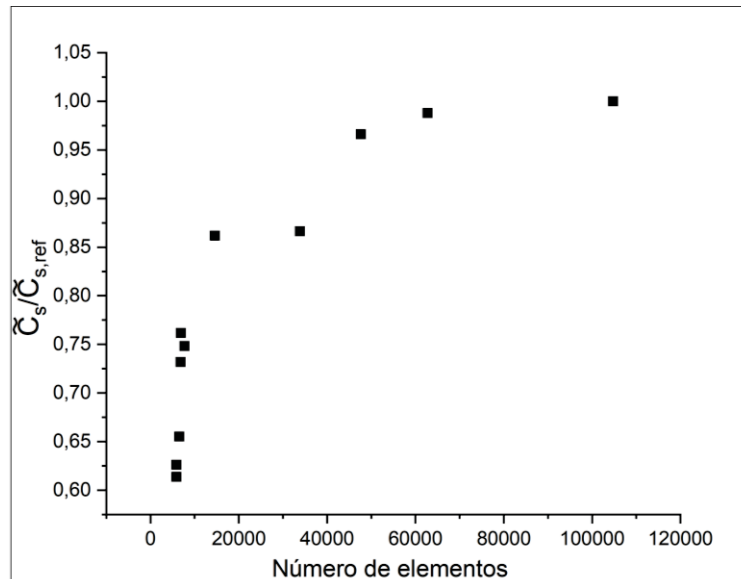
Fonte: A autora (2022)

Um estudo de convergência foi realizado para a simulação do fluxo reativo. A metodologia foi a mesma, porém com adição de duas configurações de malhas mais refinadas em adição às pré-definidas pelo software. A variável de estudo foi a concentração de saída do reator, adimensionalizada em relação à de entrada. Como se trata de um estudo transiente, adotou-se o tempo $t=10$ s para coleta dos dados. Para esta análise, foi estudado um construto com o número de elementos ótimo indicado pelo modelo constructal ($n_1=7$), e um valor intermediário de porosidade aparente ($\varphi_1 = 0,5$). Os resultados estão apresentados na Figura 26.

Dado que o objetivo das simulações numéricas do construto é obter informações qualitativas sobre as variáveis, em especial o perfil de concentrações no reator, foi adotada malha com 47640 elementos, a qual corresponde à configuração '*Extremely Fine*' do *software*. Para simulações com outras condições e geometrias, a mesma configuração foi adotada. Os parâmetros da malha para esta

geometria estão na Tabela 3, e a geometria empregada para o estudo e malha adotada, na Figura 27.

FIGURA 26 - Resultados do estudo de convergência de malha para o fluxo reativo.

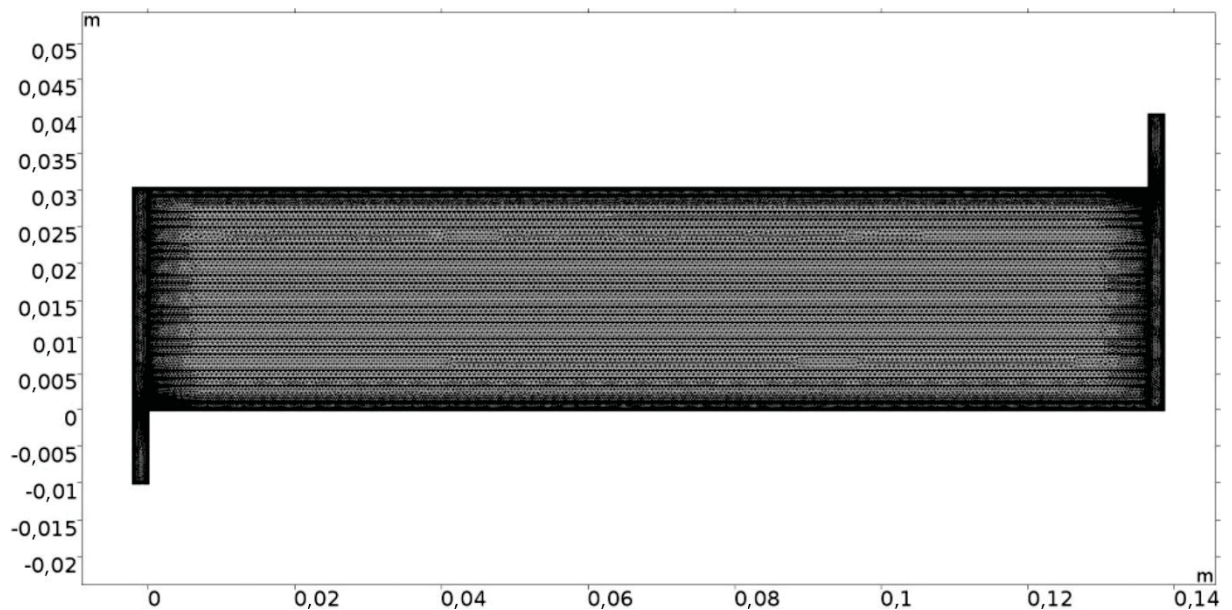


Fonte: A autora (2022)

TABELA 3 – Parâmetros da malha para a simulação do fluxo reativo.

Máximo tamanho do elemento (m)	$6,53 \times 10^{-4}$	Fator de curvatura	0,25
Mínimo tamanho do elemento (m)	$1,01 \text{E-}6$	Resolução de regiões estreitas	1
Máxima taxa de crescimento	1,05	Número de elementos	47640

FIGURA 27 - Ilustração da malha adotada para o escoamento reativo.

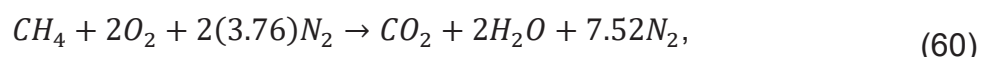


Fonte: A autora (2022)

3.6 DIMENSIONAMENTO

A partir do modelo matemático do reator de captura de carbono e das relações Constructais obtidas, propõe-se metodologia de design e dimensionamento de sistemas de captura de CO₂ por carbonatação mineral. Ela pode ser adaptada para outros tipos de reatores gás-sólido. A metodologia é aplicada para dimensionar reatores de diferentes escalas, usando como referência a potência e eficiência de equipamentos de geração de energia a combustíveis fósseis (aqui, considera-se gás natural) cujos gases de exaustão seriam direcionados ao equipamento de captura de CO₂ por carbonatação mineral. Um envelope de taxas cinéticas da reação é explorado, adotado a partir da revisão de literatura. A caracterização dos gases e reagentes está apresentada a seguir.

Considerou-se, para caracterização dos gases, a combustão do metano com ar, conforme a seguinte relação estequiométrica (BORGNAKKE; SONNTAG, 2013):



O que resulta em fração molar dos gases de exaustão que são direcionados ao equipamento de captura de CO₂ igual a 0,1174 para CO₂ e 0,8826 para N₂.

Para determinação das propriedades dos gases de exaustão, considerou-se a sua composição os gases em base úmida, dado que a água é benéfica à ocorrência da reação. Para evitar condensação, a temperatura de operação do sistema de captura de carbono deve ser superior à temperatura de orvalho. Considerando pressão atmosférica, a temperatura de orvalho para a pressão de vapor de água nos gases (19,263 kPa, calculada para a fração molar igual a 0,1901) é igual a 59,19 °C (BORGNAKKE; SONNTAG, 2013).

Para o dimensionamento, adotaram-se condições e parâmetros que fossem representativos para o processo, conforme a Tabela:

TABELA 4 – Condições e parâmetros para caracterização dos gases de exaustão.

Parâmetro	Valor
Viscosidade dinâmica dos gases (μ_g)	$1,824 \times 10^{-5} \text{ kg/(m.s)}$
Massa específica dos gases (ρ_g)	$0,8357 \text{ kg/m}^3$
Temperatura dos gases (T)	353 K
Eficiência do gerador (η_{ger})	0,3
Eficiência do soprador (η_b)	0,7

Foram consideradas aproximadamente constantes a massa específica e viscosidade dinâmica dos gases de exaustão em relação à pressão, dado que a pressão de entrada no reator é próxima à pressão atmosférica. A massa específica da mistura gasosa foi obtida por:

$$\rho_g = x_{CO_2}\rho_{N_2} + x_{N_2}\rho_{N_2} + x_{H_2O}\rho_{H_2O} \quad (61)$$

Em que x_i são as frações molares das espécies na corrente gasosa e ρ_i são as viscosidades dinâmicas das substâncias à temperatura descrita na Tabela 4 obtidas a partir da lei dos gases ideais e da massa molar das substâncias:

$$\rho_i = \frac{P_{atm} M_i}{R T 10^3} \quad (62)$$

Em que a pressão atmosférica P_{atm} é dada em Pa, a massa molar de cada espécie i M_i em g/mol, a constante universal dos gases em J/mol K, e a temperatura em K. A massa molar da mistura gasosa M_g (g/mol) é dada por:

$$M_g = x_{CO_2}M_{CO_2} + x_{N_2}M_{N_2} + x_{H_2O}M_{N_2} \quad (63)$$

A viscosidade dinâmica da mistura de gases de exaustão foi obtida por:

$$\mu_g = x_{CO_2}\mu_{CO_2} + x_{N_2}\mu_{N_2} + x_{H_2O}\mu_{H_2O} \quad (64)$$

Em que μ_i são as viscosidades dinâmicas das substâncias à temperatura de 353 K e 1 atm conforme apresentado na Tabela 5 e foram obtidas da literatura.

TABELA 5 – Viscosidade dinâmica dos componentes dos gases de exaustão.

Substância	Viscosidade dinâmica a 353 K e 1 atm
N_2 ¹	2,0278x10 ⁻⁵ Pa.s
CO_2 ^{2*}	1,7548 x10 ⁻⁵ Pa.s
H_2O (vapor)	1.1543 x10 ⁻⁵ Pa.s

¹(COLE; WAKEHAM, 1985) ²(FENGHOUR; WAKEHAM; VESOVIC, 1998); * obtido através de interpolação

A quantidade de combustível (metano) necessária (em kg/s), para uma dada potência ($\dot{W}_{ger}, kW$) e eficiência (η_{ger}) do equipamento gerador, pela seguinte equação:

$$\dot{m}_{CH_4} = \frac{\dot{W}_{ger}}{\eta_{ger} PCI_{CH_4} 3,6 \times 10^3} \quad (65)$$

Em que PCI_{CH_4} é o poder calorífico inferior do metano, igual a 50,1 MJ/kg (WILCOX, 2012) ou 13,91 kWh/kg. Calcula-se a vazão molar de gases de exaustão:

$$\dot{n}_{exh} = \frac{\dot{m}_{CH_4} 10^3}{M_{CH_4}} \gamma_{exh} \quad (66)$$

Onde γ_{exh} é a razão estequiométrica que representa o número de mols da mistura de gases de exaustão para cada mol de metano consumido, igual, em base úmida, a 10,52. Então, a vazão mássica de gases de exaustão é calculada pela massa molar da mistura.

Para definir a cinética, considerou-se como substrato principal hidróxido de cálcio, que, com dados na literatura acerca da cinética e propriedades físico-químicas, permitiu “ancorar” o dimensionamento com um modelo mais rigoroso.

Além disso, procurou-se investigar as características do dispositivo tendo em vista as possíveis cinéticas obtidas com outros substratos. O dimensionamento foi realizado a partir da faixa de parâmetros cinéticos selecionada a partir da revisão apresentada na seção 2.4.2 e Apêndice 2. Os comportamentos cinéticos da faixa foram representados graficamente e também podem ser visualizados no Apêndice 2.

Para cada conjunto de parâmetros, estabeleceu-se um valor para X' , ou seja, a razão entre a conversão final atingida e a conversão máxima teórica, definido como 99%, e determinou-se o tempo de reação necessário para que fosse atingido, conforme procedimento descrito na seção 5.1. Os dados de cinética empregados e tempos de operação assim determinados estão apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 – Parâmetros representativos da faixa de cinética com o modelo de recobrimento de superfície.

Parâmetro	Referência	Resíduo	k_1 (min^{-1})	k_2	X_u (teórico)	X_u (tempo final)	Tempo de operação (min)
A	Chang <i>et al.</i> , 2011	UFS	0,019	2,9	0,345	0,345	83,58
B	Shih <i>et al.</i> , 1999 ^a	Ca(OH) ₂	0,079	3,374	0,296	0,296	17,28
C	Pei <i>et al.</i> , 2018	PCFA	0,199	2,277	0,439	0,438	10,16
D	Pan <i>et al.</i> , 2014	RPB	0,69	1,146	0,872	0,872	5,824

^a Condições: Sg = 10 m²/g; RH=70%; T=80 °C.

As características físicas consideradas foram as mesmas para todos os substratos, basearam-se nas características apresentadas para o hidróxido de cálcio no estudo de Shih *et al.* (1999), e estão na Tabela 7.

TABELA 7 – Características do sólido.

Parâmetro	Valor
Diâmetro médio da partícula (d_p)	10^{-4} m
Porosidade da partícula (ε_p)	0,49
Porosidade do leito (ε_b)	0,3
Permeabilidade do leito ^a	$2,512 \times 10^{-11}$ m ²

^a Calculada a partir da Equação 24

3.7 AVALIAÇÃO DO SISTEMA

O sistema de carbonatação mineral projetado conforme relações obtidas pelo método Constructal e método proposto para dimensionamento será avaliado em seu desempenho de captura e consumo energético. Serão considerados parâmetros de:

- 1) Quantidade de CO₂ capturado (n_{capt}), calculado pelo produto do volume de sólido e nível de conversão, dada pelo modelo cinético da reação (SHIH *et al.*, 1999);
- 2) Fração de CO₂ capturado, calculada dividindo-se a quantidade capturada pela quantidade emitida pela planta de geração de energia no mesmo período;
- 3) Requerimento energético para alimentação do sistema.
- 4) Eficiência de Segunda Lei;
- 5) Penalidade energética de operação do sistema em relação à planta;

6) Penalidade energética em relação ao CO₂ efetivamente capturado.

O requerimento energético de operação é calculado a partir da potência requerida pela equação:

$$\dot{W}_1 = \frac{\dot{m}_1 \Delta P_1}{\rho} \quad (67)$$

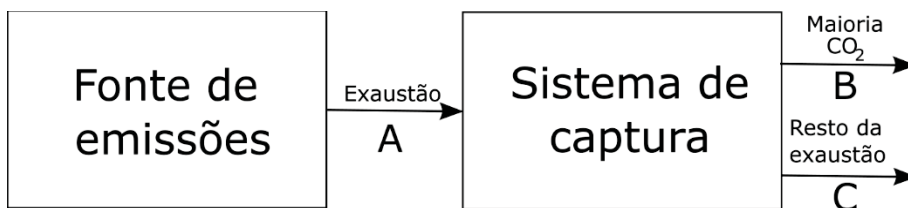
Em que $\dot{m}_1$ é a vazão mássica de gás, ΔP_1 a queda de pressão no reator, e ρ a massa específica da corrente gasosa. Considerou-se uma eficiência do soprador igual a 70% por ser um valor típico para este tipo de sistema.

Para comparação, o trabalho mínimo para captura (kJ/mol) foi estimado a partir da equação (WILCOX, 2012):

$$W_{min} = RT[n_B^{CO_2} \ln(x_B^{CO_2}) + n_B^{B-CO_2} \ln(x_B^{B-CO_2})] + RT[n_C^{CO_2} \ln(x_C^{CO_2}) + n_C^{C-CO_2} \ln(x_C^{C-CO_2})] - RT[n_A^{CO_2} \ln(x_A^{CO_2}) + n_A^{A-CO_2} \ln(x_A^{A-CO_2})] \quad (68)$$

Em que R é a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta da corrente gasosa, $x_i^{CO_2}$ a fração molar de CO₂ na mistura gasosa i , $x_i^{i-CO_2}$ representa o remanescente de uma dada corrente gasosa i . O índice i representa as correntes gasosas A (corrente proveniente da fonte de emissões, contendo CO₂ e que é destinada ao sistema de captura), B (corrente que sai do sistema de captura e contém principalmente CO₂ dependendo da pureza do processo) ou C (corrente que sai do sistema de captura e contém principalmente o restante dos gases presentes na corrente A). As correntes podem ser visualizadas na Figura 28.

FIGURA 28 - Correntes A, B e C entrando e deixando o sistema de captura.



Fonte: A autora (2022)

A eficiência de Segunda Lei dá uma medida da irreversibilidade de um processo e mostra o quanto um dado processo de captura está do seu limite termodinâmico (BUDZIANOWSKI, 2017). Ela é dada pela razão entre o trabalho mínimo e o trabalho real para um dado processo (WILCOX, 2012).

A penalidade energética é definida para sistemas de captura de CO₂ como a fração que deve ser dedicada para CCS para dada quantidade de trabalho produzido, e pode se manifestar como o combustível adicional requerido para manter a potência de saída de uma planta de energia constante, ou como a perda de potência para uma alimentação constante de combustível (HOUSE *et al.*, 2009).

Neste trabalho, a segunda opção é adotada, e assim a penalidade energética (f) é calculada como a razão entre a quantidade bruta de energia gerada com a quantidade de combustível fornecida para planta (considerando as perdas), e a quantidade de energia requerida para alimentar o sistema de captura, também calculada pela Equação (67). A penalidade energética também é comparada com uma penalidade termodinâmica mínima, calculada a partir do trabalho mínimo para o processo, conforme metodologia proposta por Bhowm e Freeman (2011), e assim calculada como:

$$f_{min} = \frac{W_{min} n_{capt}}{\dot{W}_{ger} t_{op}} \quad (69)$$

Em que $\dot{W}$ é a potência do sistema gerador, t_{op} é o tempo de operação do sistema de captura de carbono, n_{capt} é a quantidade de CO₂ capturado, M_{CH_4} e PCI_{CH_4} respectivamente a massa molar e o poder calorífico inferior do metano, e η_{ger} a eficiência do sistema gerador a combustão.

Por fim, reconhecendo que, para sistemas com frações de captura (item 2) baixas, o indicador de penalidade energética conforme apresentado acima pode não ser um parâmetro tão útil para avaliar o sistema, posto que nem todo o CO₂ emitido pela planta geradora é capturado, outra metodologia de cálculo é proposta e se baseia na quantidade de CO₂ efetivamente capturada.

Para a reação de combustão do metano, dado que o coeficiente estequiométrico entre CH₄ e CO₂ é 1:1, tem-se que cada molécula de CO₂ capturado associa-se a uma de CH₄ oxidada, dividido pela eficiência do processo de

combustão. Por sua vez, associa-se o número de mols de CH₄ consumido com uma quantidade de energia e pode-se calcular a penalidade energética com base no CO₂ capturado:

$$f_{co_2} = \frac{\dot{W}t_{op}}{n_{capt}M_{CH_4}PCI_{CH_4}\eta_{ger}} \quad (70)$$

Os resultados obtidos são comparados com os valores mínimos termodinâmicos e com dados da literatura para sistemas de captura de carbono.

4 DESIGN CONSTRUCTAL DE REATORES GÁS-SÓLIDO

O reator gás-sólido, cuja configuração geral já foi apresentada, é visto como um sistema de fluxo de tamanho finito com liberdade para modificar sua configuração. Para persistir no tempo, ele evoluiria de modo a possibilitar maior acesso das espécies reagentes sob as restrições de um tamanho finito (volume) e vazão mássica.

Nesta seção, os graus de liberdade relacionados às características geométricas do reator são explorados, em especial no que se refere ao empacotamento do sistema. Este objetivo é perseguido na direção de pequeno para grande, hierarquicamente, de acordo com o método Constructal (BEJAN; LORENTE, 2008; RIVERA-ALVAREZ; BEJAN, 2003).

4.1 ESCOAMENTO NO LEITO E CANAIS LIVRES COM FLUXO LAMINAR

Aumentar o acesso de fluxo do reator significa minimizar o consumo energético (sopradors) requerido para fazer a corrente gasosa atravessar o sistema, o que é o mesmo que minimizar a queda de pressão (ΔP) entre os pontos de entrada e saída da corrente para uma dada vazão mássica de alimentação. Assim, inicia-se por estudar, por meio de expressões analíticas para a queda de pressão, a influência dos graus de liberdade do sistema na sua queda de pressão.

Considera-se primeiramente o caso mais simples de escoamento estacionário unidimensional, laminar, incompressível e plenamente desenvolvido (escoamento de Poiseuille). Para que o escoamento seja considerado laminar, o número de Reynolds calculado pelo diâmetro hidráulico deve ser inferior a 2300 (BEJAN; LORENTE, 2008).

Para um escoamento de Poiseuille, o fator de fricção assume a forma:

$$f = \frac{Po}{Re_{dh}} \quad (71)$$

Em que Po é a constante de Poiseuille, igual a 24 para canais entre placas paralelas. Substituindo na expressão geral de perda de carga, tem-se:

$$\Delta P = \frac{48LU\mu}{(D_h)^2} \quad (72)$$

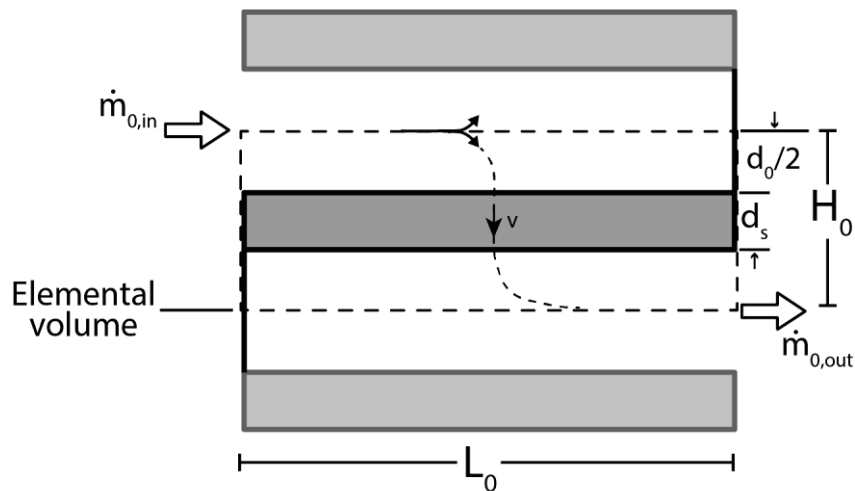
Para um canal de placas paralelas, o diâmetro hidráulico é dado por:

$$D_h = \left(\frac{2d_0W}{d_0 + W} \right) \quad (73)$$

4.1.1 Volume elementar

Conforme o método Constructal, inicia-se o processo de design identificando o “volume elementar” (V.E.) do processo, ou seja, a menor unidade de tamanho finito que é capaz de realizar o processo desejado; bem como os seus graus de liberdade (GL) e restrições. Para o processo conforme descrito na seção de caracterização do sistema, este volume elementar consiste em uma pilha formada por um leito poroso de dimensões L_0 (comprimento) e d_s (espessura), e duas metades de canal livre tanto acima quanto abaixo do leito, correspondendo aos canais de alimentação e exaustão ou coleta, ambos de dimensões L_0 (comprimento) e $d_0/2$ (espessura), com altura total do elemento igual a $H_0 = d_s + d_0$, conforme a Figura 29.

FIGURA 29 - Volume elementar do processo (delimitado pela linha tracejada), composto pelo leito poroso (cinza escuro) e metades de canal de alimentação e coleta de gás (branco) dispostos imediatamente acima e abaixo do leito, alimentado por uma vazão de gás $\dot{m}_{0,in}$.



Fonte: A autora (2022)

Também se inicia a análise das principais características do sistema considerando que a sua largura, W (sentido perpendicular à página), é fixa. Dessa forma, o tamanho global do volume elementar (A_0) é fixo, $A_0 = H_0 L_0$, sendo H_0 a espessura total da pilha, de ordem $H_s = (d_0 + d_s)$.

A área de meio poroso A_s é ditada pela porosidade aparente $\varphi_0 = 1 - (A_s/A_0)$. O volume elementar é alimentado com uma corrente de mistura gasosa de vazão mássica fixa $\dot{m}_0$, em que a corrente percorrendo cada leito é igual a $\dot{m}_s = \dot{m}_0/2$. Os dutos de exaustão possuem a mesma geometria que os dutos de alimentação.

Dadas estas restrições ao VE, resta um Grau de Liberdade para as escalas geométricas do volume elementar, o qual se escolhe como formular, neste trabalho, como a razão de aspecto $\widetilde{H}_0/\widetilde{L}_0$, em que $\widetilde{H}_0 = H_0/(A_0)^{1/2}$ e $\widetilde{L}_0 = L_0/(A_0)^{1/2}$.

A queda de pressão no volume elementar (ΔP_0) tem três componentes: quedas de pressão na direção L_0 ($\Delta P_{L0,in}$ e $\Delta P_{L0,out}$) e queda de pressão no leito poroso (ΔP_s):

$$\Delta P_0 = \Delta P_{L0,in} + \Delta P_s + \Delta P_{L0,out} \quad (74)$$

Considerando fluxo de Poiseuille (laminar e incompressível) no canal livre, e escoamento de Darcy no leito poroso, cada termo das quedas de pressão pode ser estimado analiticamente com base na velocidade média em cada um dos canais (BEJAN; LORENTE, 2008), e ao substituir as expressões para vazões de fluxo e velocidades, pode-se escrever a expressão acima como:

$$\Delta P_0 = \Delta P_{L0,in} + \Delta P_s + \Delta P_{L0,out} = \frac{\dot{m}_0' \mu}{\rho} \left[\frac{12L_0}{d_0^3} + \frac{ds}{2KL_0} + \frac{12L_0}{d_0^3} \right] = \frac{\dot{m}_0' \mu}{\rho} \left[\frac{24L_0}{d_0^3} + \frac{ds}{2KL_0} \right] \quad (75)$$

Considera-se que, para concentrações de CO_2 na corrente de exaustão da ordem encontrada usualmente para gases de exaustão de processos de combustão, e conforme o modelo empregado, $\dot{m}_{0,in}' \sim \dot{m}_{0,out}'$, pode-se escrever as dimensões d_s , d_0 e L_0 em termos das restrições A_0 , φ_0 e do GL $\widetilde{H}_0/\widetilde{L}_0$:

$$d_s = \frac{A_0}{L_0} (1 - \varphi_0) \quad (76)$$

$$d_0 = \frac{A_0 \varphi_0}{L_0} \quad (77)$$

$$L_0 = \left(A_0 / \frac{\widetilde{H}_0}{\widetilde{L}_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (78)$$

De modo que:

$$\Delta P_0 = \frac{\dot{m}_0' \mu}{\varphi_0^3 A_0^{\frac{1}{2}} \rho K^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{24 K^{\frac{1}{2}}}{A_0^{\frac{1}{2}} \varphi_0^3 \left(\frac{\widetilde{H}_0}{\widetilde{L}_0} \right)^2} + \frac{A_0^{\frac{1}{2}} (1 - \varphi_0) \widetilde{H}_0}{2 K^{\frac{1}{2}} \widetilde{L}_0} \right] \quad (79)$$

O termo fora dos colchetes dá a ordem de magnitude da queda de pressão no V.E. A partir deste termo, considerando uma porosidade aparente de referência $\varphi_{0,ref}$ da ordem de 0,01, define-se queda de pressão de referência para o V.E.:

$$\Delta P_{0,ref} = \frac{\dot{m}_0' \mu}{\rho \varphi_{0,ref}^3 A_0^{\frac{1}{2}} K^{\frac{1}{2}}} \quad (80)$$

A qual se usa para adimensionalizar a queda de pressão, conforme a expressão:

$$\Delta \tilde{P}_0 = \frac{\Delta P_0}{\Delta P_{0,ref}} \quad (81)$$

O primeiro termo dentro dos colchetes na Equação (79) diminui com $\left(\frac{\widetilde{H}_0}{\widetilde{L}_0} \right)^2$, enquanto o segundo aumenta com $\widetilde{H}_0 / \widetilde{L}_0$, indicando a existência de um $\widetilde{H}_0 / \widetilde{L}_0$ ótimo que minimiza ΔP_0 . Esta queda de pressão mínima para o volume elementar é encontrada fazendo $\frac{\partial(\Delta P_0)}{\partial n} = 0$ de modo que a razão de aspecto ótima $\left(\frac{\widetilde{H}_0}{\widetilde{L}_0} \right)_{opt}$:

$$\left(\frac{\widetilde{H}_0}{\widetilde{L}_0}\right)_{opt} \approx \frac{3^{\frac{1}{3}} 4 K^{\frac{1}{3}}}{A_0^{\frac{1}{3}} \varphi_0 (1 - \varphi_0)^{\frac{1}{3}}} \quad (82)$$

A queda de pressão mínima correspondente será:

$$\Delta P_{0,m} \approx 3^{\frac{4}{3}} \frac{\dot{m}_0' \mu}{\rho} \frac{(1 - \varphi_0)^{\frac{2}{3}}}{\varphi_0} \left(\frac{1}{K^2 A_0}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (83)$$

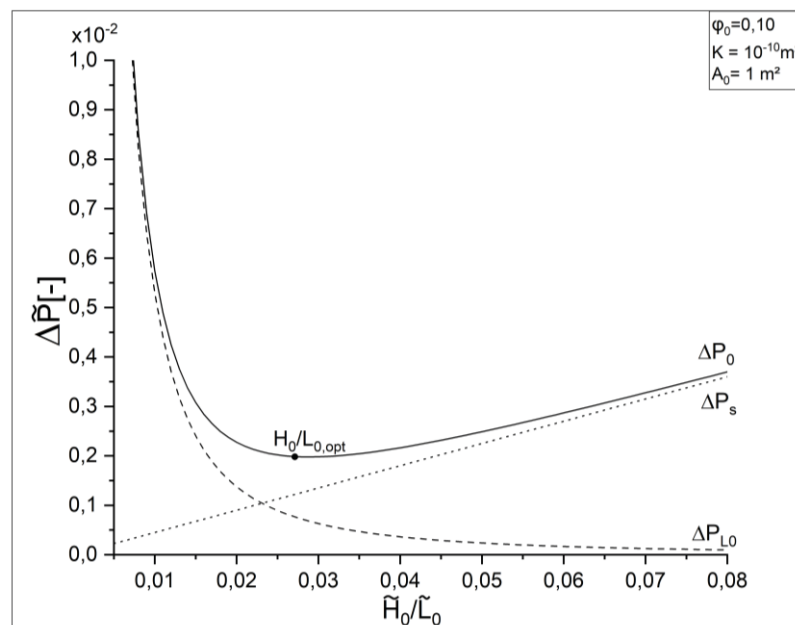
O efeito de $\left(\frac{\widetilde{H}_0}{\widetilde{L}_0}\right)_{opt}$ sobre a queda de pressão pode ser observado ao se variar o GL $\left(\frac{\widetilde{H}_0}{\widetilde{L}_0}\right)$ e verificar seu efeito na queda de pressão adimensional (com respeito a $\Delta P_{0,ref}$) no V.E., como mostrado na Figura 30 para os parâmetros e condições apresentadas na Tabela 8. Outros parâmetros estão indicados na Figura 30.

TABELA 8 – Condições e parâmetros para estudo dos Constructos.

Parâmetro	Valor
Espessura do construto (W)	0,1 m
Viscosidade dinâmica dos gases (μ_g)	$1,825 \times 10^{-5}$ kg/(m.s)
Massa específica dos gases (ρ_g)	$1,204$ kg/m ³

FIGURA 30 - Queda de pressão adimensional do volume elementar com relação à variação em

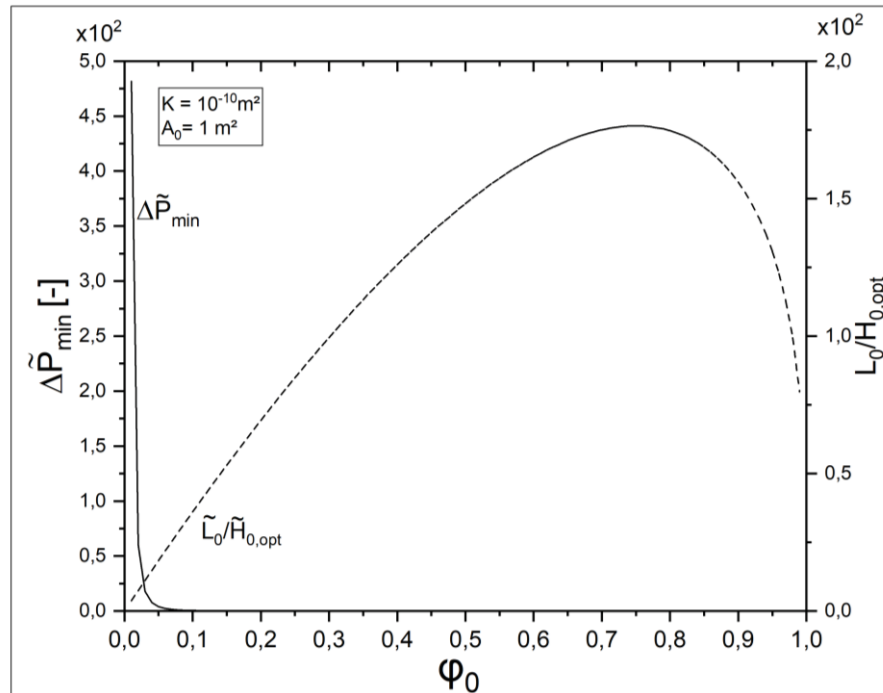
$\widetilde{H}_0/\widetilde{L}_0$.



Fonte: A autora (2022)

Os resultados mostram o compromisso entre os dois termos da queda de pressão total (no canal livre e no leito), à medida em que se varia a razão de aspectos do volume elementar, e mostram que é possível encontrar uma razão de aspecto $\widetilde{H}_0/\widetilde{L}_0$ ótima que leva a uma queda de pressão mínima. Este valor ótimo está de acordo com o princípio da equidistribuição de imperfeições, dado que a queda de pressão no volume elementar é mínima quando os dois termos da queda de pressão são da mesma ordem de magnitude. Também é possível explorar a “paisagem” de configurações ótimas, calculando $(\widetilde{H}_0/\widetilde{L}_0)_{opt}$ para diferentes valores de φ_0 . A variação de $\Delta\widetilde{P}$ e $(\widetilde{L}_0/\widetilde{H}_0)_{opt}$ com relação a φ_0 está na Figura 31.

FIGURA 31 – Variação de $\widetilde{H}_0/\widetilde{L}_{0,opt}$ com φ_0 .



Fonte: A autora (2022)

Os resultados mostram que o volume elementar deve ser mais comprido do que alto para qualquer porosidade aparente, mas que, à medida que se varia este parâmetro, valores ótimos para a razão de aspecto (quando expresso como $\widetilde{L}_0/\widetilde{H}_0$) atingem um valor máximo possível. Os resultados também mostram que, desde que $\widetilde{L}_0/\widetilde{H}_0,opt$ seja empregado, as quedas de pressão são da mesma ordem de magnitude uma extensa faixa de valores de porosidade aparente.

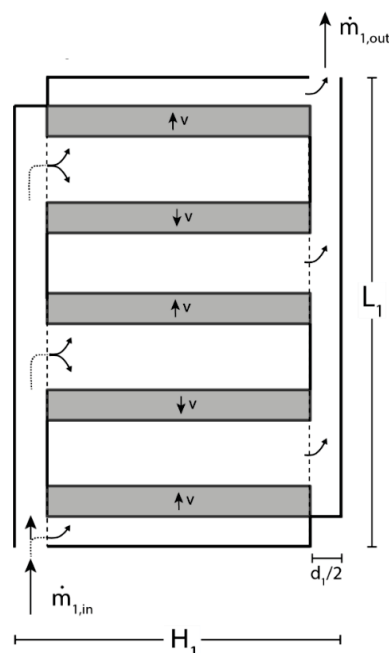
Nesta seção, determinou-se como a queda de pressão, como parâmetro para representar o gasto energético, varia com as características geométricas do volume elementar. Esta é a menor escala do Sistema que reflete o processo principal do Sistema de captura de carbono.

4.1.2 Primeiro Constructo

A partir desta seção, procura-se demonstrar que existe um número ótimo de volumes elementares que precisam ser agrupados para que a queda de pressão no conjunto seja mínima. Tal como em Bejan and Rivera-Alvarez (2003), a sequência de construção leva a estruturas de fluxo consistindo de duas árvores cujas copas se tocam, do tipo hierárquico que já foi previamente construído para fluxo de calor e fluidos (BEJAN, 2001; BEJAN; ERRERA, 1997).

Considera-se a seguir o Primeiro Constructo (PC) do sistema, que corresponde a um conjunto de n_1 volumes elementares, com a adição de um canal de alimentação e um canal de coleta para o grupo, como ilustrado na Figura 32. O conjunto é alimentado com uma mistura gasosa de vazão mássica $\dot{m}_1'$, em que a corrente passando por cada canal é $\dot{m}_0' = \frac{2\dot{m}_1'}{(n)}$.

FIGURA 32 - Primeiro Constructo, composto por uma associação de n_1 volumes elementares, mais um canal de alimentação e um de coleta, alimentado com vazão $\dot{m}_1$.



Fonte: A autora (2022)

O tamanho global do Primeiro Constructo (A_1) é fixo, $A_1 \sim L_0 L_1$ em que L_1 é a espessura total da pilha, de ordem $L_1 = n_1 H_0$. Ressalta-se que as dimensões na direção de fluxo nos canais são denotadas como comprimento (L_i), e as na direção perpendicular ao fluxo são descritas como espessura (d_i) e altura (H_i), com o índice i indicando o nível do construto.

Assume-se que a dimensão d_1 é proporcional à altura do construto, sendo uma pequena fração dela ($H_1 \approx L_0$):

$$\frac{d_1}{L_0} \ll 1 \quad (84)$$

Isso significa que se assume que $d_0 \ll L_0$, dado que d_1 não pode ser menor do que d_0 , sob o risco de se violar a consideração de fluxo de Poiseuille. Pode-se escrever que a área do Primeiro Constructo é de ordem $A_1 \sim L_0 L_1$, e a porosidade aparente do Primeiro Constructo, aproximada para a mesma do volume elementar $\varphi_1 \sim \varphi_0$.

Dadas essas restrições para o PC, resta um grau de Liberdade para o construto, que é o número de elementos no conjunto (n_1). A partir desta formulação, podem-se estudar os efeitos do G.L. nas figuras de mérito. Novamente, estuda-se em primeiro lugar a queda de pressão no construto (ΔP_1). A qual tem três componentes: na direção L_0 do volume elementar (ΔP_{L0}), no leito poroso (ΔP_s), e na direção L_1 do Primeiro Constructo. Considerando a razão de aspecto ótima do V.E. $\left(\frac{\widetilde{H}_0}{\widetilde{L}_0}\right)_{opt}$, a soma $\Delta P_{L0} + (\Delta P_s)$ será da ordem de $\Delta P_{0,min}$, de modo que se pode escrever:

$$\Delta P_1 \approx \Delta P_{0,min} + \Delta P_{L1} \quad (85)$$

Substituindo expressões para as vazões mássicas e velocidades, e as dimensões d_1, L_1 por expressões escritas em função das restrições A_1, φ_0 , do parâmetro $\frac{\widetilde{d}_1}{\widetilde{L}_0}$ e dos G.L. $\widetilde{H}_0/\widetilde{L}_0$ e n_1 , apresentadas a seguir:

$$d_1 \approx \frac{\widetilde{d}_1 \widetilde{H}_0}{\widetilde{L}_0} \left(\frac{A_1}{n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (86)$$

$$L_0 = \left(\frac{A_1}{n_1 \frac{\widetilde{H}_0}{\widetilde{L}_0}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (87)$$

Pode-se, então, escrever:

$$\Delta P_1 \approx \Delta P_{L1} + \Delta P_{0,min} \approx \frac{\dot{m}_1' \mu}{A_1^{\frac{1}{2}} \rho K^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{48 n_1^2 K^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{\widetilde{d}_1}{\widetilde{L}_0} \right)^3 A_1^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\widetilde{H}_0}{\widetilde{L}_0} \right)^2 + \frac{2 \cdot 3^{\frac{4}{3}} (1 - \varphi_1)^{\frac{2}{3}}}{n_1^{\frac{2}{3}} \varphi_1} \left(\frac{A_1}{K} \right)^{\frac{1}{6}} \right] \quad (88)$$

Finalmente, substituindo a expressão para $\left(\frac{\widetilde{H}_0}{\widetilde{L}_0} \right)_{opt}$ obtém-se a queda de pressão minimizada uma vez:

$$\Delta P_{1,m} \approx \frac{2 \cdot 3^{\frac{4}{3}} \dot{m}_1' \mu}{A_1^{\frac{1}{2}} \rho K^{\frac{1}{2}} \varphi_1} \left[\frac{2^7 3^{\frac{1}{3}} n_1^{\frac{8}{3}} K^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{\widetilde{d}_1}{\widetilde{L}_0} \right)^3 \varphi_1 (1 - \varphi_1)^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{K}{A_1} \right)^{\frac{7}{6}} + \frac{(1 - \varphi_1)^{\frac{2}{3}}}{n_1^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{A_1}{K} \right)^{\frac{1}{6}} \right] \quad (89)$$

O termo fora dos colchetes dá a ordem de magnitude da queda de pressão. partir deste termo e considerando uma porosidade aparente de referência da ordem de 0,01, define-se a queda de pressão de referência no Primeiro Constructo:

$$\Delta P_{1,ref} = \frac{2 \cdot 3^{\frac{4}{3}} \dot{m}_1' \mu}{A_1^{\frac{1}{2}} \rho K^{\frac{1}{2}} \varphi_{1,ref}} \quad (90)$$

A qual é empregada para adimensionalizar a queda de pressão, conforme:

$$\Delta \tilde{P}_1 = \frac{\Delta P_1}{\Delta P_{1,ref}} \quad (91)$$

O primeiro termo dentro dos colchetes na expressão (89) aumenta com $n_1^{8/3}$ enquanto o segundo diminui com $n_1^{2/3}$, indicando a existência de um valor ótimo

para n_1 que minimiza $\Delta P_{1,m}$. A queda de pressão mínima para o construto é encontrada fazendo $\frac{\partial(\Delta P_1)}{\partial n} = 0$ de modo que o número ótimo de volumes elementares $n_{1,opt}$:

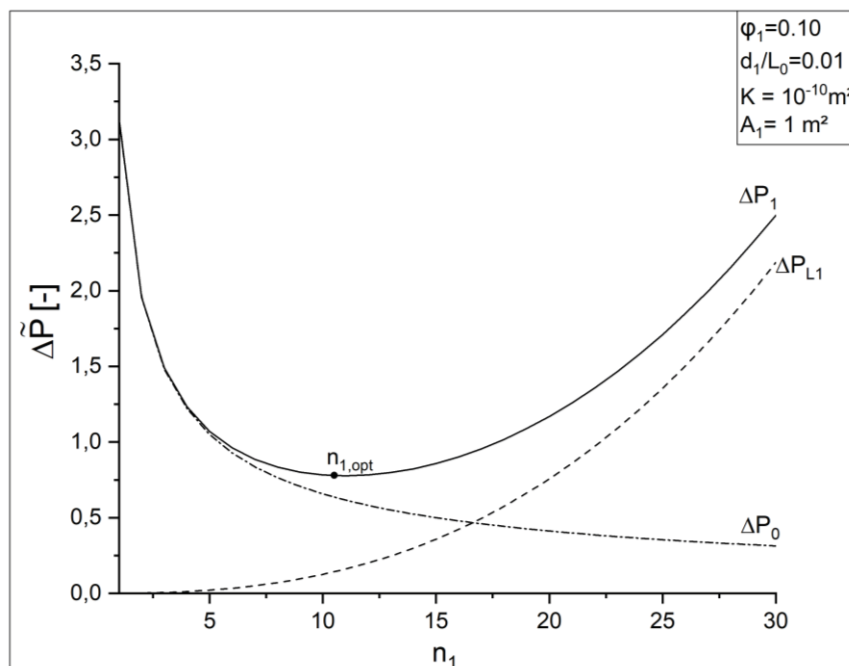
$$n_{1,opt} \approx \frac{\varphi_1^{\frac{3}{10}}}{\frac{27}{2^{10}} \frac{1}{3^{10}}} \left(\frac{d_1}{L_0} \right)^{\frac{9}{10}} \left(\frac{(1 - \varphi_1) A_1}{K} \right)^{\frac{2}{5}} \quad (92)$$

A queda de pressão mínima correspondente será:

$$\Delta P_{1,min} \approx \frac{2^4 3^5 m_1' \mu}{\rho \varphi_1^{\frac{6}{5}}} \left(\frac{d_1}{L_0} \right)^{-\frac{3}{5}} \left(\frac{1}{A_1^3 K^2} \right)^{\frac{1}{5}} (1 - \varphi_1)^{\frac{2}{5}} \quad (93)$$

O efeito de $n_{1,opt}$ sobre a queda de pressão pode ser visto ao se variar o G.L. (n_1) e verificar seu efeito na queda de pressão adimensional (com relação a $\Delta P_{1,ref}$) no Primeiro Construto, como ilustrado na Figura 33 para os parâmetros apresentados na Tabela 8. O valor de $n_{1,opt}$ que deve levar à queda de pressão mínima é indicado.

FIGURA 33 - Efeito do número de elementos no Primeiro Construto na queda de pressão adimensional.

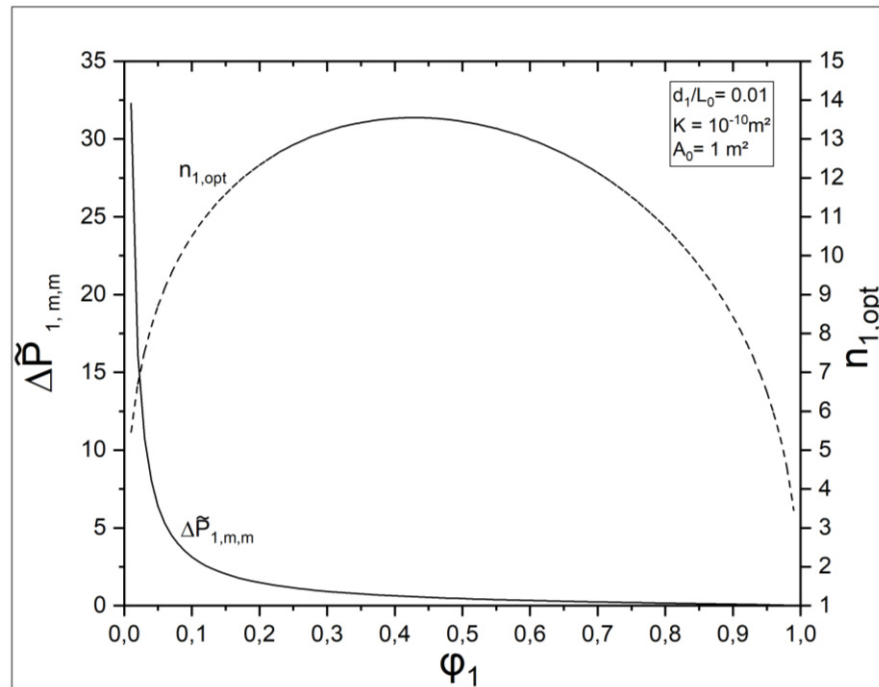


Fonte: A autora (2022)

Os resultados mostram que, para cada valor de porosidade aparente, há um número ótimo de elementos no Primeiro Constructo que leva a quedas de pressão mínimas, e que, conforme o princípio da equipartição das imperfeições, isto ocorre quando os dois termos da queda de pressão no construto (no volume elementar e no canal L_1) são da mesma ordem de magnitude.

Pode-se explorar a paisagem de configurações ótimas calculando-se $n_{1,opt}$ para diferentes valores de porosidade aparente. A variação da queda de pressão duas vezes minimizada $\Delta\tilde{P}_{1m,m}$ e $n_{1,opt}$ com φ_1 está na Figura 34.

FIGURA 34 - Variação das quedas de pressão adimensionais e $n_{1,opt}$ com a porosidade aparente φ_1



Fonte: A autora (2022)

Os resultados demonstram a tendência do número ótimo de elementos no Primeiro Constructo para as condições e faixa de porosidade aparente estudadas, a qual aumenta até atingir um máximo número de elementos. Para os parâmetros empregados, a faixa de $n_{1,opt}$ varia de 5 a 30. A curva de $\Delta\tilde{P}_{1m,m}$ mostra que há uma porosidade aparente limite além da qual a queda de pressão duas vezes minimizada se torna assintótica.

A potência total requerida para alimentar o Primeiro Constructo é estimada assumindo fluido incompressível e compressão reversível (BEJAN; LORENTE, 2008):

$$\dot{W}_1' = \frac{\dot{m}_1' \Delta P_1}{\rho} \quad (94)$$

Em que ΔP_1 é a queda de pressão mínima encontrada pela Eq. (93). Considerando que $\dot{m}_1'$ escala com $\dot{m}''' A_1$, em que a vazão mássica deve ser proporcional à taxa de remoção requerida $\dot{m}'''$, a potência de alimentação para o Primeiro Constructo é:

$$\dot{W}_1' \sim \frac{2^4 3^{\frac{3}{5}} (\dot{m}''')^2 A_1^{7/5} \nu \left(\frac{\widetilde{d}_1}{\widetilde{L}_0} \right)^{-\frac{3}{5}} (1 - \varphi_1)^{\frac{2}{5}}}{\rho K^{\frac{2}{5}} \varphi_1^{\frac{6}{5}}} \quad (95)$$

Em que ν é a viscosidade cinemática. A Equação (95) mostra que a potência de alimentação requerida aumenta com $A_1^{7/5}$ à medida em que o tamanho total do Primeiro Constructo aumenta. Não apenas construtos maiores requerem maior potência, mas também a taxa de aumento da potência requerida aumenta com A_1 .

Na próxima seção, aborda-se um construto de ordem mais alta para investigar se é possível desacelerar esta tendência ao empregar uma configuração de fluxo diferente, a exemplo do trabalho de Rivera-Alvarez e Bejan (2004).

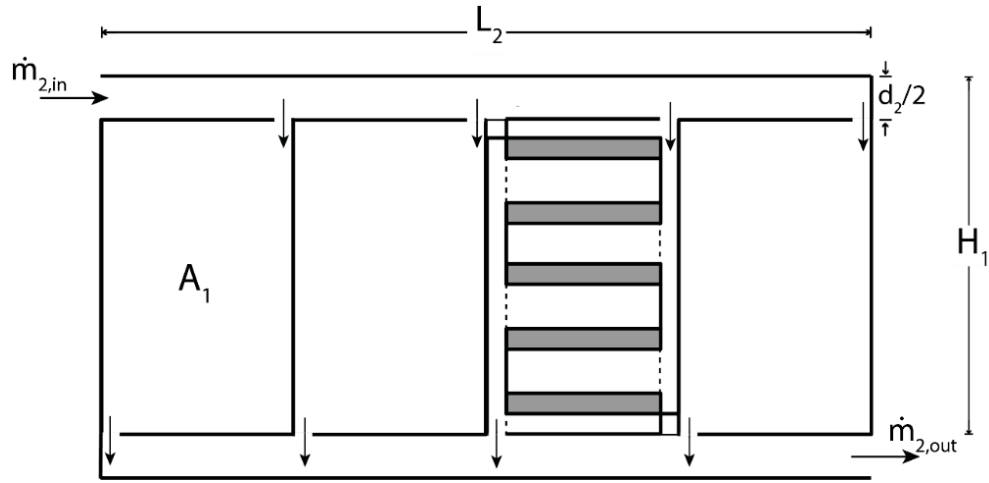
4.1.3 Segundo Construto

Estuda-se a seguir o 'Segundo Constructo' (SC) para a configuração de fluxo do Sistema, que corresponde a uma associação de n_2 primeiros construtos, com adição de um canal de alimentação e um de coleta, como ilustrado na Figura 35. O conjunto é alimentado com uma mistura gasosa de vazão total $\dot{m}_2'$, em que a corrente passando em cada Primeiro Constructo é $\dot{m}_1' = \frac{\dot{m}_2'}{(n_2)}$.

O tamanho global do Segundo construto (A_2) é fixo, $A_2 \sim L_1 L_2$ em que L_2 é a espessura total da pilha, de ordem $L_2 \sim n_2 L_0$. Assume-se que a dimensão d_2 escala com, e é uma pequena fração da espessura do construto inteiro:

$$\frac{d_2}{L_1} \ll 1 \quad (96)$$

FIGURA 35 - Segundo Constructo, composto por uma associação de n_2 volumes elementares, mais um canal de alimentação e um de coleta, alimentado com vazão $\dot{m}_2'$.



Fonte: A autora (2022)

Assim, a porosidade aparente do Primeiro Constructo pode ser aproximada pela do Primeiro Constructo e consequentemente, do volume elementar $\varphi_2 \sim \varphi_1 \sim \varphi_0$.

Dadas estas restrições ao SC, resta um Grau de Liberdade para ele, que é o número de elementos no conjunto (n_2). A partir dessa formulação, estudam-se os efeitos do grau de Liberdade na figura de mérito, a qual novamente é escolhida como a queda de pressão no construto, que, no Segundo Constructo (ΔP_2), tem quatro componentes: na direção L_0 do volume elementar (ΔP_{L0}), no leito poroso (ΔP_s), na direção L_1 do Primeiro Constructo, e na direção L_2 do Segundo Constructo. Aplicando-se a razão de aspecto ótima do volume elementar $\left(\frac{\bar{H}_0}{\bar{L}_0}\right)_{opt}$ e o número ótimo de elementos no Primeiro Constructo n_1 , a soma dos três primeiros termos será da ordem $\Delta P_{1,m,m}$, de modo que:

$$\Delta P_2 \approx \Delta P_{1,m,m} + \Delta P_{L2} \quad (97)$$

Substituindo-se as expressões para vazões mássicas e velocidades, bem como substituindo as dimensões d_2, L_2 por expressões escritas em função das restrições A_2, φ_2 dos parâmetros $\frac{\bar{d}_2}{\bar{L}_1}, \frac{\bar{d}_1}{\bar{L}_0}$ e dos G.L. $\bar{H}_0/\bar{L}_0, n_1, n_2$, apresentadas a seguir:

$$d_2 = \frac{\widetilde{d}_2}{\widetilde{L}_1} L_1, L_1 = \left(\frac{\widetilde{H}_0}{\widetilde{L}_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{n_1 A_2}{n_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (98)$$

Pode-se escrever:

$$\Delta P_2 \approx \Delta P_{L2} + \Delta P_{1,min} \approx \frac{2^4 \dot{m}_2' \mu}{\rho A_2^{\frac{1}{2}} K^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{3^{\frac{3}{5}} (1 - \varphi_2)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{\widetilde{d}_1}{\widetilde{L}_0} \right)^{-\frac{3}{5}} \left(\frac{A_2}{K} \right)^{-\frac{1}{10}} +}{2^{\frac{16}{5}} 3^{\frac{10}{11}} n_2^{\frac{12}{5}} \frac{\varphi_2^{\frac{6}{5}} \left(\frac{\widetilde{d}_1}{\widetilde{L}_0} \right)^{-\frac{12}{5}} \left(\frac{\widetilde{d}_2}{\widetilde{L}_1} \right)^{-3} \left(\frac{A_2}{K} \right)^{-\frac{9}{10}}}} \right] \quad (99)$$

O termo fora dos colchetes dá a ordem de magnitude da queda de pressão no Segundo Constructo. A partir dele, considerando uma porosidade aparente de referência $\varphi_{2,ref}$ da ordem de 0,01, define-se uma queda de pressão de referência:

$$\Delta P_{2,ref} = \frac{2^{\frac{36}{5}} 3^{\frac{10}{11}} \dot{m}_2' \mu}{A_2^{\frac{1}{2}} \rho K^{\frac{1}{2}} \varphi_{2,ref}} \quad (100)$$

O primeiro termo dentro dos colchetes na Equação (99) diminui com $n_2^{2/5}$, enquanto o segundo aumenta com $n_1^{12/5}$, indicando a existência de um n_2 ótimo que minimiza $\Delta P_{2,m}$. A queda de pressão mínima é encontrada fazendo $\frac{\partial(\Delta P_2)}{\partial n_2} = 0$ tal que o número ótimo de elementos no Segundo Constructo $n_{2,opt}$ é:

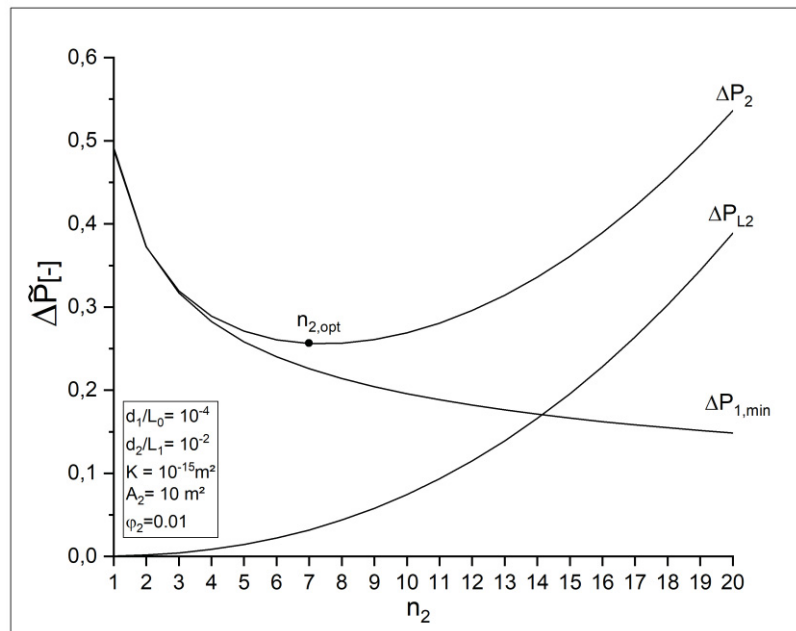
$$n_{2,opt} \approx \frac{1}{2^{\frac{47}{28}} 3^{\frac{36}{77}}} \frac{(1 - \varphi_2)^{\frac{2}{7}} \left(\frac{\widetilde{d}_1}{\widetilde{L}_0} \right)^{-\frac{9}{14}} \left(\frac{\widetilde{d}_2}{\widetilde{L}_1} \right)^{\frac{15}{14}} \left(\frac{A_2}{K} \right)^{-\frac{2}{7}}}{\varphi_2^{\frac{6}{7}}} \quad (101)$$

A queda de pressão mínima correspondente é, então:

$$\Delta P_{2,min} \approx \frac{2^{\frac{14}{3}} 3^{\frac{4}{5}} \dot{m}_2' \mu (1 - \varphi_2)^{\frac{2}{7}} \left(\frac{\widetilde{d}_1}{\widetilde{L}_0} \right)^{-\frac{6}{7}} \left(\frac{\widetilde{d}_2}{\widetilde{L}_1} \right)^{-\frac{3}{7}} \left(\frac{1}{A_2^5 K^2} \right)^{\frac{1}{7}}}{\rho \varphi_2^{\frac{6}{7}}} \quad (102)$$

O efeito de n_2 na queda de pressão mínima pode ser observado ao se variar o G.L. e verificar seu efeito na queda de pressão adimensional (com relação a $\Delta P_{2,ref}$) no Segundo Constructo, como ilustrado na Figura 36 para os parâmetros apresentados na Tabela 8.

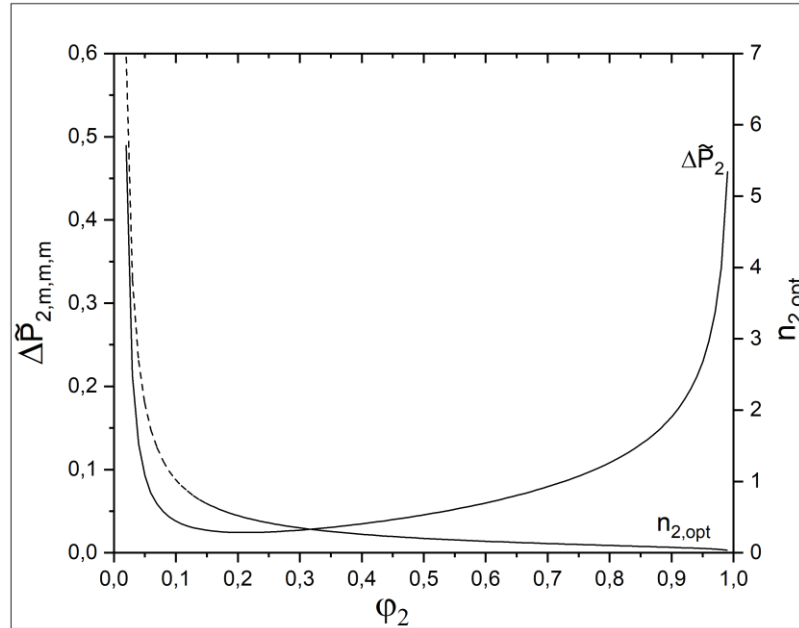
FIGURA 36 - Efeito do número de elementos no Segundo Constructo na queda de pressão adimensional.



Fonte: A autora (2022)

Os resultados demonstram que, para cada conjunto de restrições aplicadas, há um número ótimo de elementos no Segundo construto que leva a quedas de pressão mínimas, e que, em conformidade com o princípio da equidistribuição das imperfeições, isto ocorre quando os dois termos da queda de pressão (no Primeiro Constructo e no canal L_2) são da mesma ordem de magnitude.

É possível explorar a paisagem de configurações ótimas calculando-se $n_{2,opt}$ para diferentes valores de porosidade aparente. A variação da queda de pressão minimizada três vezes $\Delta \tilde{P}_{2,m,m,m}$ e $n_{2,opt}$ com relação a ϕ_2 estão na Figura 37.

FIGURA 37 - Perdas de pressão adimensionais e $n_{2,opt}$ por porosidade aparente ϕ_2 .

Fonte: A autora (2022)

Os resultados ilustram a tendência do número ótimo de elementos no Segundo Construto para as condições e faixa de porosidade aparente estudadas, o qual, ao contrário do Primeiro Constructo, decresce monotonicamente. Para as condições estudadas, ao empregar-se qualquer valor de porosidade aparente acima de 0,1, o número de elementos ótimo teórico é igual ou menor do que 1, indicando que deve ser empregada a configuração de fluxo do Primeiro Constructo.

A escolha entre as duas configurações de fluxo pode ser melhor entendida ao se comparar as expressões para a potência de alimentação requerida para ambas. Assumindo fluido incompressível e compressão reversível (BEJAN; LORENTE, 2008), e considerando que $\dot{m}_2'$ escala com $\dot{m}'''A_2$, em que a vazão mássica deve ser proporcional à taxa de remoção requerida $\dot{n}'''$, a potência de alimentação requerida para o Segundo construto é (BEJAN; LORENTE, 2008):

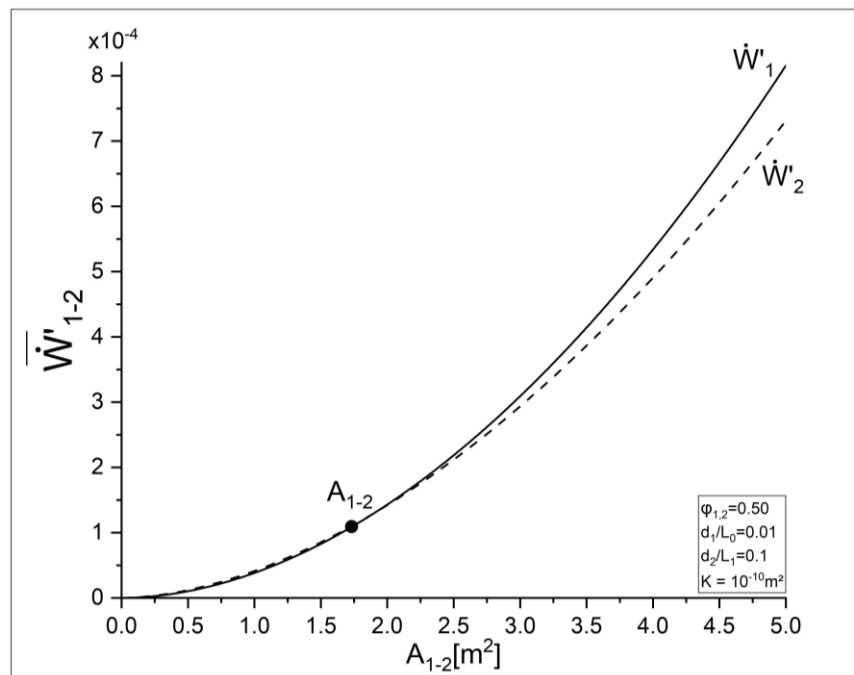
$$\dot{W}_2' \sim \frac{2^{\frac{14}{3}} 3^{\frac{4}{5}} (\dot{m}''')^2 A_2^{\frac{9}{7}} v}{\rho K^{\frac{2}{7}}} \left(\frac{\bar{d}_1}{\bar{L}_0} \right)^{-\frac{6}{7}} \left(\frac{\bar{d}_2}{\bar{L}_1} \right)^{-\frac{3}{7}} \frac{(1 - \phi_{1,2})^{\frac{2}{7}}}{\phi_{1,2}^{\frac{6}{7}}} \quad (103)$$

As Equações (103) e (95) são similares, mas suas diferenças são a base sobre a qual o designer pode escolher usar a configuração do primeiro ou do

Segundo Constructo. Notavelmente, a potência de alimentação requerida para o Segundo construto aumenta com $A_2^{9/7}$, o que é uma taxa de aumento menor do que a do Primeiro Constructo. Isto pode ser visualizado ao se plotar as Equações (103) e (95) como a potência requerida ($\dot{W}'_{1,2}$) pelo tamanho global ($A_{1,2}$), e assim escolhendo-se entre as configurações das Figuras 32 e 35 (Primeiro e Segundo Constructo) tal que a potência de alimentação requerida seja a menor entre $\dot{W}'_1$ e $\dot{W}'_2$.

Segundo Rivera-Alvarez e Bejan (2003), isto é feito encontrando o ponto onde as curvas se intersectam, ou seja, o tamanho crítico do sistema A_{1-2} em que $\dot{W}'_1 = \dot{W}'_2$, como mostrado na Figura 38.

FIGURA 38 - Área crítica de transição: regime de Primeiro Constructo para o de Segundo Constructo.



Fonte: A autora (2022)

Nota-se que, quando o tamanho do Sistema é menor do que A_{1-2} , a melhor configuração é o Primeiro Constructo; quando o tamanho do Sistema é maior do que A_{1-2} , a melhor configuração é o Segundo construto. O tamanho do crítico do sistema representa a *transição* de um padrão de fluxo de Primeiro Constructo para um de Segundo construto (RIVERA-ALVAREZ; BEJAN, 2004), o que é análogo a qualquer outra transição de padrão de fluxo explicada pela lei constructal, como a transição de fluxo laminar-turbulento. A interseção das Equações Eqs. (103) e (95) resulta em

$$A_{1-2} \sim 2^{\frac{35}{6}} 3^{\frac{7}{4}} K \left(\frac{\bar{d}_1}{\bar{L}_0} \right)^{-\frac{9}{4}} \left(\frac{\bar{d}_2}{\bar{L}_1} \right)^{-\frac{15}{4}} \frac{\varphi_{1,2}^3}{(1 - \varphi_{1,2})} \quad (104)$$

O que representa o tamanho crítico do sistema em que se dá essa transição.

4.1.4 Validação numérica

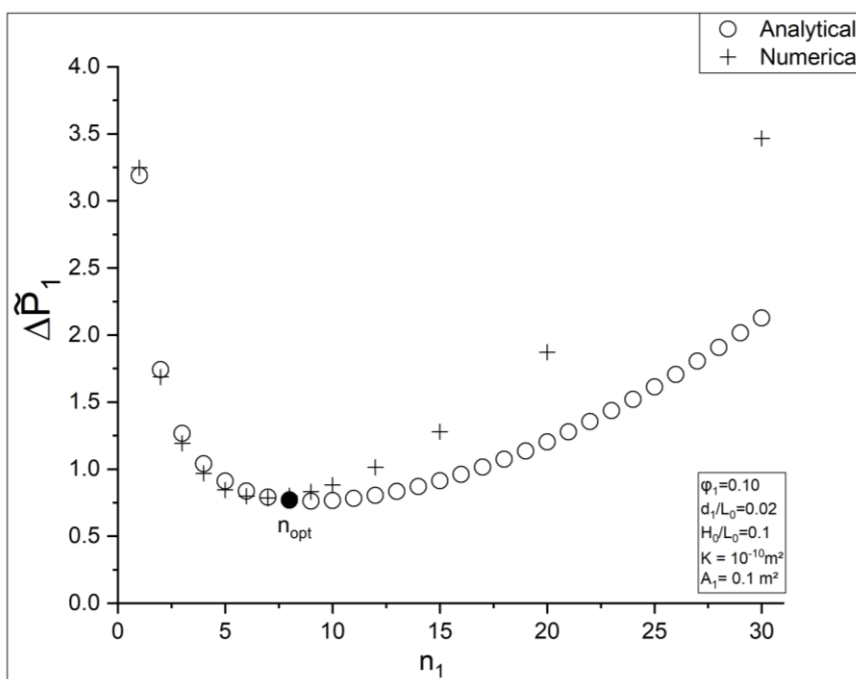
Resultados dos modelos analíticos para a perda de carga a partir do design constructal foram comparados com uma solução numérica para o Primeiro Constructo, empregando um modelo 2D, para as condições apresentadas na Tabela 9.

TABELA 9 - Parâmetros e condições para validação numérica das relações Constructais.

Parâmetro	Valor
Vazão volumétrica, Q (L/min)	50
Porosidade aparente, φ_1	0,1
H_0/L_0	0,1
d_1/L_0	0,01
K	10^{-10} m^2

A comparação entre resultados analíticos e numéricos está na Figura 39.

FIGURA 39 - Comparação de resultados analíticos e numéricos para a queda de pressão.



A Figura 39 mostra como o modelo analítico simples é capaz de prever com acurácia os resultados numéricos para configurações com poucos elementos (até cerca de 10), e que, após este ponto, o modelo não é tão bem-sucedido em prever as quedas de pressão no construto. Isto pode se dever à velocidade nos canais divergindo da simplificação de velocidade média à medida em que o número de elementos aumenta. Também pode ser consequência do aumento de magnitude das quedas de pressão locais, que não foram consideradas, à medida em que se aumenta o número de bifurcações no Constructo.

No entanto, o modelo analítico antecipa corretamente a tendência global de evolução da queda de pressão com o número de elementos no construto e, mais importante, ele aponta acertadamente o número n_1 ótimo indicado pelos resultados numéricos e prediz corretamente a magnitude das quedas de pressão para a configuração ótima. Assim, o modelo e a análise são válidas para antecipar a paisagem de configurações, bem como para fins de design do dispositivo.

4.2 ESCOAMENTO COM FLUXO TURBULENTO

A análise feita para o volume elementar considerando fluxo laminar foi repetida para regime turbulento de fluxo nos canais livres, considerando a seguinte expressão de aproximação explícita para o fator de fricção, válida para dutos lisos e para a seguinte faixa de número de Reynolds (BEJAN; LORENTE, 2008):

$$f \cong 0,079 Re_D^{-\frac{1}{4}} (2 \times 10^3 < Re_D < 10^5) \quad (105)$$

Para o volume elementar, a razão H_0/L_0 ótima que leva a menor queda de pressão no volume elementar é:

$$\frac{H_0}{L_{0,opt}} = \frac{2^{\frac{5}{12}} \dot{m}_0'^{\frac{1}{4}}}{\mu^{\frac{1}{4}} \varphi_0} \left(\frac{0,079 K}{A_0(1 - \varphi_0)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (106)$$

A queda de pressão de referência:

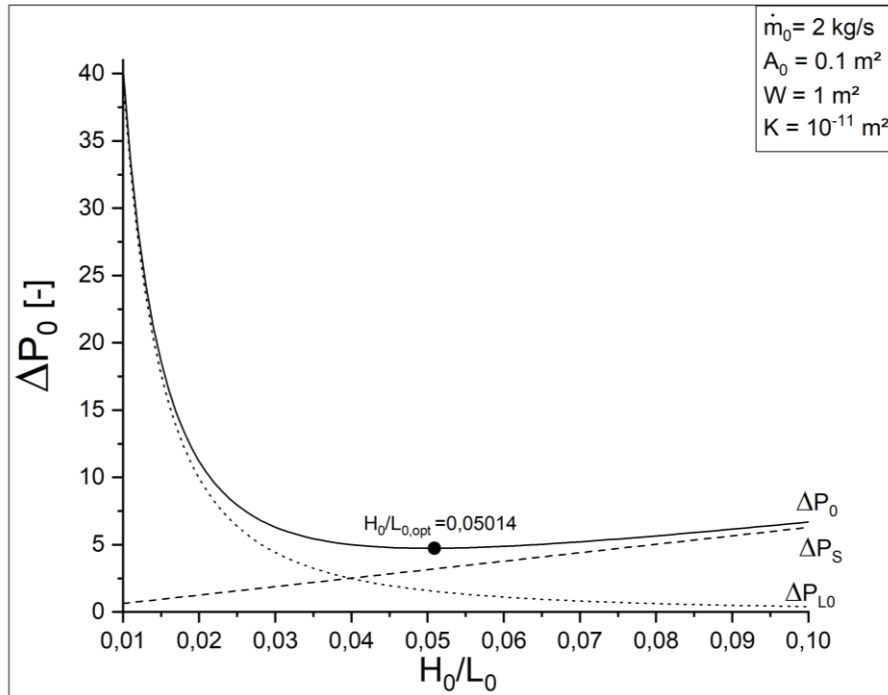
$$\Delta P_{0,ref} = \frac{\dot{m}_0'^{\frac{5}{4}} \mu}{2^{\frac{3}{4}} \rho A_0^{\frac{1}{2}} K^{\frac{1}{2}} \varphi_0^3} \quad (107)$$

E a queda de pressão mínima no elemento:

$$\Delta P_{0,min} = 3 \frac{0,079^{\frac{1}{3}} \dot{m}_0'^{\frac{5}{4}} \mu^{\frac{3}{4}} (1 - \varphi_0)^{\frac{2}{3}}}{2^{\frac{19}{12}} \rho A_0^{\frac{1}{3}} K^{\frac{2}{3}} \varphi_0} \quad (108)$$

Na Figura 40, está apresentado como a queda de pressão no volume elementar varia com o parâmetro H_0/L_0 , com a indicação do valor ótimo encontrado:

FIGURA 40 - Variação da queda de pressão no volume elementar com H_0/L_0 .



Fonte: A autora (2022)

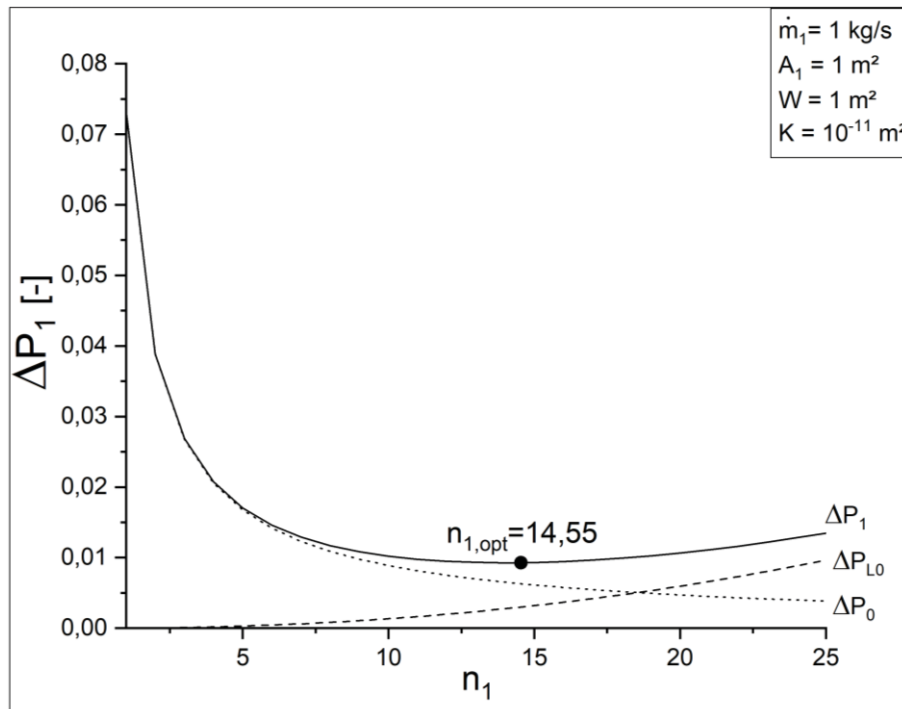
A análise feita para o Primeiro Constructo considerando fluxo laminar foi repetida para regime turbulento de fluxo nos canais livres, considerando a primeira expressão apresentada acima. O número de elementos ótimo que leva a menor queda de pressão no Primeiro Constructo é:

$$n_{1,opt} = \left(\frac{3}{2} \frac{11 \mu \varphi_1 (1 - \varphi_1)^{\frac{2}{3}}}{13 \dot{m}_1'} \right)^{\frac{12}{37}} \left(\frac{A_1}{K 0,079} \right)^{\frac{16}{37}} \frac{(1 - \varphi_1)^{\frac{4}{37}} \left(\frac{d_1}{L_0} \right)^{\frac{36}{37}}}{2^{\frac{34}{37}}} \quad (109)$$

Na Figura 41, está apresentado como a queda de pressão varia com o parâmetro n_1 , com a indicação do valor ótimo encontrado, de modo ilustrativo, em um construto com volume e área unitários:

Novamente, constata-se o princípio de equipartição: a queda de pressão total é mínima quando os componentes ΔP_{L0} e ΔP_s são da mesma ordem de magnitude.

FIGURA 41 - Variação da queda de pressão no Primeiro Construto com n_1 .



Fonte: A autora (2022)

4.3 DISCUSSÃO

A abordagem para Design Constructal de reatores gás-sólido foi baseada em modelos simples para a queda de pressão distribuída nos canais livres, considerando escoamento laminar e turbulento, e no meio poroso considerando escoamento de Darcy. Propôs-se um volume elementar que realiza a função

principal do dispositivo: um leito poroso que é alimentado por um lado e exaurido por outro.

Foram considerados os Graus de Liberdade do volume elementar, primeiro e segundo níveis de conjuntos. Eles foram otimizados sequencialmente, e mostrou-se serem as características fundamentais do design. As principais conclusões são: a) há uma geometria ótima do sistema elementar; b) há um número ótimo de volumes elementares no primeiro Constructo c) há um número ótimo de Constructos de primeiro nível no segundo Constructo; d) existe um tamanho de transição do sistema no qual o Constructo de segundo nível requer menor queda de pressão para operação.

O modelo foi apresentado analiticamente e validado numericamente para dadas condições e regime de escoamento laminar, e as simplificações são válidas nas condições apresentadas. O modelo e relações obtidas conseguem prever a queda de pressão para configurações até certo número de elementos. Divergências em relação à solução numérica para mais elementos são possivelmente explicadas pela velocidade nos canais divergindo da simplificação de velocidade média, ou pelo aumento de magnitude das quedas de pressão locais com aumento no número de bifurcações no Constructo. A não inclusão das perdas locais, e a ausência de validação numérica para o caso de escoamento turbulento são limitações do estudo.

No entanto, ele aponta acertadamente o número n_1 ótimo indicado pelos resultados numéricos para fluxo laminar, e prediz corretamente a magnitude das quedas de pressão para a configuração ótima, mesmo sem considerar perdas locais. Espera-se que os mesmos resultados seriam obtidos no caso turbulento.

A configuração de fluxo proposta é similar à empregada por Malley-Ernewein e Lorente (2020) em meio poroso para armazenamento de energia, com alimentação alternada do fluxo de gás em cada canal elementar, dividida entre dois leitos. A presente análise, porém, vai além ao considerar a queda de pressão nos canais de alimentação do primeiro nível e níveis superiores, a razão de aspecto do volume elementar e o crescimento a estruturas mais complexas até o segundo nível de Constructo.

Em comparação com Rivera-Alvarez e Bejan (2003), observa-se que algumas das expressões obtidas para valores ótimos para os Graus de Liberdade são muito similares, mas com uma diferença de um nível de Constructo (por exemplo, comparando a expressão para n_1 ótimo neste trabalho com a para n_2 ótimo naquele).

Isto é esperado pois, ao contrário daquele trabalho, este realiza a otimização do volume elementar antes de replicá-la para Constructos maiores. Esta otimização para o volume elementar é possível aqui pela presença do leito poroso, que ocasiona a existência de dois regimes de fluxo diferentes no elemento (fluxo livre laminar ou turbulento e regime de Darcy).

Os resultados (Figuras 30, 33 e 36) mostram que, para cada nível i de Constructo, a queda de pressão total é mínima quando as quedas de pressão do nível $i-1$ e as quedas de pressão do canal de alimentação de nível 1 são da mesma ordem de magnitude. Demonstra-se, assim, o princípio Constructal de equidistribuição de imperfeições, em conformidade com os resultados de Rivera-Alvarez e Bejan (2003).

Tal como em Lorente (2009), as estruturas de fluxo propostas apresentam múltiplas escalas que são distribuídas não-uniformemente no espaço disponível para fluxo. A configuração em formato de árvore tem suas escalas arranjadas hierarquicamente pois cada árvore é uma estrutura de fluxo multiescala otimizada. Os canais maiores são pequenos, e os canais pequenos são muitos. Este tipo de estrutura de fluxo dendrítica oferece maiores densidades de transferência de calor e massa devido a suas múltiplas escalas e complexidade otimizada (LORENTE, 2009).

5 DESIGN CONSTRUCTAL DE REATOR DE CARBONATAÇÃO MINERAL

Nesta seção, o método de Design Constructal é aplicado ao reator considerando as particularidades da reação de carbonatação mineral, conforme modelo e considerações já apresentados. A configuração do reator tem graus de liberdade relacionados a suas escalas temporais e geométricas, explorados nesta ordem.

O método Constructal inicia por identificar as correntes que passam pelo sistema de fluxo. Como já apresentado, no caso do reator proposto, há a corrente de fase estacionária de substrato, substituída após saturação; a corrente da mistura gasosa, e o fluxo de CO_2 . O fluxo dessas três correntes ocorre em escalas e regimes diferentes. Nos canais livres do reator, há o fluxo convectivo da corrente de gases de exaustão contendo CO_2 do ponto de alimentação até chegar ao leito poroso. No meio poroso, tem-se o fluxo convectivo do gás através do reator e, simultaneamente, o transporte dispersivo de CO_2 da corrente gasosa até a superfície da partícula. Finalmente, há o fluxo difusivo de CO_2 no interior da partícula.

A configuração do reator foi estudada para a corrente estacionária em suas escalas temporais, e para as duas correntes móveis nessas três escalas geométricas (partícula, leito e reator), fazendo uso do método Constructal. O caminho empregado é feito na direção das menores para maiores escalas de tamanho, hierarquicamente (BEJAN; LORENTE, 2008; RIVERA-ALVAREZ; BEJAN, 2003). Apresenta-se primeiramente a análise das escalas temporais do sistema.

5.1 ESCALAS TEMPORAIS

Deseja-se definir as escalas temporais do processo de carbonatação de modo que a máxima captura de CO_2 seja obtida no menor tempo, e com menor requerimento de quantidade de substrato.

O estudo de escalas temporais para o processo pode considerar os dois regimes que são conduzidos simultaneamente: fluxo contínuo com respeito do fluxo de gás e a substituição do meio capturante estacionário. Os tempos de residência do gás no reator estão associados ao escoamento do fluido e serão determinados pelas escalas geométricas, a serem abordadas nas seções seguintes. Assim, nesta seção se aborda a questão do meio capturante e seu tempo de residência no reator até

que o ciclo em batelada seja considerado encerrado e o substrato, já tendo reagido parcialmente com o CO₂, seja substituído por material novo.

As características assintóticas da curva de conversão implicam um compromisso com respeito à duração da reação, ou seja, o ponto em que esta é interrompida para que o meio capturante já reagido seja substituído por material novo para um novo ciclo. Se a reação é conduzida por muito tempo, a taxa de reação média ao longo do processo diminui e leva mais tempo para capturar certa quantidade de CO₂. Se é interrompida muito cedo, a conversão final do processo diminui e uma maior quantidade de substrato é requerida para capturar a mesma quantidade de CO₂. É necessário definir escalas temporais com máxima captura total em um período.

Inicia-se por definir o tempo máximo de carbonatação (t_{max}), que deve ser o ponto em que a reação não mais ocorre a uma taxa significativa, além do qual continuar com o processo vai apenas incorrer em tempo morto. A taxa de conversão considerada insignificante (r_{min}), pode ser definida caso a caso. A seguir, calcula-se a conversão X_u para a qual a taxa de reação é igual ao critério adotado, e o tempo de carbonatação correspondente será o tempo total do ciclo.

$$\frac{dX}{dt} = k_1(1 - k_2X_u) = r_{min} \quad (110)$$

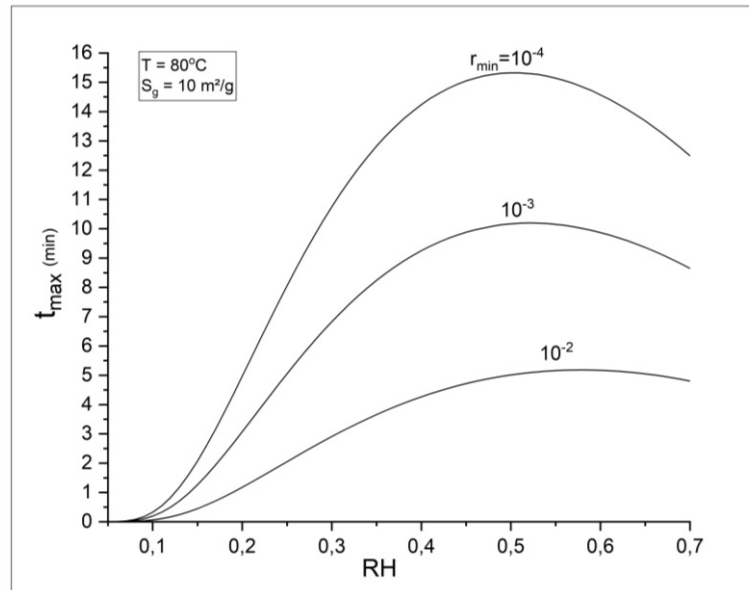
O que fornece uma expressão para a conversão máxima X_u :

$$X_u = \frac{1}{k_2} \left(1 - \frac{r_{min}}{k_1} \right) \quad (111)$$

Ao substituir X_u na expressão para a conversão X , obtém-se t_{max} :

$$t_{max} = -\frac{1}{k_1k_2} \ln \left(\frac{r_{min}}{k_1} \right) \quad (112)$$

Na Figura 42, o valor de t_{max} é apresentado para diferentes valores de r_{min} e umidade relativa (RH).

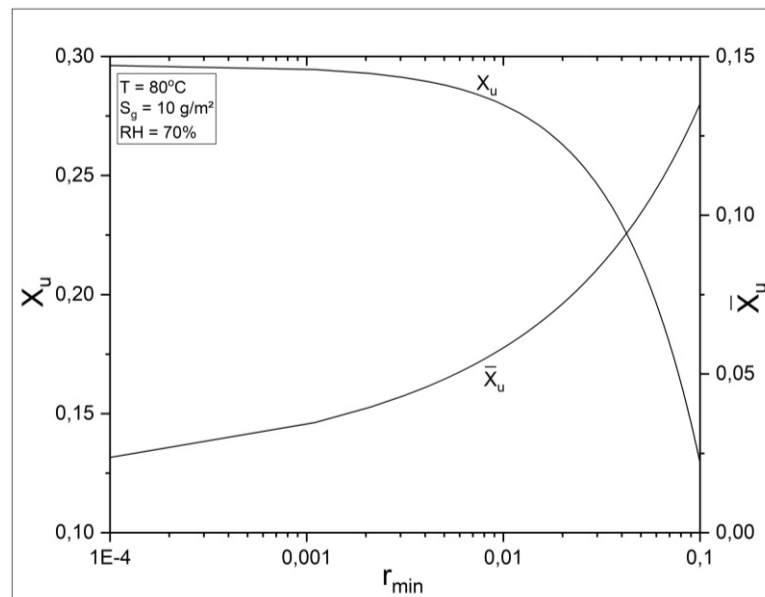
FIGURA 42 - Variação do tempo t_{max} com a r_{min} e umidade relativa.

Fonte: A autora (2022)

Dividindo a conversão máxima pelo tempo máximo de reação, obtém-se X_u médio:

$$\bar{X}_u = \frac{X_u}{t_{max}} \quad (113)$$

Resultados para X_u e $\bar{X}_u$, variando-se r_{min} ($10^{-4} - 10^{-1}$) estão na Figura 43.

FIGURA 43 - Variação X_u e $\bar{X}_u$ em função de r_{min} .

Fonte: A autora (2022)

Os resultados mostram que há tendência de aumento de $\bar{X}_u$ à medida que $r_{\min}$ aumenta; no entanto, isso vem a um custo de conversão total X_u . A diminuição de X_u se torna mais acentuada a partir de $r_{\min} \sim 10^{-2}$, o que pode indicar um bom compromisso para que se obtenha máxima conversão a um tempo menor de reação.

Dado que os padrões temporais são ditados pelos parâmetros cinéticos (as constantes k_1 e k_2), as quais variam com a umidade relativa e área superficial específica do material, pode-se definir um tempo de referência (t_{ref}) dado pelas constantes cinéticas:

$$t_{ref} = \frac{1}{k_1 k_2} [min] \quad (114)$$

Pode-se, então, definir um parâmetro temporal β que expressa a razão entre o tempo de carbonatação (t_c) e o tempo de referência (t_{ref}) tal que:

$$\beta = \frac{t_c}{t_{ref}} \quad (115)$$

Pode-se escrever a expressão para conversão em função de β :

$$X = 1 - \exp(-\beta) \quad (116)$$

E nota-se que $\beta_{\max}$ depende apenas de $r_{\min}$ e k_1 , fato útil para fins de projeto:

$$\beta_{\max} = -\ln\left(\frac{r_{\min}}{k_1}\right) \quad (117)$$

Por fim, outro parâmetro importante de projeto é a razão entre a conversão obtida para um conjunto de condições (X) e a conversão máxima teórica para as mesmas condições (X_u). Define-se tal parâmetro como X_u' , e, por manipulação das equações acima, verifica-se que ele pode ser obtido pela expressão:

$$X'_u = 1 - \left(\frac{r_{min}}{k_1} \right) \quad (118)$$

Assim, pode-se também estabelecer um valor desejado para X'_u (por exemplo, igual a 0,99 para obter uma conversão igual a 99% da máxima teórica) e determinar o tempo de operação necessário para atingi-lo, pela equação:

$$t_{op} = -\frac{1}{k_1 k_2} \ln(1 - X_u) \quad (119)$$

Embora a presente análise forneça informações sobre a influência das escalas temporais do processo no potencial de captura, a questão das escalas temporais da reação de carbonatação deve ser revista considerando os custos de carbono devido à emissão pela alimentação do sistema e pelo consumo de materiais.

Outro aspecto do processo apontado como limitante, no caso da rota aquosa, e em especial para a utilização de resíduos alcalinos como substrato, é a lixiviação das espécies alcalinas. No caso da rota aquosa pela via indireta, aplicável ao sistema semissólido, a etapa de lixiviação é conduzida previamente à reação de carbonatação.

Para este caso, há outra oportunidade de otimização via método Constructal: a determinação da duração das etapas de lixiviação e carbonatação para maximização da quantidade capturada média ao longo do tempo. Este problema foi endereçado em artigo apresentado em congresso (GASPAROVIC *et al.*, 2019), e a metodologia e resultados obtidos estão no Apêndice 6.

5.2 ESCALAS GEOMÉTRICAS

5.2.1 Escala da partícula

Conforme o método Constructal, a análise para as escalas geométricas do reator de CM iniciou-se pela menor escala de tamanho: a da partícula. Devem ser observadas as correntes que fluem pelo sistema (no caso, o CO₂) e as restrições.

Na ausência de resistências à transferência de massa, a velocidade do processo de conversão de CO₂ em carbonatos é ditada pela cinética da reação. Esta velocidade, que é fixa para certas condições operacionais e não pode ser modificada pela configuração do reator, dá o ritmo de funcionamento do reator. A velocidade da reação, em outras palavras, é uma restrição do processo. No processo evolutivo da configuração do dispositivo, esta deve caminhar no sentido de que a velocidade global do processo se aproxime cada vez mais da cinética intrínseca da reação, bem como de que isso ocorra a um menor custo energético possível.

Para avaliar as limitações de transporte da espécie em um leito poroso, são geralmente empregados parâmetros como o número de Biot para transporte de massa, que fornece uma comparação sobre a resistência ao transporte da espécie desde o seio do gás até a superfície da partícula (transporte externo), em relação à resistência ao transporte no interior da partícula; o número de Damkohler interpellet, que fornece uma comparação entre a taxa externa de transporte e a taxa da reação; e o número de Damkohler intrapartícula, também chamado módulo de Thiele, que compara a taxa de transporte no interior da partícula com a cinética da reação.

Como discutido na teoria de leitos porosos, é usual agrupar essas resistências ao transporte em um único parâmetro: a efetividade do meio poroso. Para uma reação de ordem zero, a taxa da reação não é influenciada pela concentração da espécie. Desde que esta seja não nula em todos os pontos da partícula, não há zonas mortas no pellet, e a efetividade assume o valor da unidade. Este é o ideal desejado: a velocidade global aproxima-se da cinética intrínseca.

Assim, considerando a premissa do maior aproveitamento, também empregada por Rivera-Alvarez e Bejan (2003), deseja-se condições de operação em que não haja zona morta no interior do pellet. Para uma reação não catalítica de ordem zero em relação à espécie gasosa, e considerando as resistências interna e externa em uma partícula esférica, este critério é dado por (WEN, 1968):

$$\Phi \leq \sqrt{\frac{6}{1 + \frac{1}{Bi_m}}} \quad (120)$$

Sendo Φ o módulo de Thiele, e Bi_m o número de Biot para transferência de massa, definido como $Bi_m = k_m R_p / D$. O módulo de Thiele para a modelagem da reação foi definido previamente. No entanto, para que o critério de se evitar zona morta seja atingido, deve-se considerar que o sistema se trata de um reator multifásico, em que a reação ocorre na fase aquosa. Pelo modelo da lei de Henry, há um degraú entre a concentração de CO_2 no meio reativo e a concentração correspondente na fase gasosa (C_p). Então, a concentração mínima que deve existir para que não haja zona morta é maior; trata-se, na verdade, de $C_p / \tilde{H}_{CO_2}$, em que $\tilde{H}_{CO_2}$ é a constante de Henry adimensional, $\tilde{H}_{CO_2} = C_l / C_g$.

Assim, define-se o módulo de Thiele alternativo para atender a esse critério, Φ^* . Em um reator multifásico, com reação de ordem zero em relação à fase gasosa ocorrendo na fase aquosa, pode-se definir o módulo de Thiele da seguinte forma (CHAUDHARI; RAMACHANDRAN, 1980):

$$\Phi^{*2} = \frac{R_p^2 \dot{r}(C_{S0}) \tilde{H}_{CO_2}}{D_{eff} C_p} = \frac{R_p^2 \tilde{H}_{CO_2} k_1}{D_{eff}(t) C(t, z)} \left(\frac{\rho_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2}} (1 - \varepsilon_p) \right) \quad (121)$$

O módulo de Thiele varia com o tempo e com a posição no reator. No reator, a concentração $C(t, z)$ diminui com a posição z , logo, o critério de zona morta deve ser avaliado na saída do leito. No tempo, $D_{eff}(t)$ diminui enquanto $C(t, z)$ aumenta (devido à diminuição da efetividade da reação pelo recobrimento da área do sólido). $C(t)$ aumentando favorece o transporte em detrimento da reação, mas $D_{eff}(t)$ diminuindo prejudica o transporte. O valor de Φ deve ser avaliado no instante t em que o transporte é mais prejudicado. Se o produto $D_{eff}(t) C(t)$ apresentar tendência monotônica, isso é feito no instante inicial. Do contrário, a determinação dos parâmetros é feito para $D_{eff}(t)$ final, equivalente à conversão máxima. De outro modo, desde que $\Phi < \Phi_c$, a variação de Φ nas dimensões temporais e espaciais não influenciam na efetividade da reação.

O número de Biot pode ser calculado pela seguinte correlação:

$$Bi_m = 1 + 0,3 \left(\frac{1}{2^{\frac{1}{2}}} \right) \left(\frac{u R_p}{\varepsilon_b v} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{v}{D_L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (122)$$

Em que D_L , como apresentado, depende do número de Peclet e é uma função do tipo:

$$D_L = \gamma \frac{uR_p}{\varepsilon_b} \quad (123)$$

Tal que Biot:

$$Bi_m = 1 + 0,3 \left(2^{\frac{1}{2}} \right) v^{-\frac{1}{6}} \left(\frac{uR_p}{\varepsilon_b v} \right)^{\frac{1}{6}} \gamma^{-\frac{1}{3}} \quad (124)$$

De modo que o critério pode ser escrito como:

$$\frac{R_p^2 H k_1}{D_{eff}(t) C(t, z)} \left(\frac{\rho_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2}} (1 - \varepsilon_p) \right) \leq \frac{6}{1 + \frac{1}{1 + 0,3 \left(2^{\frac{1}{2}} \right) v^{-\frac{1}{6}} \left(\frac{uR_p}{\varepsilon_b v} \right)^{\frac{1}{6}} \gamma^{-\frac{1}{3}}}} \quad (125)$$

Para os casos em que $Bi_m \gg 1$, comum para reatores de leito fixo (BELFIORE, 2003):

$$\Phi \leq \sqrt{6} \quad (126)$$

No outro extremo, quando $Bi_m \sim 1$, o critério é expresso como:

$$\Phi \leq \sqrt{3} \quad (127)$$

A expressão (120) pode ser escrita em termos adimensionais para a eficiência do leito:

$$\epsilon \leq 1 - \frac{R_p^2 H k_1 R T}{D_{eff}(t) P_{in} x_{co2}} \left(\frac{\rho_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2}} (1 - \varepsilon_p) \right) \sqrt{6} \quad (128)$$

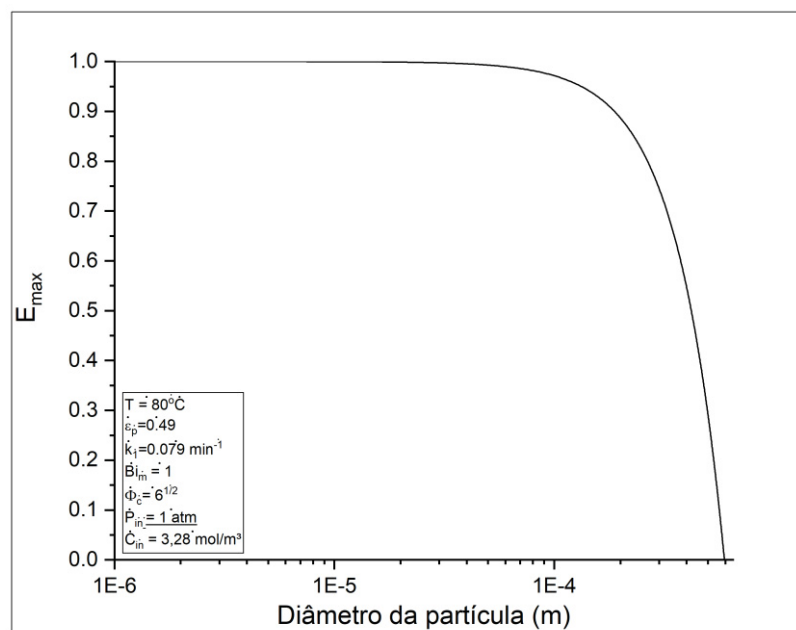
Ou em termos da conversão final na saída do leito:

$$\chi_f \leq \frac{R_p^2 H k_1 R T}{D_{eff}(t) P_{in} x_{CO_2}} \left(\frac{\rho_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2}} (1 - \varepsilon_p) \right) \sqrt{6} \quad (129)$$

Considerando as características do gás e condições operacionais (x_{CO_2}, T), as características do material ($\rho_{Ca(OH)_2}, M_{Ca(OH)_2}$) e consequentemente a cinética da reação como parâmetros fixos, tem-se um grau de liberdade de design do sistema para atender à restrição, expresso pela eficiência da reação ou pelo raio da partícula.

O objetivo do design é minimizar as imperfeições; no caso, as resistências ao transporte, visando à maior taxa de reação global. No entanto, pela restrição referente à cinética intrínseca da reação, minimizar as resistências ao transporte além do ponto que garanta uma taxa igual à taxa cinética não afetará mais a taxa da reação. Por outro lado, diminuir a resistência ao transporte além deste ponto requer diminuição no CO_2 capturado (na eficiência da reação) ou na permeabilidade e consequente aumento na perda de carga no leito (diminuição de R_p). O compromisso entre esses dois parâmetros está expresso na Figura 44, para dadas condições.

FIGURA 44 - Variação da eficiência máxima com o diâmetro da partícula para condições em que a partícula não tem zona morta.



Fonte: A autora (2022)

Deseja-se trabalhar com o maior valor de eficiência da reação possível, ou maior valor do raio possível, que ainda atenda ao critério para que não haja zona morta. A resistência ao transporte deve ser minimizada apenas até o ponto que a taxa global da reação é igual à taxa intrínseca; em outras palavras, até que o fator de efetividade do leito seja igual à unidade. Isso se dá quando as Equações (128) e (129) são transformadas em igualdades.

Conforme o Design Constructal, usando estes critérios, a velocidade de transporte da espécie de interesse na menor escala do reator (a partícula) é equiparada à velocidade de conversão da espécie pela reação. Porém, é preciso que a condição para que não haja zona morta seja válida ao longo de todo o leito.

5.2.2 Escala do leito

Uma vez que se tem a eficiência máxima para que não haja zona morta no pellet, é preciso considerar que a máxima conversão da reação ocorre no ponto de saída do leito. Assim, o reator deve ser dimensionado para que a eficiência de saída do leito seja tal que a condição para que não haja zonas mortas seja válida.

Deve-se considerar que a taxa da remoção varia com o tempo, sendo que a taxa máxima ocorre no início do processo. Para melhor aproveitamento do reator, este deve ter a máxima eficiência assim definida ocorrendo no instante inicial. Do contrário, durante parte do processo o CO₂ é consumido antes de deixar o leito e haverá consumo energético de alimentação sem que a reação esteja ocorrendo. A equação de dimensionamento do leito, assim, é:

$$V_s[m^3] = \frac{\epsilon_{max} V_{CH} \dot{m}_g C_{in}}{k_1(1 - \epsilon_p)\rho_g} \quad (130)$$

Em que ϵ_{max} é a eficiência máxima definida pela Equação (128), V_{CH} o volume molar do hidróxido de cálcio, dado em m³/mol, $\dot{m}_g$ a vazão mássica de gás (kg/s), C_{in} a concentração de entrada de CO₂ (mol/m³), k_1 a constante cinética (s⁻¹), ϵ_p a porosidade da partícula, e ρ_g a massa específica da corrente gasosa (kg/m³).

Assim, toda a partícula e o leito do reator disponível da reação estão sendo aproveitados enquanto o reator apresenta sua máxima eficiência.

5.2.3 Escala do reator

Para além do critério de design apresentado previamente (queda de pressão e escoamento), a escolha de porosidade aparente para o construto de qualquer ordem apresenta outro compromisso: aumentá-la leva a menores quedas de pressão, mas também incorre em menor quantidade de CO₂ capturada. Um sistema eficiente de captura de carbono proporciona máxima capacidade de transferência de massa e captura de CO₂ com a menor penalidade de consumo energético.

Para avaliar este compromisso, estuda-se a porosidade aparente do Primeiro Constructo dimensionado com valores ótimos de razão de aspecto $\frac{\bar{H}_0}{L_0}$ e do número de módulos elementares, n_1 , e emprega-se a figura de mérito de $\bar{n}_{capt} = n_{capt}/\dot{W}$, em que n_{capt} é a quantidade média de CO₂ capturado durante a operação (mols/s) e $\dot{W}$ é a potência requerida para alimentar o sistema, estimada conforme a Equação (67).

Para esta análise, a vazão mássica é fixa e considera-se tempo de operação igual a 60 minutos, o qual, de acordo com Shih *et al.* (1999), é suficiente para atingir conversão máxima. No estudo, também se considera que, para todas as geometrias estudadas, o reator é aproveitado completamente durante toda a reação; ou seja, não há zonas mortas no interior do pellet em nenhum ponto do leito. Conforme o modelo heterogêneo para o leito, o módulo de Thiele é maior do que o valor crítico em todos os pontos do leito. A remoção média $\bar{n}'_{capt}$ (mols por tempo e largura W) para o Primeiro Constructo, durante todo o processo de carbonatação, é dada por:

$$\bar{n}'_{capt} = \frac{A_1(1 - \varphi_1)(1 - \varepsilon_p)(1 - \varepsilon_b)(1 - \exp(-k_1 k_2 t))}{V_{CH} k_2 60t} \quad (131)$$

A razão da remoção média pela potência de alimentação é:

$$\frac{\bar{n}_{capt}}{\dot{W}_1'} = \frac{A_1(1 - \varphi_1)(1 - \varepsilon_p)(1 - \varepsilon_b)(1 - \exp(-k_1 k_2 t))}{V_{CH} k_2 60t} \frac{\rho}{\dot{m}_1' \Delta P_{1,min}} \quad (132)$$

Podendo também ser expressa como:

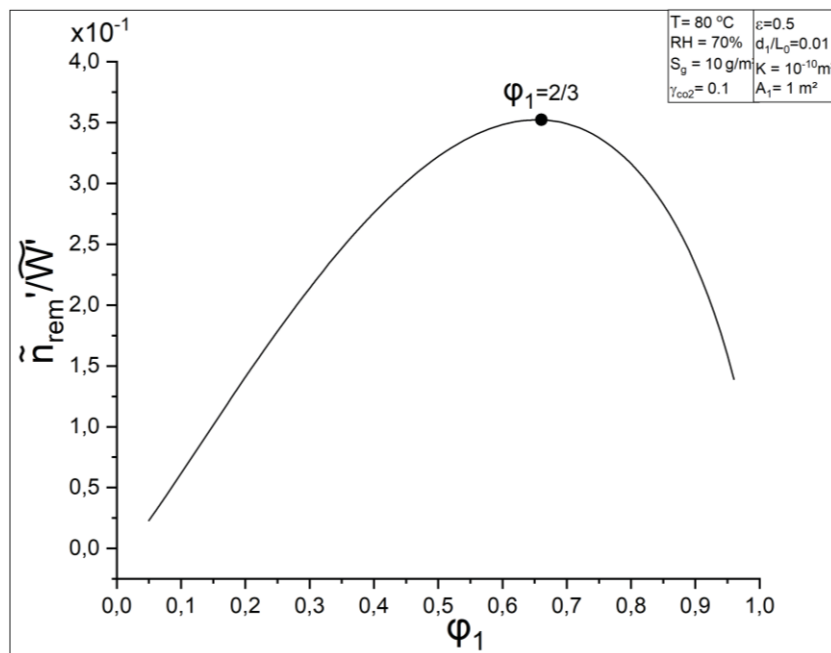
$$\frac{\bar{n}_{capt}}{\dot{W}_1'} \sim \frac{A_1(1-\varepsilon_p)(1-\varepsilon_b)(1-\exp(-k_1k_2t))}{V_{CH}} \frac{\rho K^{\frac{2}{5}}}{k_260t} \frac{\left(\frac{\bar{d}_1}{L_0}\right)^{\frac{3}{5}}}{2^43^{\frac{3}{5}}(\dot{m}''')^2A_1^{7/5}\nu} \varphi_1^{\frac{6}{5}}(1-\varphi_1)^{\frac{3}{5}}(133)$$

Derivando esta expressão com respeito a φ_1 pode-se obter o valor ótimo de φ_1 que permite atingir máximo $\frac{\bar{n}_{rem}}{\dot{W}_1'}$:

$$\varphi_{1,opt} = \frac{2}{3} \quad (134)$$

Dado que as porosidades aparentes dos constructos foram aproximadas como $\varphi_1 \approx \varphi_0$, o melhor desempenho de remoção média de CO₂ por potência de alimentação requerida é obtido quando o leito poroso ocupa aproximadamente um terço da altura do volume elementar. Ou seja, quando as três escalas geométricas (na direção da altura) do volume elementar são aproximadamente do mesmo tamanho. Este resultado está ilustrado na Figura 45, tendo sido adimensionalizados considerando valores de referência para $\bar{n}_{rem}$ calculados para as mesmas dimensões e a porosidade aparente de referência $\varphi_1 = 0.01$, enquanto $\dot{W}_{ref}'$ foi calculado considerando $\Delta P_{1,ref}$.

FIGURA 45 - Remoção por potência de alimentação requerida, em função da porosidade aparente do Primeiro Constructo.



Fonte: A autora (2022)

Os resultados ilustram a dedução analítica que sugere um valor para a porosidade aparente do Primeiro Constructo ($2/3$) que maximiza a eficiência do reator, ou seja, que permite maior remoção de CO_2 por unidade de consumo energético, indicando que este valor deve ser adotado para o design do reator.

O resultado obtido considera condições ideais de aproveitamento do leito poroso para todos os valores de porosidade aparente e geometria resultantes, sem zonas mortas no interior do pellet ou no leito. Embora a metodologia de dimensionamento proposta na próxima seção empregue critérios para que isso ocorra, o atendimento dessa condição pode vir a não se concretizar. A validade dessa consideração será elucidada a partir de simulações numéricas do dispositivo.

5.3 DISCUSSÃO

O design de reator de carbonatação mineral é estudado em suas diferentes escalas temporais e geométricas hierarquicamente, começando pela menor (partícula) até a maior (Constructo). Para dadas condições operacionais, os padrões temporais do processo são ditados pela cinética intrínseca do processo, que restringe uma quantidade máxima de CO_2 que pode ser capturado. O objetivo do design é aproximar o desempenho global do reator desse máximo, minimizando as imperfeições e resistências de transporte e ao fluxo (perdas de carga).

Assim como em Rivera-Alvarez e Bejan (2003), que estudam os padrões temporais e geométricos do processo de adsorção, isso é feito primeiro baseando-se no princípio de melhor aproveitamento, ou seja, eliminando tempos mortos no processo, e eliminando espaços mortos no reator, na escalas da partícula e do leito.

Então volta-se à escala do Constructo e a questão principal descrita na formulação do problema: como alocar o meio poroso em um espaço disponível? Como argumentado por Bejan and Lorente (2005), a arquitetura ótima de um sistema multi-objetivo é a consequência da competição entre objetivos. Aqui, argumenta-se que o principal critério para o design seria o compromisso entre o carbono capturado e o gasto de energia local. Os resultados mostram que melhor desempenho pode ser atingido quando se reconhece que o sistema possui liberdades para transformações. Notadamente, ao se reconhecer que a razão entre espaço ocupado por leitos e vazios é um Grau de Liberdade disponível ao design de

um reator de leito fixo. Assim como no Design Constructal de reatores gás-sólido, os resultados demonstram o princípio Constructal da equidistribuição de imperfeições.

Por fim, ressalta-se que é esperado que condições e dificuldades práticas encontradas nas plantas, tais como disponibilidade espacial, possam tornar mais viável um sistema dimensionado sem que os valores para as escalas geométricas encontrados por meio do método Constructal sejam seguidos à risca; mas que, mesmo assim, as relações obtidas indicam o caminho evolucionário de configurações a ser seguido e, uma vez que seja considerada a nova restrição, o design que melhor serve a situação. Por isso é importante conhecer o envelope ou “paisagem” de possibilidades de design.

6 DIMENSIONAMENTO E SIMULAÇÕES DO SISTEMA

A partir do modelo do reator e das relações geométricas e temporais obtidas com o método Constructal, delineou-se metodologia de design e dimensionamento de sistemas de captura de CO₂. O dimensionamento do equipamento de captura para receber esse fluxo de gases de exaustão presume eficiência máxima na saída do reator no início do tratamento, a qual diminui progressivamente à medida que o substrato sólido é consumido e sua área reativa diminui. O dimensionamento é feito conforme as etapas:

1) Dados de entrada: Características do leito ($d_p, S_g, \varepsilon_p, \varepsilon_b, \rho_{Ca(OH)_2}$), dos gases ($\dot{m}_g, \rho_g, \mu_g, H$), e condições operacionais (T, RH)

1) Cálculo dos parâmetros: D_{eff}, K, k_1, k_2 ;

2) Estimativa da concentração de entrada no reator ($C_{in,es}$), considerando pressão de entrada igual à atmosférica do ambiente local;

3) Estimativa da eficiência máxima ϵ_{max} para que o módulo de Thiele Φ seja inferior ao valor crítico Φ_c e não haja zona morta no interior do pellet (considerando a concentração aproximada obtida no item 03, e o valor crítico na ausência de resistência à transferência de massa interna, $\Phi_c = \sqrt{6}$), pela expressão:

$$\epsilon_{max,es} = 1 - \left[\frac{k_1 H (1 - \varepsilon_p) RT}{D_{eff} VCH C_{in,es}} \left(\frac{R_p}{\Phi_c} \right)^2 \right] \quad (135)$$

4) Cálculo do volume de substrato necessário para atingir a eficiência estipulada, ϵ_{max} , pela equação:

$$V_s [m^3] = \frac{\epsilon_{max} VCH \left[\frac{m^3}{mol} \right] \dot{m}_g \left[\frac{kg}{s} \right] C_{in,es} \left[\frac{mol}{m^3} \right]}{k_1 [s^{-1}] (1 - \varepsilon_p) \rho_g \left[\frac{kg}{m^3} \right]} \quad (136)$$

5) Definição dos parâmetros geométricos do construto: $\varphi_n, \frac{d_1}{L_0}, \frac{d_2}{L_1}, \frac{d_n}{L_{n-1}}, W$;

6) Cálculo do número de Reynolds nos canais livres para verificação do regime de fluxo (laminar ou turbulento) e seleção adequada do modelo Constructal a ser empregado;

7) Cálculo dos parâmetros das escalas geométricas obtidos pelas relações constructais: $n_{n,opt}, n_{n-1,opt}, \frac{H_0}{L_0}$;

8) Cálculo da área do construto, A_n , e decisão quanto à ordem do construto a ser empregada (Primeiro Constructo, Segundo Constructo, etc);

9) Cálculo das dimensões do construto: $A_n, L_0, d_s, d_0, d_1, L_1, d_n, L_n$;

10) Verificação de atendimento dos critérios e premissas do modelo: $d_1 \ll L_0, d_2 \ll L_1, d_0 \ll W, d_1 \ll W, \Phi < \Phi_c, Pe \gg 1; \theta \ll \tau$;

11) Ajuste de V_s com o valor atualizado para a concentração de entrada considerando a queda de pressão no reator, até que o erro entre a eficiência desejada e a obtida seja menor que um mínimo aceitável;

12) Definição dos padrões temporais relativos ao ciclo operacional (definição da taxa cinética de conversão mínima aceitável para o processo, r_{min}).

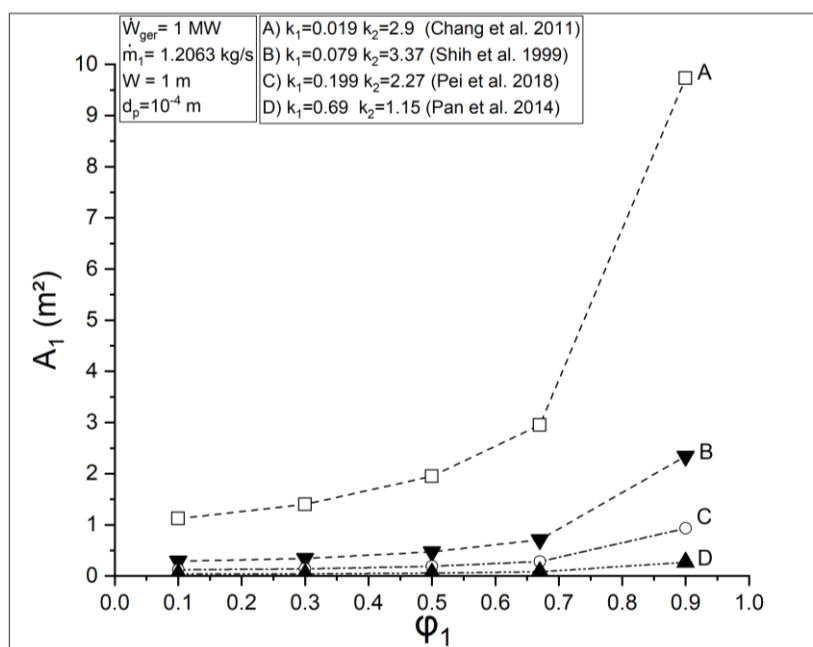
Caso algum desses critérios não seja atendido, prosseguem-se as modificações nos parâmetros geométricos do item 05 até que sejam atendidos. Caso o critério relativo ao módulo de Thiele não seja atendido, pode-se diminuir a eficiência de projeto do reator. A verificação de Φ_c deve ser feita com a concentração exata calculada considerando a perda de carga no reator, bem como incluindo as resistências à transferência de massa externas.

Observa-se que a escolha dos padrões temporais para o substrato (item 12), ou seja, o tempo de batelada até a substituição do material, tem implicações significativas sobre o desempenho de captura do reator, principalmente no que se refere à fração de abatimento. Dado que a taxa de carbonatação diminui com o tempo, trabalhar com padrões temporais longos, ou seja, levar à reação até muito próximo da máxima conversão teórica do material (valores altos de X_u') é favorável em termos de consumo de material, mas incorrerá em uma fração global de abatimento mais baixa. Assim, tem-se um compromisso e deve-se considerar critérios para definir esses parâmetros de dimensionamento que levem à fração de abatimento desejada.

6.1 RESULTADOS DO DIMENSIONAMENTO

O método proposto para dimensionamento foi empregado para sistemas de captura de gases provenientes de um sistema de combustão de potência igual a 1 MW, para diferentes valores de porosidade aparente, e explorando a faixa de parâmetros cinéticos selecionados. A eficiência de projeto inicial considerada foi de 99%. Os resultados para os requerimentos de área para os reatores (considerando largura fixa igual a 1 m) estão na Figura 46. Os resultados mostram a influência da cinética e porosidade aparente sobre o tamanho do reator.

FIGURA 46 - Área do reator para diferentes taxas cinéticas da reação e porosidade aparentes.



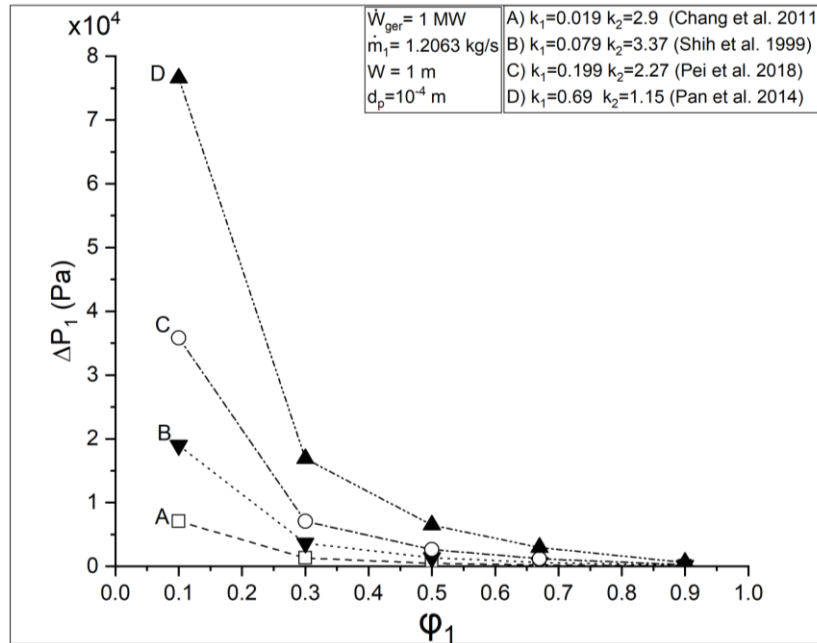
Fonte: A autora (2022)

Cinéticas mais lentas precisam de mais quantidade de material para atingir a mesma eficiência. Mas isso não se dá de forma linear: aumentar o parâmetro k_1 em quatro vezes (cinética A para B) tem efeito maior sobre a área requerida do que aumentar em quase nove vezes (cinética B para D). Para as cinéticas B-D e $\phi_1 \leq 0,67$, o reator dimensionado para receber gases de um equipamento gerador de 1 MW requer menos de 1 m^3 de volume.

Maiores valores de porosidade aparente também representam maiores requerimentos espaciais. Para uma vazão de gás fixa, isso representa um

compromisso em relação à disponibilidade de espaço e quedas de pressão, que aumentam com cinéticas mais rápidas e menores φ , como visto na Figura 47.

FIGURA 47 - Queda de pressão no reator para diferentes taxas cinéticas da reação e porosidade aparente.



Fonte: A autora (2022)

Um detalhamento dos dados de dimensionamento, bem como gráficos complementares estão apresentados no Apêndice 7.

6.2 SIMULAÇÕES NUMÉRICAS DO SISTEMA

Simulações numéricas foram realizadas para verificar e validar a capacidade preditiva do modelo simplificado empregado no dimensionamento do reator e para ilustrar o funcionamento do sistema, bem como o desempenho do design proposto em termos dos objetos-alvo: redução na queda de pressão no escoamento, facilitação de transporte de CO_2 e reação de mineralização do CO_2 .

Na modelagem unidimensional do leito, como apresentado na seção 3.5.1, empregou-se a equação de balanço de CO_2 (Equação 54), e apresentam-se aqui comparações de suas soluções analíticas e numéricas com modelo simplificado.

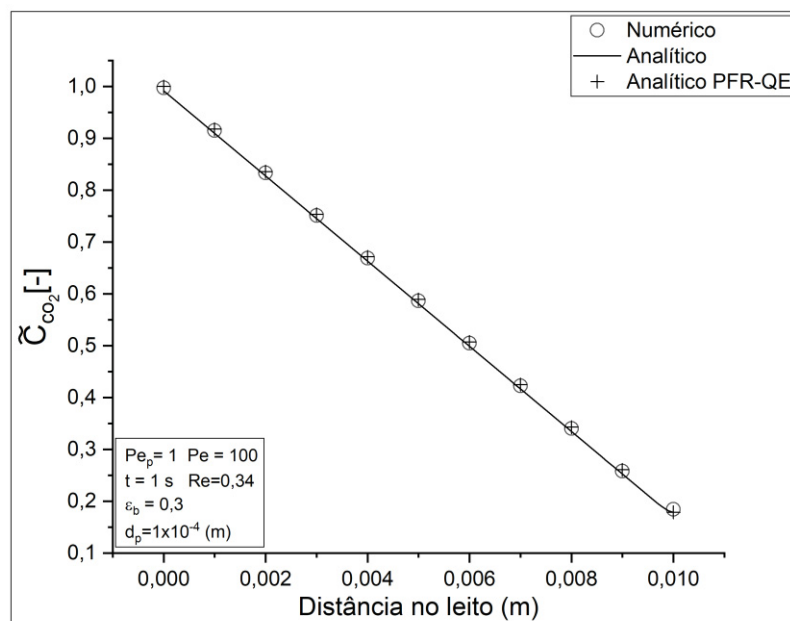
Para simulações bidimensionais do Constructo de primeira e segunda ordens, empregou-se o modelo do escoamento e também do transporte em meios

porosos. A interface correspondente do *software* COMSOL Multiphysics® resolve as equações de Darcy para o escoamento e balanço de massa considerando os termos difusivo e advectivo. O estudo foi feito em estado estacionário para o escoamento e transiente para o transporte. Uma dada topologia e condições foram selecionados para avaliação e ilustração do sistema enquanto estudo de caso. Os resultados estão apresentados nas seções seguintes.

6.2.1 Unidimensional

Na Figura 48, são apresentadas comparações das soluções analítica e numérica para a equação completa (Equação 54), e a solução analítica para o modelo simplificado (Equação 59) (aqui intitulada fluxo pistão em regime quasi-estacionário, PFR-QE), para diferentes condições de escoamento, representadas pelos números de Peclet da partícula e do leito.

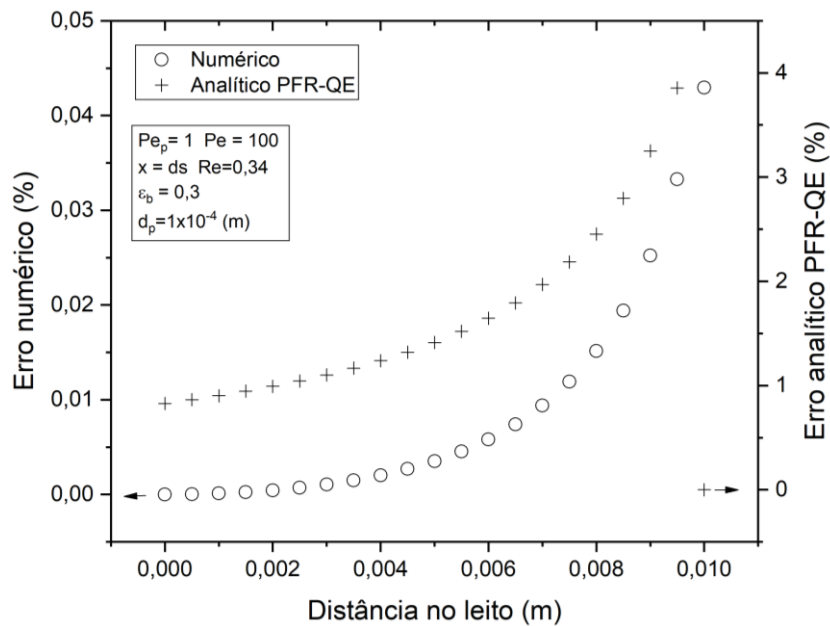
FIGURA 48 - Comparação do perfil de concentrações no leito predito com solução analítica, numérica e com a equação simplificada.



Fonte: A autora (2022)

O erro em relação à solução analítica está apresentado na Figura 49.

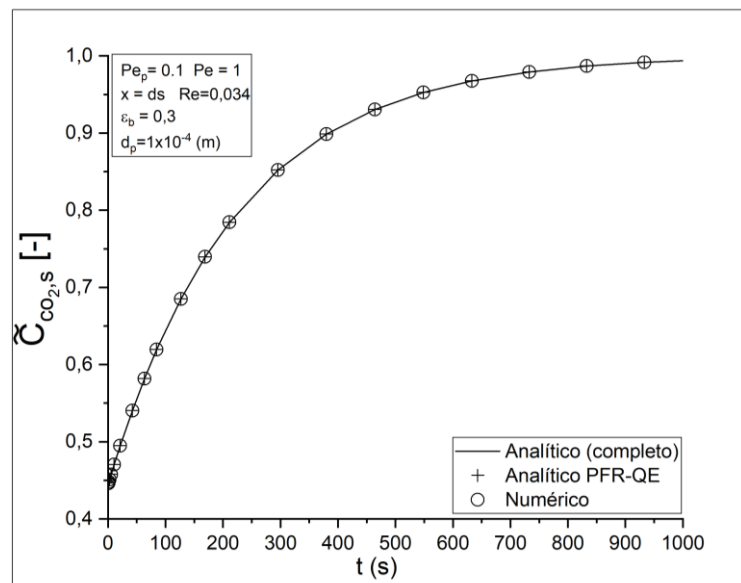
FIGURA 49 - Erro das soluções numérica e simplificada para perfil de concentrações no leito.



Fonte: A autora (2022)

Também foi feita comparação para a concentração de saída no leito ($x = ds$) ao longo do tempo de reação. A comparação foi feita para diferentes condições de transporte, indicadas pelo número de Peclet e número de Peclet da partícula, de $Pe=0,1$ a 1 , e $Pe = 1$ a 100 , e os resultados foram semelhantes. Para ilustração, um deles está apresentado na Figura 50.

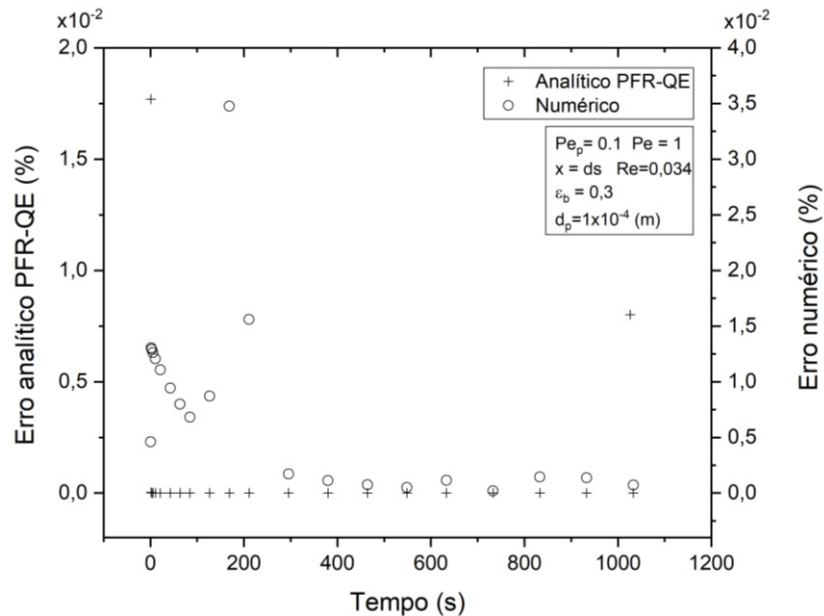
FIGURA 50 - Concentração de saída no leito predita pela solução analítica,



Fonte: A autora (2022)

E na Figura 51, o erro dos modelos em relação à solução analítica.

FIGURA 51 - Erro das soluções numérica e simplificada para concentração de saída do leito.



Fonte: A autora (2022)

Os resultados mostram como o modelo simplificado captura adequadamente o comportamento do reator para uma faixa ampla de regimes de velocidade no leito (capturados pelos diferentes valores dos números de Peclet), podendo, portanto, ser empregado para dimensionamento deste). O método numérico se mostra adequado, indicando que a solução numérica para a equação completa pode ser empregada como referência para a verificar a validade do modelo analítico simplificado em outras condições.

6.2.2 Primeiro Constructo

Foi realizada uma simulação do sistema dimensionado conforme metodologia proposta para um gerador de potência igual a 10 kWh, o que resulta em fluxo laminar nos canais livres. Os parâmetros cinéticos empregados foram correspondentes à condição B apresentada na seção de dimensionamento (modelo de Shih *et al.*, 1999; temperatura de 80 °C e RH de 70%). Os parâmetros geométricos empregados estão na Tabela 10.

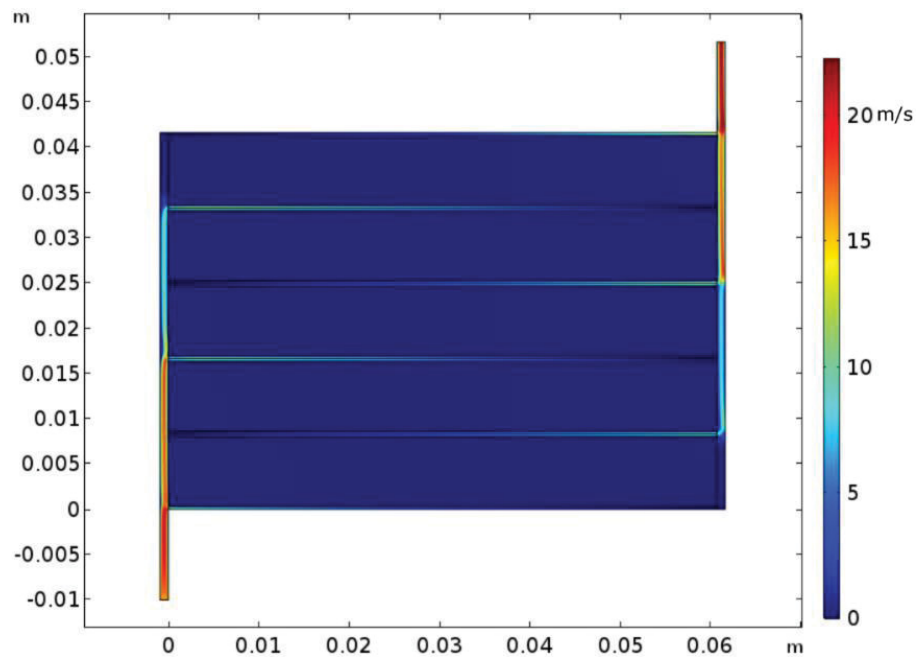
TABELA 10 – Condições das simulações.

Parâmetro	Simulação (1)	Simulação (2)	Simulação (3)
Vazão mássica	0,01206 kg/s	0,01206 kg/s	0,01206 kg/s
d_1/L_0	0,03	0,03	0,01
φ_1	0,1	0,5	0,67
$n_{1,opt}$	4	7	3
$H_0/L_{0,opt}$	0,1	0,030	0,017
k_1 (min ⁻¹)	0,079	0,079	0,079
k_2	3,374	3,374	3,374

6.2.2.1 Escoamento

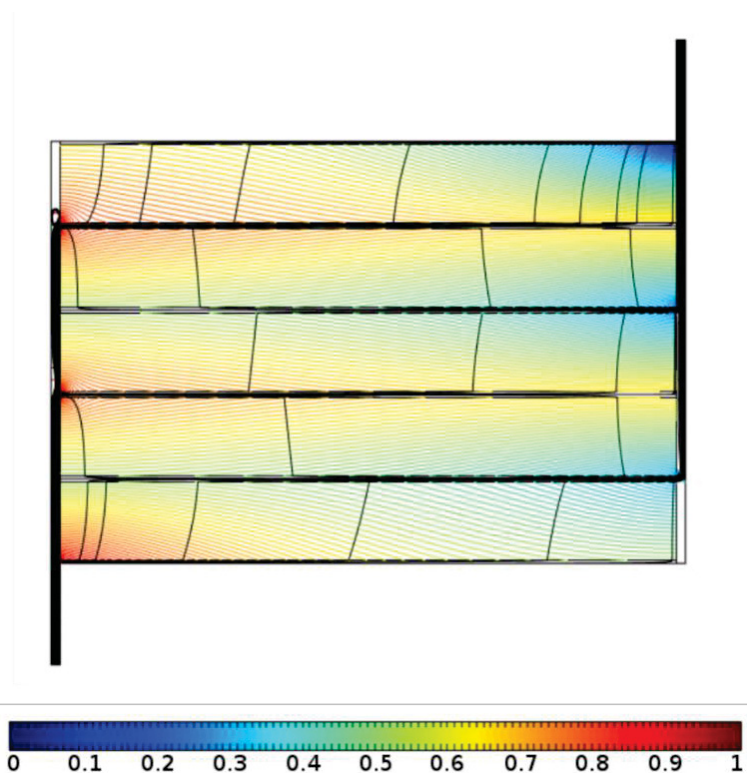
Nas Figuras 52 e 53, estão apresentadas as dimensões e perfis de velocidade e pressão (adimensionalizada em relação à pressão de entrada) para a simulação 1.

FIGURA 52 - Perfil de velocidades para a Simulação 1.



Fonte: A autora (2022)

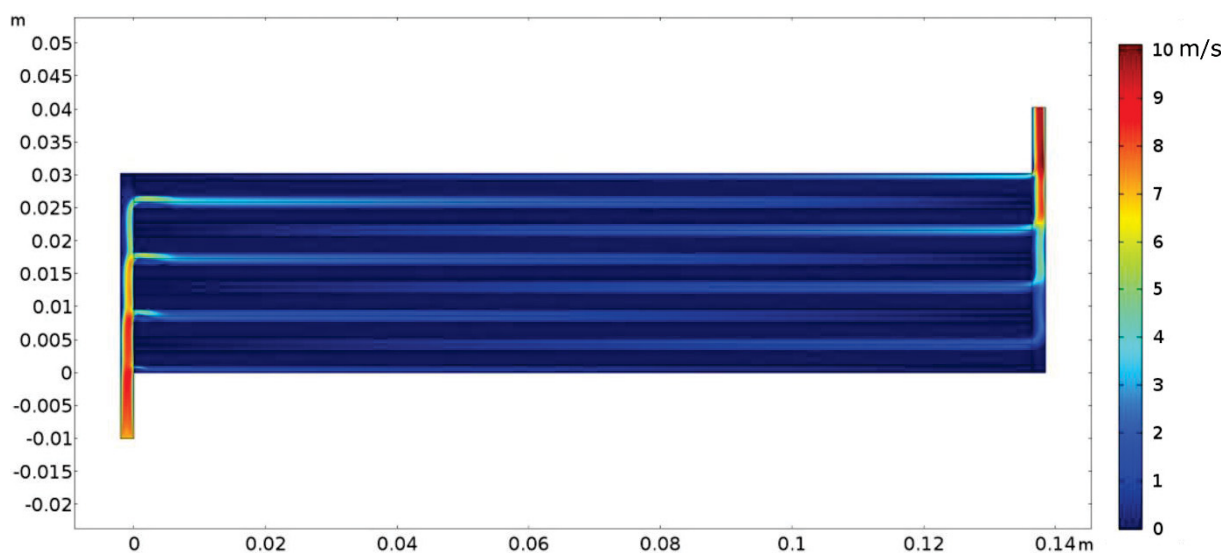
FIGURA 53 - Perfil adimensional de pressão e linhas de corrente (preto) para a Simulação 1.



Fonte: A autora (2022)

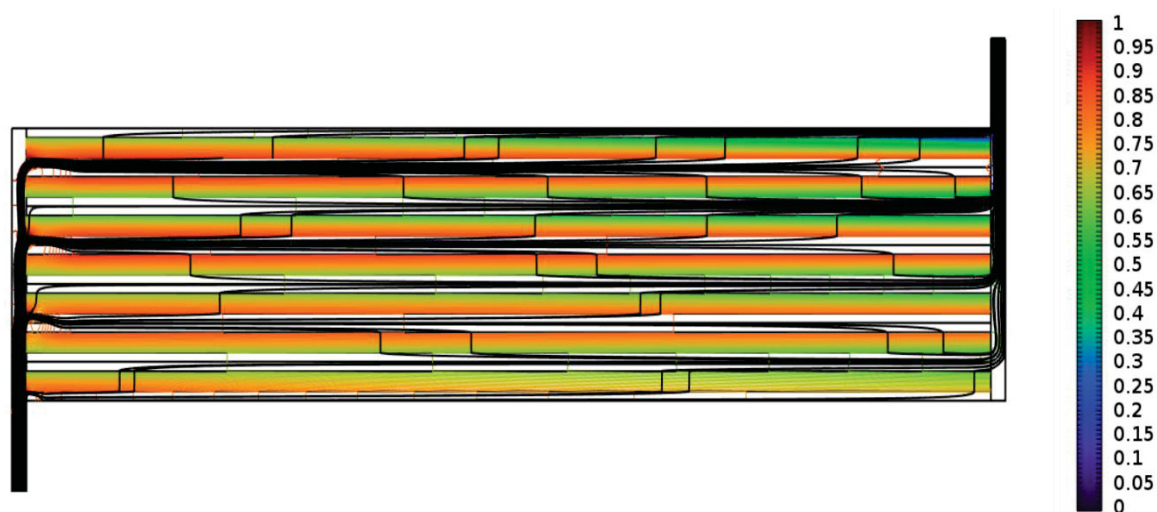
A seguir, estão os perfis de velocidades e pressão para a simulação 2.

FIGURA 54 - Perfil de velocidades para a Simulação 2.



Fonte: A autora (2022)

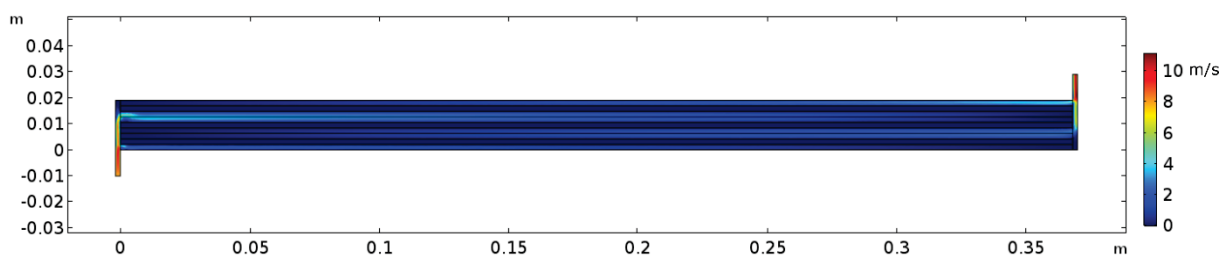
FIGURA 55 - Perfil de pressão adimensional e linhas de corrente (preto) para a Simulação 2.



Fonte: A autora (2022)

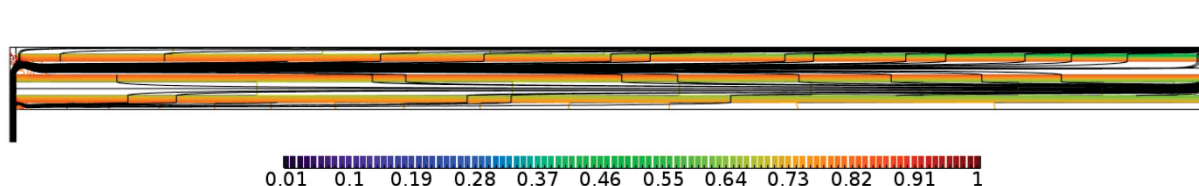
Nas Figuras 56 e 57, estão os perfis de velocidade e pressão para a simulação 3.

FIGURA 56 - Perfil de velocidades para a Simulação 3.



Fonte: A autora (2022)

FIGURA 57 - Perfil adimensional de pressão e linhas de corrente para a Simulação 3.



Fonte: A autora (2022)

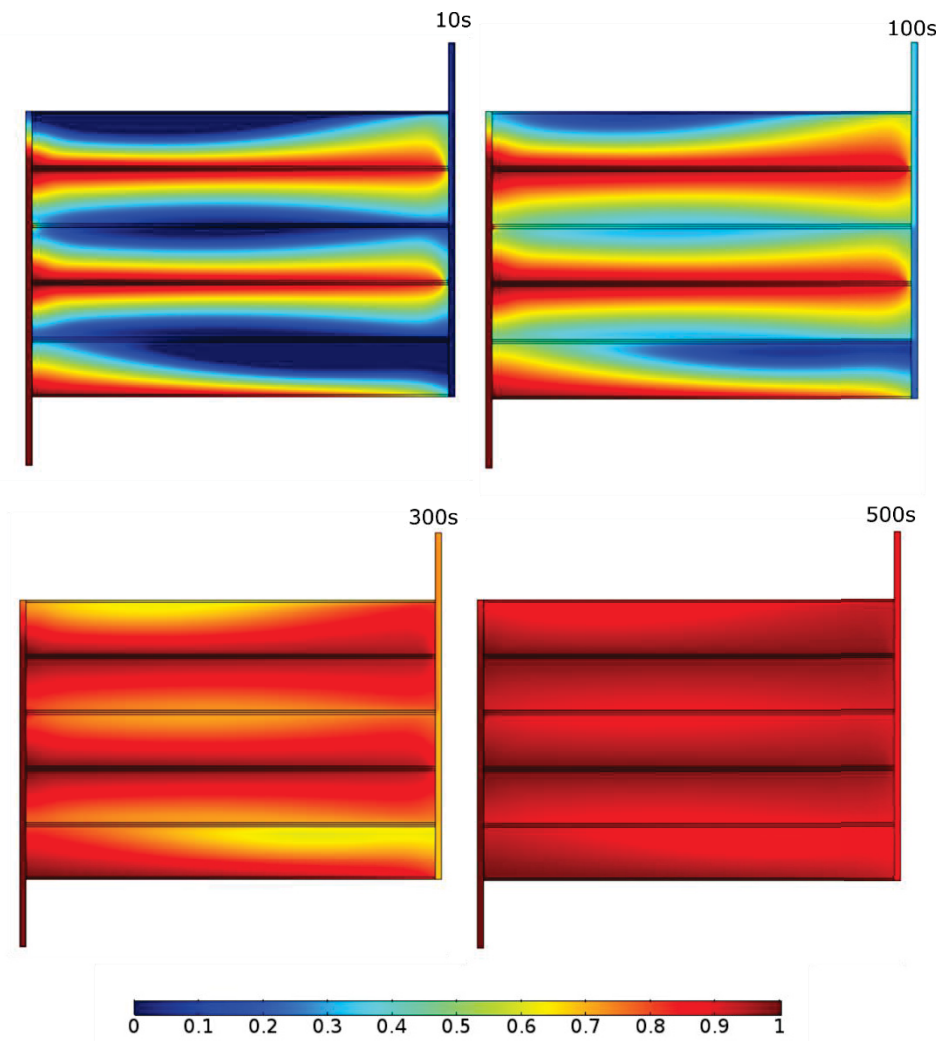
As simulações mostram que o escoamento, apesar de diferentes porosidades aparentes e razões de aspecto, ocorre conforme o design proposto e esperado pelo modelo. Nos perfis de velocidade, vê-se a alternância de canais de alimentação e coleta, em que a velocidade diminui nos canais (horizontais) de alimentação e aumenta nos de coleta. Nos perfis de pressão, independentemente da razão de aspecto vê-se o escoamento no leito predominantemente na direção vertical,

embora haja algum desvio para a configuração de menor porosidade, o que é previsto dado que a vazão não é uniforme no sentido horizontal.

6.2.2.2 Transporte reativo

Na Figura 58, estão apresentados os resultados para o perfil de concentrações da Simulação 1, com porosidade aparente menor e característica mais compacta e menos esbelta. Os resultados mostram o desenvolvimento de um perfil de concentrações acentuado ao longo da espessura do leito, como esperado pelo modelo unidimensional usado para projeto.

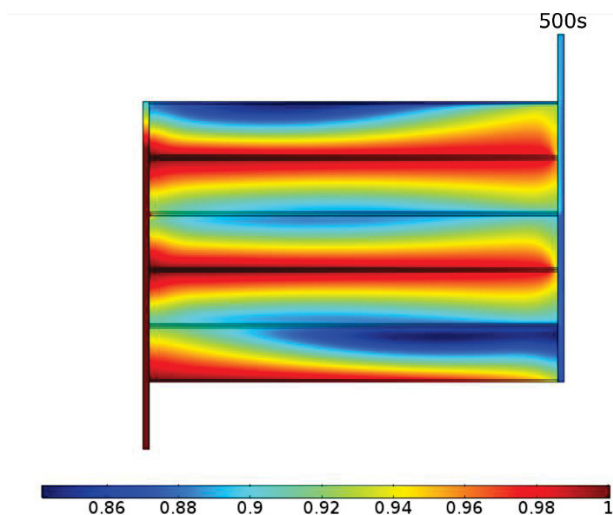
FIGURA 58 - Perfil de concentrações para a Simulação 1 ao longo do tempo.



Fonte: A autora (2022)

Para melhor observar a evolução do perfil de concentrações, na Figura 59 está apresentado o resultado da simulação em $t=500s$ com uma escala mais representativa dos resultados neste ponto. Nota-se que a característica do perfil se mantém, embora sua escala mude.

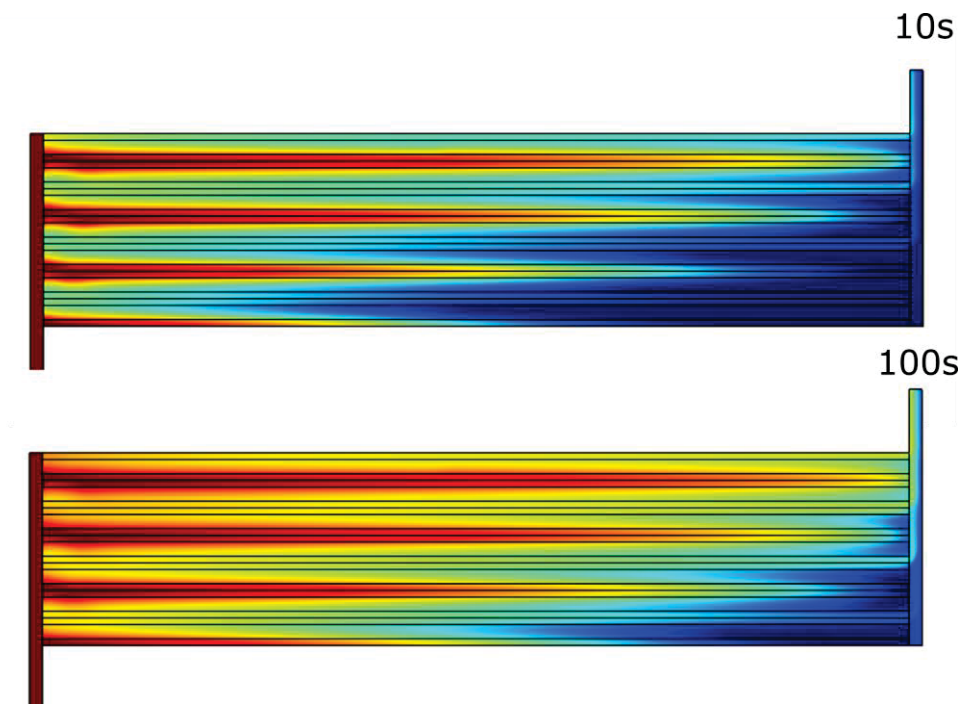
FIGURA 59 - Perfil de concentrações para a Simulação 1 em $t=500 s$.

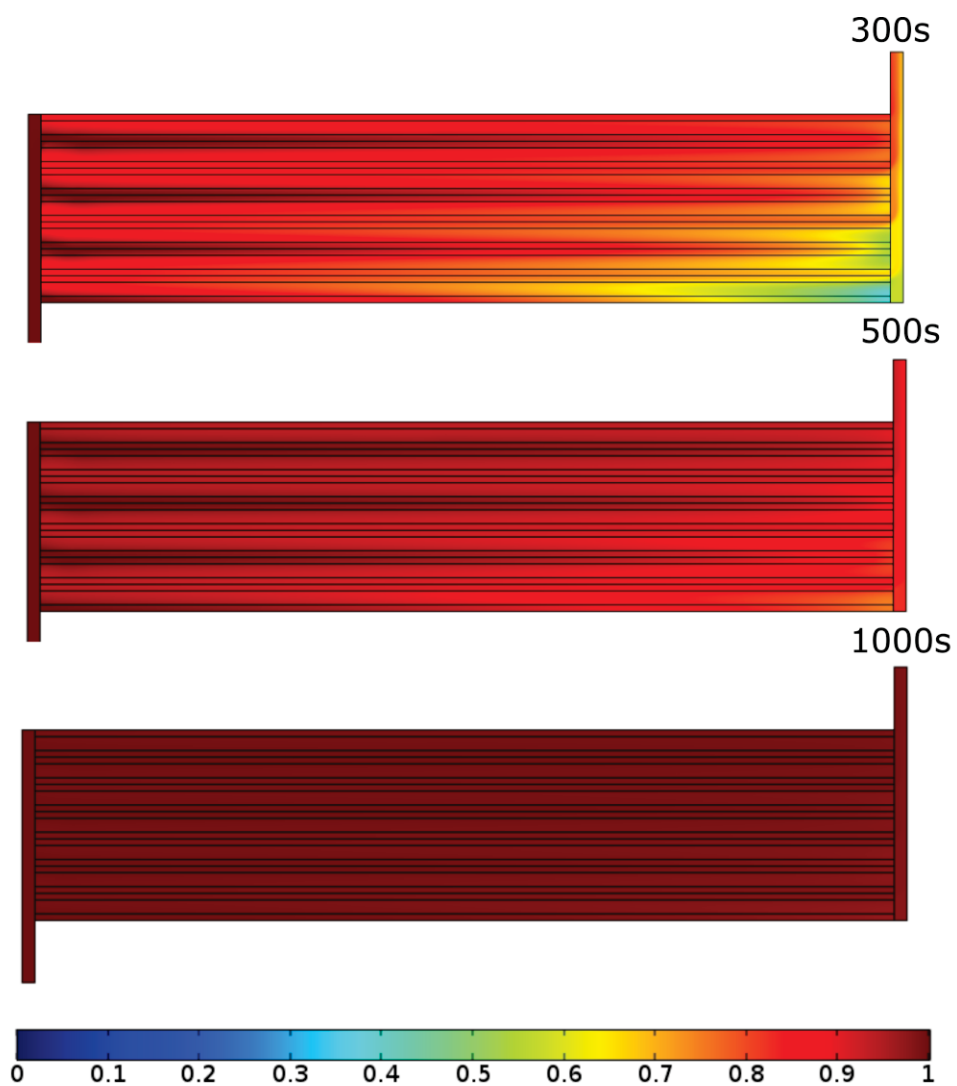


Fonte: A autora (2022)

Na Figura 60, estão apresentados os resultados para a Simulação 2.

FIGURA 60 - Perfil de concentrações para a Simulação 2 ao longo do tempo.

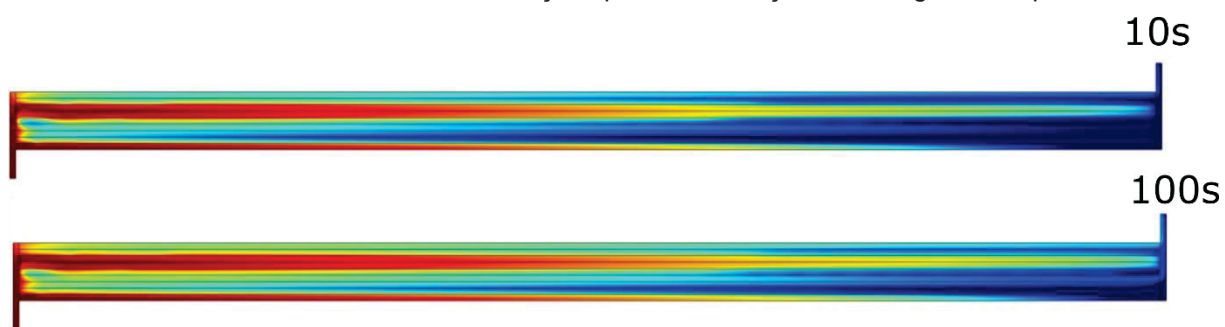


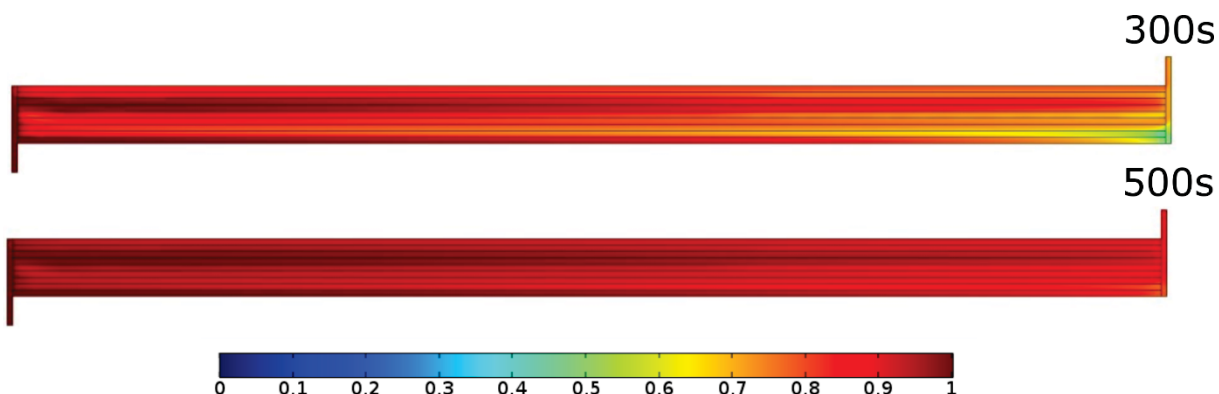


Fonte: A autora (2022)

Na Figura 61, estão os resultados do transporte reativo para a simulação 3.

FIGURA 61 - Perfil de concentrações para a Simulação 3 ao longo do tempo.

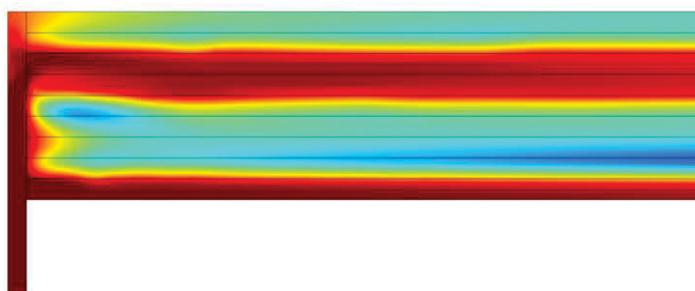




Fonte: A autora (2022)

Na Figura 62, está apresentado um detalhe da simulação em $t=100s$.

FIGURA 62 - Detalhe do perfil de concentração para a Simulação 3 em $t=100s$.



Fonte: A autora (2022)

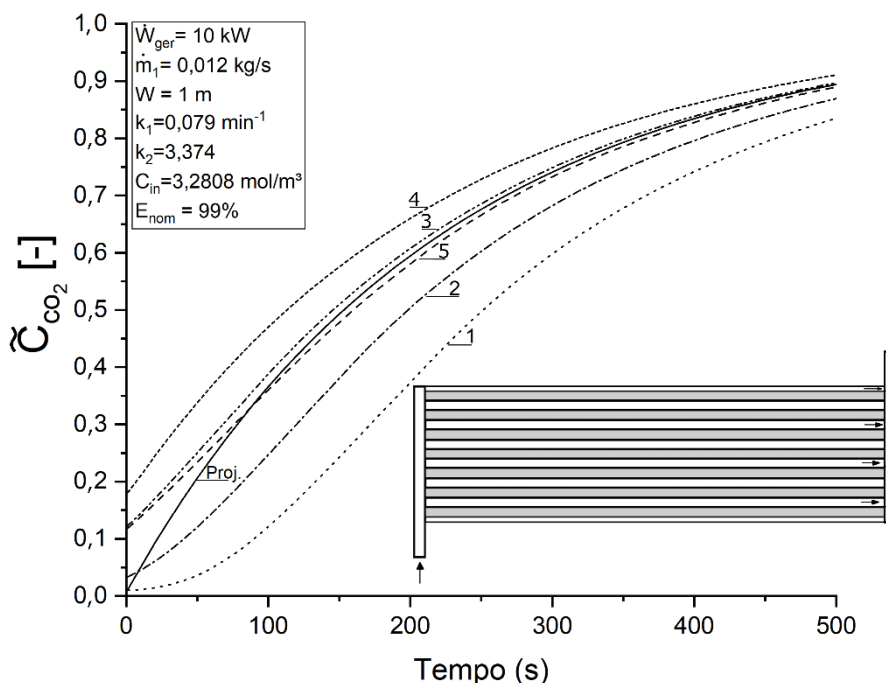
As simulações ilustram como a concentração de CO_2 no reator aumenta com o tempo, à medida que a taxa da reação cai. Também mostram que, para construtos com porosidades aparentes maiores e em consequência, com relação H_0/L_0 menores (mais compridos do que altos), pode se desenvolver perfil de concentração na direção L_0 do leito reativo, além do perfil vertical esperado no leito (mais evidente nas configurações de φ_1 menor, mas visível no detalhe da Figura 62).

Nesses casos, pelo menos parcialmente a reação não se dá de forma igual em todos os pontos do reator com mesma espessura z (de 0 a d_s) incorrendo em zonas mortas ao longo do reator e, provavelmente, no interior do pellet nessas regiões. Evidentemente, isto ocasionaria um não aproveitamento completo do reator durante parte do tempo do ciclo de carbonatação. Eventualmente, este efeito desaparece conforme a taxa da reação diminui conforme o material é saturado.

O quanto isto afetaria o desempenho da reação como um todo, no entanto, requer estudos mais aprofundados, sejam de natureza numérica ou, especialmente,

experimental. Aqui, o seu efeito foi investigado comparando a concentração de saída do leito predita pela equação analítica de projeto, com as concentrações de saída, ao longo do tempo, dos canais de coleta em simulação numérica do Constructo da simulação 2. A comparação está na Figura 63 para eficiência nominal inicial de 99%.

FIGURA 63 - Comparação da concentração de saída predita pelos modelos.



Fonte: A autora (2022)

A despeito dessas áreas onde a reação não ocorre, a solução numérica para a concentração que deixa o reator (5) na maior parte do tempo é muito próxima da esperada quando se compara com o modelo analítico unidimensional (Proj.), que não prevê esse perfil longitudinal de concentrações.

Há uma diferença nos primeiros 50 s da reação, em que a concentração que deixa o leito é maior do que a predita, que merece investigação, mas parece representar fração pequena do abatimento total. Ainda, esta diferença pode não ser verificada na prática, podendo ser efeito do modelo de primeira ordem empregado numericamente para baixas concentrações, o qual requer maiores estudos. De modo geral os resultados corroboram a metodologia empregada para projeto.

Os resultados indicam outras oportunidades de otimização do reator em trabalhos futuros. A diferença de concentrações de saída nos canais 1 a 4 mostram que o abatimento não se dá uniformemente no reator, devido à perda de carga nos

canais de alimentação verticais: os canais inferiores recebem uma vazão maior de gás, e o abatimento resultante é menor. Para corrigir esta situação, melhorando o desempenho do reator, poderia se estudar o Grau de Liberdade das inclinações de seções e diâmetros dos canais de alimentação, empregando seções transversais variáveis, para que a vazão distribuída a cada um fosse a mesma.

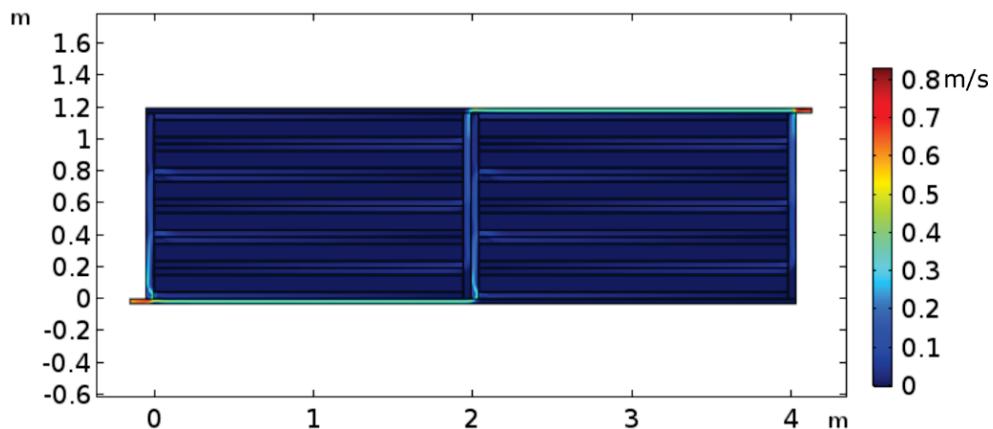
6.2.3 Segundo Constructo

Para ilustrar o funcionamento do Segundo Constructo e como se dá o escoamento do gás, foi conduzida simulação com as condições apresentadas na Tabela 11. Ressalta-se que o sistema não está otimizado conforme o modelo Constructal, dado que, para vazões que permitam fluxo laminar, o número ótimo de conjuntos de primeiro nível no Segundo Constructo é igual a um. Assim, parâmetros arbitrários foram estabelecidos. Os resultados estão nas Figuras 64 e 65.

TABELA 11 – Condições para Simulação do Segundo Constructo.

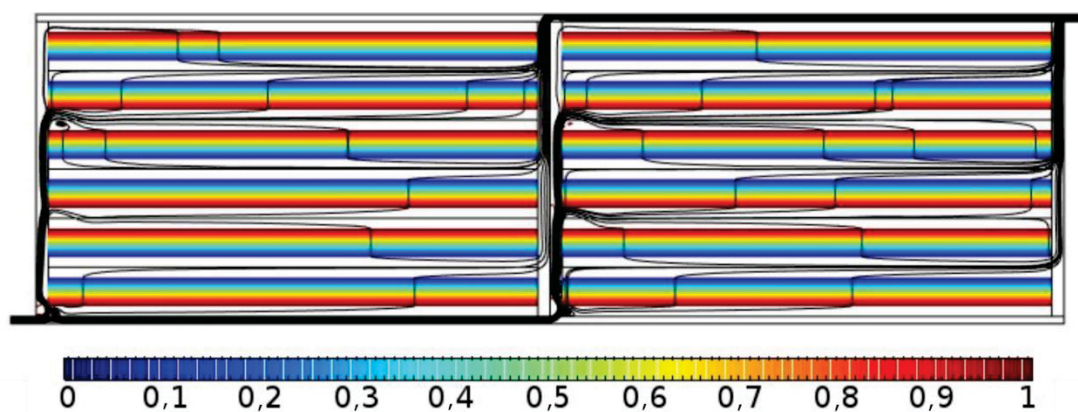
Parâmetro	Valor
Vazão	100 (L/min)
A2	5 m ²
φ_2	0,5
k_1	0,079 (min ⁻¹)
k_2	3,374
n_2	2
n_1	6
H_0/L_0	0,1
K	10 ⁻¹⁰ m ²

FIGURA 64 - Perfil de velocidades em simulação ilustrativa do Segundo Constructo.



Fonte: A autora (2022)

FIGURA 65 - Perfil de pressões adimensional em simulação ilustrativa do Segundo Constructo.



Fonte: A autora (2022)

As simulações mostram que o funcionamento do Constructo se dá de forma similar ao primeiro, com alternância nos canais de alimentação, o que aqui ocorre em um nível adicional. Pode-se visualizar o aumento de complexidade das estruturas de fluxo em formato de árvore.

6.2.4 Comparação do sistema proposto com literatura

Também se realizaram simulações comparativas, para verificar a capacidade de transporte de CO_2 do design proposto, comparado a reatores de mesmo fim. Para referência, utilizou-se o reator empregado por Pacheco (2012), que consistiu em uma coluna de 11 cm de diâmetro e 70 cm de altura, com inserção e remoção do gás por dois orifícios a cerca de 2 cm de altura da base e do topo, respectivamente. A partir dessa referência, obtiveram-se as dimensões para um Primeiro Constructo proposto neste trabalho, com a mesma área de substrato que a seção transversal do reator de Pacheco (2012), e o mesmo volume total, considerando uma porosidade aparente de 0,1, o que implica aumento de área de 10% em relação ao reator de Pacheco (2012).

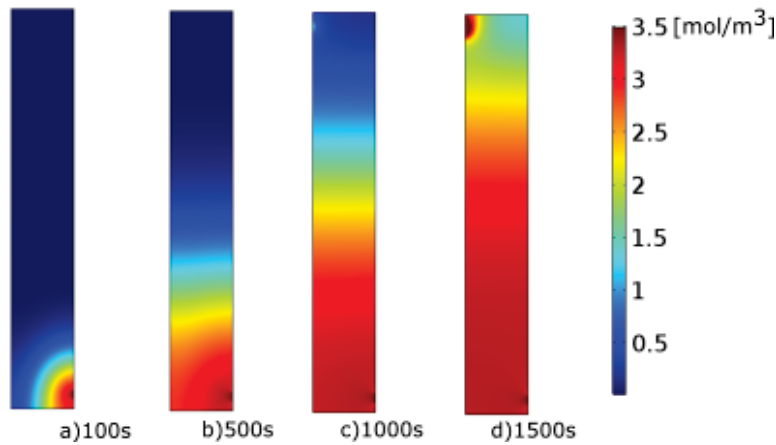
A seguir, definiu-se uma vazão de entrada para o Primeiro Constructo conforme método de dimensionamento, e estimou-se a queda de pressão no Constructo. Esta mesma pressão de entrada foi empregada na simulação do reator de Pacheco (2012) (o que implica, evidentemente, vazões de entrada diferentes). Considerou-se a mesma porosidade e permeabilidade para os dois meios porosos. As condições das simulações estão na Tabela 12.

TABELA 12 – Condições empregadas na simulação do transporte a mesma pressão.

Parâmetro	Reator Pacheco (2012)	Primeiro construto
Largura (m)	0,11	0,58
Altura (m)	0,7	0,15
Área de substrato (m²)	0,0756	0,0756
Área total (m²)	0,0756	0,084
K (m²)	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰
Porosidade	0,5	0,5
[CO ₂] _{in} (mol/m³)	34,52	34,52
P _{in} (Pa)	38,35	38,35
D _{co2} (m²/s)	1,6x10 ⁻⁵	1,6x10 ⁻⁵
Vazão (m³/s)	3,946x10 ⁻⁵	7,167x10 ⁻⁴

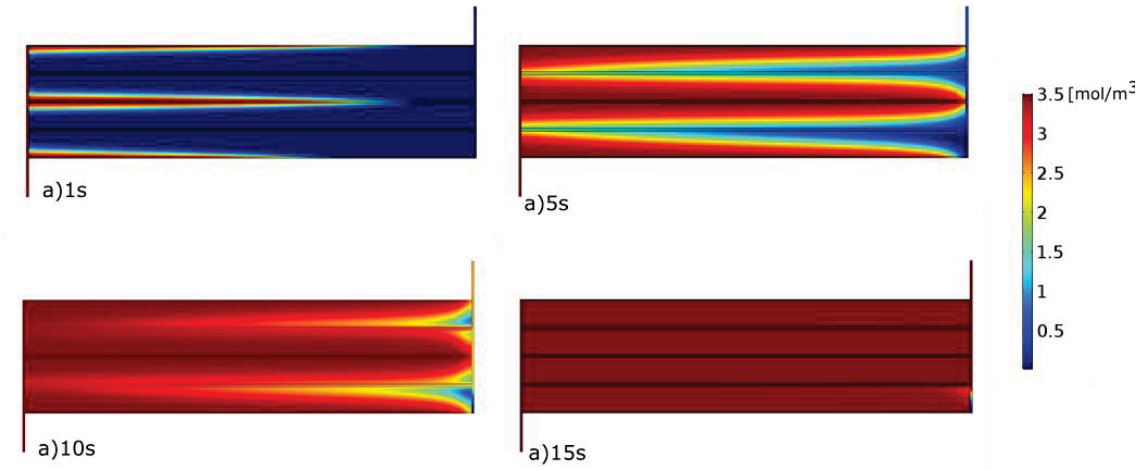
Nas Figuras 66 e 67, estão apresentados os perfis de concentrações para os reatores de Pacheco (2012) e deste trabalho ao longo do tempo.

FIGURA 66 - Perfil de concentrações no reator de Pacheco após a) 100 s; b)500 s; c) 1000 s; d)1500s.



Fonte: A autora (2022)

FIGURA 67 - Perfil de concentrações no Primeiro Constructo após a) 1 s; b)5 s; c) 10 s; d)15 s.



Fonte: A autora (2022)

Como a comparação dos perfis ilustra, a configuração proposta neste trabalho permite alcançar, para uma mesma pressão de entrada, o completo transporte de CO₂ no reator em uma escala de tempo várias ordens de magnitude inferior ao design proposto por Pacheco, que consiste no modelo tradicional de reatores de leito fixo.

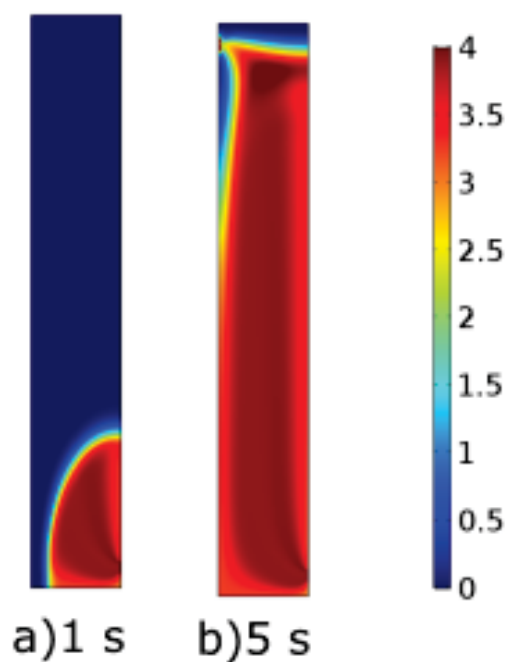
É possível considerar que, mesmo a pressões bastante baixas, portanto com penalidades energéticas também baixas, o reator proposto é capaz de propiciar uma completa dispersão do gás no meio poroso, minimizando as resistências de transferência de massa até a superfície das partículas. Foi realizada também outra simulação do sistema de Pacheco (2012), desta vez com a mesma vazão empregada na simulação do Primeiro Constructo. As condições estão na Tabela 13.

TABELA 13 – Condições empregadas na simulação do transporte a mesma vazão.

Parâmetro	Reator Pacheco (2012)	Primeiro construto
Largura (m)	0,11	0,58
Altura (m)	0,7	0,15
Área de substrato (m ²)	0,0756	0,0756
Área total (m ²)	0,0756	0,084
K (m ²)	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰
Porosidade	0,5	0,5
Pressão parcial de CO ₂	0,1	0,1
[CO ₂] _{in} (mol/m ³)	3,452	3,894
ΔP (Pa)	38,35	11,877x10 ³
D _{co2} (m ² /s)	1,6x10 ⁻⁵	1,6x10 ⁻⁵
Vazão (m ³ /s)	7,167x10 ⁻⁴	7,167x10 ⁻⁴

Os resultados da simulação estão apresentados na Figura 68.

FIGURA 68 - Perfil de concentrações no reator de Pacheco após a) 1 s; b) 5 s.



Fonte: A autora (2022)

Aplicando a mesma vazão, obtém-se o transporte do soluto em todo o reator na mesma ordem de magnitude de tempo do que no sistema proposto neste trabalho; no entanto, isto vem ao custo de queda de pressão no reator de ordem de magnitude três vezes superior à requerida para alimentar o Primeiro Constructo. As simulações evidenciam que a configuração proposta não só reduz as penalidades energéticas de alimentação, como propicia transporte eficiente do soluto em todo o reator, ao facilitar o acesso do leito reagente à corrente contendo CO_2 .

7 AVALIAÇÃO TÉCNICA E AMBIENTAL DO SISTEMA

A avaliação do sistema proposto, nas esferas técnica e ambiental, considera o desempenho em termos da função-objetivo (a quantidade de CO₂ capturada) e dos requisitos energéticos e materiais para tanto. Estes incluem, respectivamente, os requerimentos energéticos para operação do sistema, o desempenho deste em termos de penalidade energética e eficiência de segunda Lei, e, por fim, os balanços materiais do processo no que se refere às emissões de CO₂ de cada etapa.

Os valores obtidos neste trabalho a partir das Equações apresentadas na seção 3.7 são apresentados e posteriormente comparados com valores da literatura para diferentes tecnologias.

7.1 CAPTURA DE CO₂

O desempenho do reator em captura e sequestro do CO₂ pós-combustão é avaliado em termos de quantidade absoluta por tempo e da fração de abatimento em relação à quantidade total emitida por uma planta-referência para dimensionamento (com potência de 1 MW e eficiência de 30%, operando a gás natural).

7.1.1 Potencial de captura

Na Tabela 14, estão os resultados da captura média (mol/s) ao longo do ciclo de carbonatação para a faixa de cinética estudada e diferentes condições de porosidade aparente do Constructo, considerando um equipamento gerador de emissões de potência igual a 1 MW. O tempo de operação até substituição do substrato considerado para cada condição cinética é reapresentado para contextualização.

Para melhor visualização, os resultados estão apresentados também na Figura 69, em termos de kg/h. Eles representam uma “paisagem” ou envelope de possibilidades de design de reatores para diferentes cinéticas e níveis de preenchimento, e os resultados de desempenho de captura correspondentes.

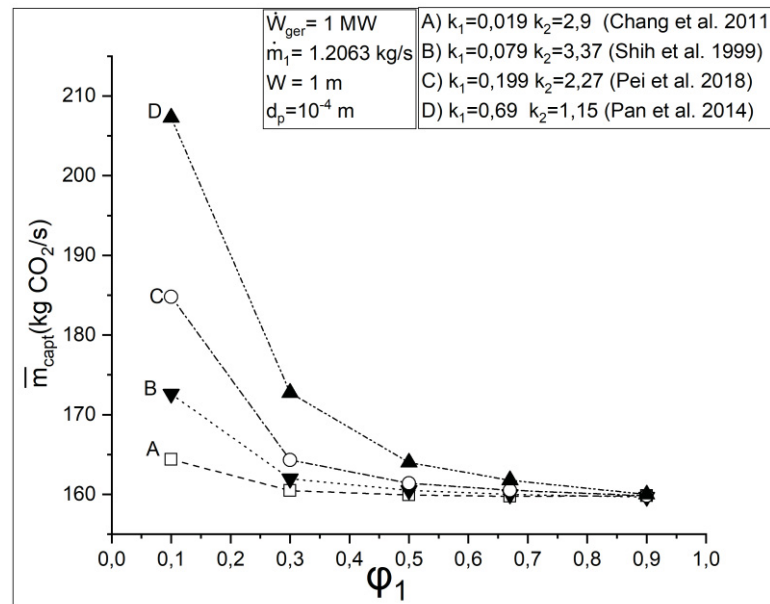
Nota-se como a influência da cinética na captura média não é tão pronunciada, dado que os resultados para a mesma porosidade aparente estão na

mesma ordem de magnitude (diferença máxima de 43%), enquanto a diferença entre as cinéticas mais rápida (D) e mais lenta A) é de mais de uma ordem de magnitude.

TABELA 14 – Resultados da captura média (mol/s) ao longo do ciclo de carbonatação.

Cinética	A (Chan <i>et al.</i> 2011)	B (Shih <i>et al.</i> 1999)	C (Pei <i>et al.</i> 2018)	D (Pan <i>et al.</i> 2014)
Tempo de operação de cada ciclo de carbonatação para conversão de 99% do substrato (min)	83,58	17,28	10,16	5,82
$\epsilon_{projeto}$	0,99			
$\dot{m}_g$	1,2063 kg/s			
Porosidade aparente (φ_1)	$\bar{m}_{capt}$ (mol/s)			
$\varphi_1 = 0,1$	0,731	0,781	0,830	1,036
$\varphi_1 = 0,3$	0,710	0,720	0,733	0,770
$\varphi_1 = 0,5$	0,707	0,710	0,715	0,734
$\varphi_1 = 0,67$	0,706	0,708	0,710	0,716
$\varphi_1 = 0,9$	0,705	0,706	0,707	0,708

FIGURA 69 - Capacidade média de captura de CO₂ do sistema para diferentes.



Fonte: A autora (2022)

Nota-se que a adoção dos tempos de operação para cada condição cinética conforme análise dos padrões temporais do processo tem o efeito de padronizar (ou maximizar, independentemente da cinética) a quantidade média de CO₂ que é removida ao longo do ciclo e, portanto, ao longo de um período de referência (hora, dia) de operação.

Evidente que isso é válido quando a quantidade de substrato não é considerada restrição do sistema, dado que esta, bem como o número de ciclos, varia significativamente (de cerca de 17 ciclos por dia para a cinética mais lenta para 247 com a cinética mais rápida). No entanto, como, pela metodologia de dimensionamento, cinética mais lenta também implica mais material empregado por ciclo, há compensação entre estes dados e a variação do material empregado com a cinética é não linear e não monotônica, como apresentado na Tabela 15.

TABELA 15 – Volume total de material empregado para as diferentes cinéticas e φ_1 .

Cinética	A (Chan <i>et al.</i> 2011)	B (Shih <i>et al.</i> 1999)	C (Pei <i>et al.</i> 2018)	D (Pan <i>et al.</i> 2014)
Tempo de operação de cada ciclo de carbonatação para conversão de 99% do substrato (min)	83,58	17,28	10,16	5,82
Número de ciclos (dia ⁻¹)	17,22	83,33	141,73	247,42
Porosidade aparente (φ_1)	Volume de material (m ³ /dia)			
$\varphi_1 = 0,1$	17,37	21,61	15,49	9,73
$\varphi_1 = 0,3$	16,88	19,91	13,69	7,24
$\varphi_1 = 0,5$	16,81	19,64	13,35	6,89
$\varphi_1 = 0,67$	16,78	19,56	13,26	6,73
$\varphi_1 = 0,9$	16,76	19,51	13,18	6,65

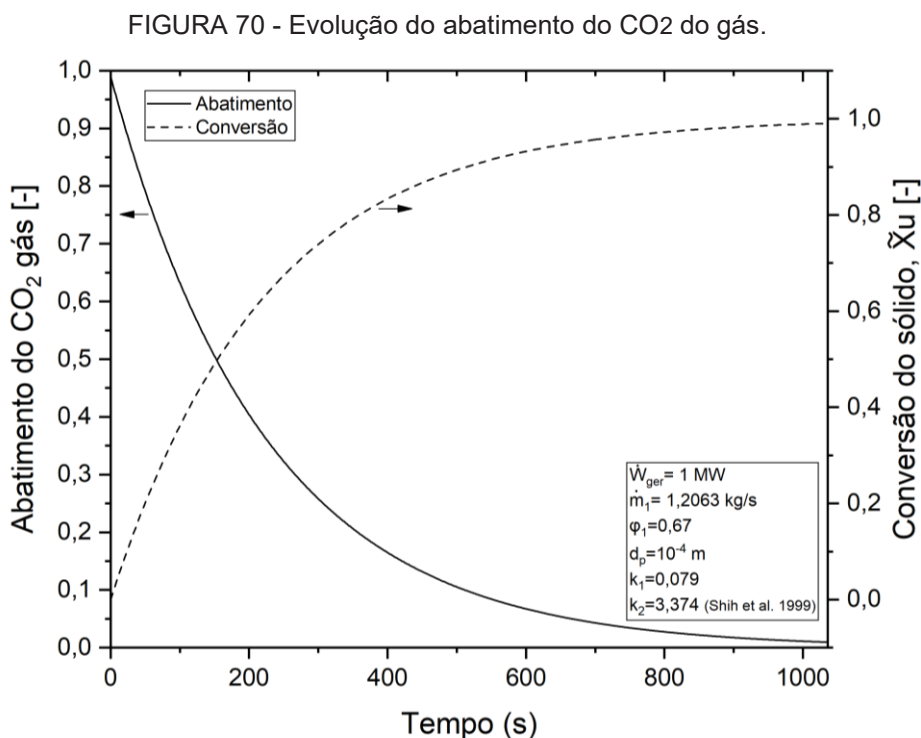
Mesmo após a otimização temporal, diferenças de desempenho entre cinéticas tornam-se ainda menos pronunciadas conforme aumenta a porosidade aparente do construto. Tem-se que as vantagens da cinética mais rápida são “perdidas” à medida que o construto se torna mais vazio de leito, representando compromisso entre o potencial de captura e queda de pressão, discutido na próxima seção.

De modo geral, nota-se que o sistema proposto apresenta um potencial de captura variando de cerca de 2680 a 3940 kg CO₂/dia para a faixa cinética e de configurações estudadas, quando dimensionado para tratar os gases de emissões originados de uma planta de 1 MW de potência, com eficiência de 30%.

7.1.2 Fração de abatimento

Outro parâmetro relevante para avaliação do sistema é o quanto esta quantidade representa do total de CO₂ emitido pela planta. Como apresentado previamente, a taxa de reação diminui ao longo do processo, e a metodologia proposta para dimensionamento prevê uma remoção alta no início do processo (i.e., 99% do CO₂).

Com o passar do tempo, a taxa de abatimento é reduzida até a conversão do sólido atingir um valor próximo do máximo (aqui também definido como 99%). A variação da taxa de abatimento (fração do CO₂ que entra no sistema e é capturado) instantânea e de conversão total do sólido (fração do sólido alcalino já carbonatado) com o tempo estão apresentadas, para um caso ilustrativo, na Figura 70.



É preciso avaliar qual fração total do CO₂ emitido é de fato abatida ao longo do processo. Este resultado está apresentado na Tabela 16, para diferentes cinéticas e condições, todas para uma planta de 1 MW conforme apresentado previamente.

TABELA 16 – Fração total de CO₂ emitido abatida ao longo do processo.

Porosidade aparente $\varphi_1 = 0,67$					
Cinética	A (Chan <i>et al.</i> 2011)	B (Shih <i>et al.</i> 1999)		C (Pei <i>et al.</i> 2018)	D (Pan <i>et al.</i> 2014)
Fração de abatimento do CO ₂ emitido ao longo do processo (%)	17,01%	17,05%		17,12%	17,25%
Cinética: B (Shih <i>et al.</i> 1999)					
Porosidade aparente (φ_1)	0,1	0,3	0,5	0,67	0,90
Fração de abatimento do CO ₂ emitido ao longo do processo (%)	18,83%	17,35%	17,11%	17,05%	17%

Assim, nota-se que a fração de abatimento em relação ao total de CO₂ emitido pela planta é, para um único equipamento dimensionado para uma planta de 1 MW, cerca de 17%.

Discutiu-se que usualmente se emprega o critério de abatimento de 90% do montante de CO₂ (PAN *et al.*, 2015b); por outro lado, também foram apresentados os conceitos de captura parcial (SKAGESTAD *et al.*, 2017) e de operações flexíveis de captura (MIKULČIĆ *et al.*, 2019) as quais têm o objetivo de tornar o processo de captura viável, aproveitando-se das condições variáveis de produção de CO₂, de energia, ou do preço da energia na operação de plantas.

De todo modo, a fração de captura obtida não é de forma alguma limitação da tecnologia ou metodologia de dimensionamento adotados, mas apenas consequência do escopo deste trabalho, que se limitou a dimensionar, como estudo de caso da metodologia proposta, uma única unidade de captura. Os modelos e metodologias propostos podem ser adaptados para o dimensionamento de outras unidades formando um conjunto de operação em série, que chegariam certamente a frações de abatimentos mais altas com desempenhos semelhantes.

Tanto os resultados do potencial de captura quanto da fração de abatimento serão discutidos no contexto dos requerimentos energéticos do sistema.

7.2 REQUERIMENTO ENERGÉTICO

Para avaliar o requerimento energético do sistema, são empregadas duas métricas: o consumo de energia do sistema por quantidade de CO₂ capturado, e a penalidade energética.

A análise do consumo de energia por quantidade de CO₂ capturado deve considerar as diferentes etapas envolvidas no processo de captura e sequestro. Evidentemente, cada tecnologia empregada tem etapas diferentes. O processo de carbonatação mineral necessita de energia, principalmente, para: 1) extração dos materiais para reação (caso se tratem de minerais; caso sejam resíduos, esta etapa não incorre em consumo energético); 2) tratamento do material, o que pode envolver pré-tratamento com separação e moagem, etapas de moagem mais fina e até tratamento térmico; 3) alimentação do reator, seja do gás por meio de sopradores (leito fixo) de capturante (leito móvel) ou energia para agitação do material e/ou rotação do reator (reatores agitados).

Por questões de escopo deste trabalho e por ser um requisito altamente atrelado ao material que se empregue, não serão considerados os requerimentos energéticos de extração do material capturante. Por outro lado, a preparação do material capturante com moagem geralmente representa parcela significativa do consumo energético de sistemas de carbonatação mineral, podendo chegar a 75% (GERDEMANN *et al.*, 2007) e assim uma estimativa foi realizada. O principal objeto desta análise, porém, consiste na energia requerida para alimentar o reator, a qual varia para diferentes parâmetros de configurações e de cinética que foram explorados.

7.2.1 Alimentação do sistema

A alimentação do sistema, por se tratar de leito fixo, consiste na energia consumida no funcionamento de equipamentos sopradores cuja função é fazer o gás atravessar o reator. Ela é calculada pela potência para a queda de pressão no reator, conforme equação previamente apresentada (Equação 67). Os requerimentos energéticos do sistema foram calculados para variedade de condições envolvendo a vazão de gases de entrada, a porosidade aparente e taxas cinéticas da reação de carbonatação.

Primeiro, explora-se como estes variam com a faixa de taxas cinéticas estudadas, para vazão mássica fixa (correspondente a uma potência de equipamento emissor de gases de exaustão também fixa), e para dada porosidade aparente do reator (φ_1). A seguir, com porosidade fixa e para dada cinética, estuda-se como variam para diferentes vazões mássicas. Por fim, para dada vazão e taxa cinética, estuda-se o efeito da porosidade aparente no sistema.

A seguir, apresentam-se os resultados de requerimento energético por quantidade de CO₂ capturado, para as diferentes taxas cinéticas apresentadas na seção de dimensionamento e porosidade aparente igual a 0,67.

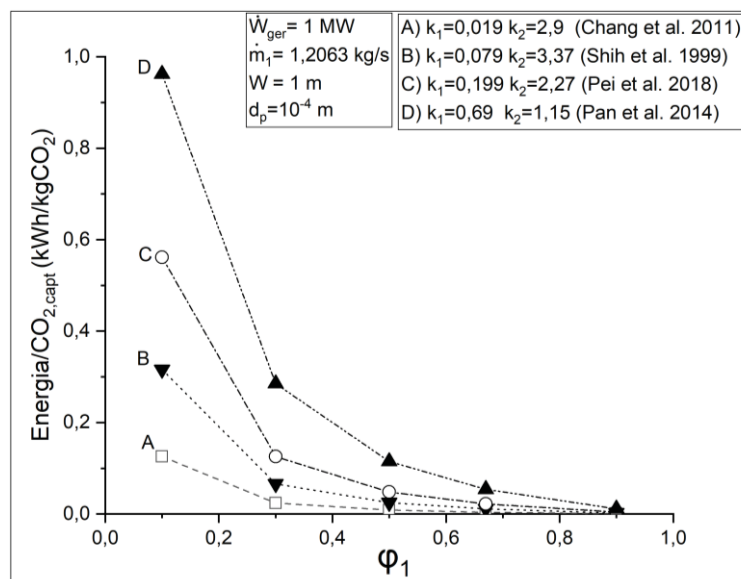
TABELA 17 – Resultados de requerimento energético por quantidade de CO₂ capturado, para as diferentes taxas cinéticas.

Cinética	A (Chang <i>et al.</i> 2011)	B (Shih <i>et al.</i> 1999)	C (Pei <i>et al.</i> 2018)	D (Pan <i>et al.</i> 2014)
$\epsilon_{projeto}$	0,99			
$\dot{m}_g$	1,2063 kg/s			
A_1 (m ²)	2,951	0,7108	0,283	0,082
ΔP_1 (Pa)	218,71	616,79	1197,8	2968,7
Requerimento energético do sistema (kJ/kg CO ₂ capturado)	14,4	40,86	78,84	194,04
$\bar{n}_{capt}$ (kg/h, médio)	111,85	112,1	112,5	113,4

Para melhor visualização, os resultados estão apresentados na Figura 71. Eles ilustram como cinéticas mais lentas trazem requerimentos energéticos menores, para um mesmo nível de quantidade de média de CO₂ capturada no processo. Esta conclusão interessante, se contraintuitiva, é consequência da metodologia empregada de otimização dos padrões temporais e do método proposto para projeto do reator.

Conforme a metodologia de dimensionamento proposta, que prevê utilização completa do reator desde o início do processo, para um mesmo nível inicial de abatimento (aqui, 99%) uma cinética mais rápida representa volume de reator menor. Para uma mesma vazão de gás, isso implica também quedas de pressões mais altas, portanto, requerimento energético maior para alimentar o sistema.

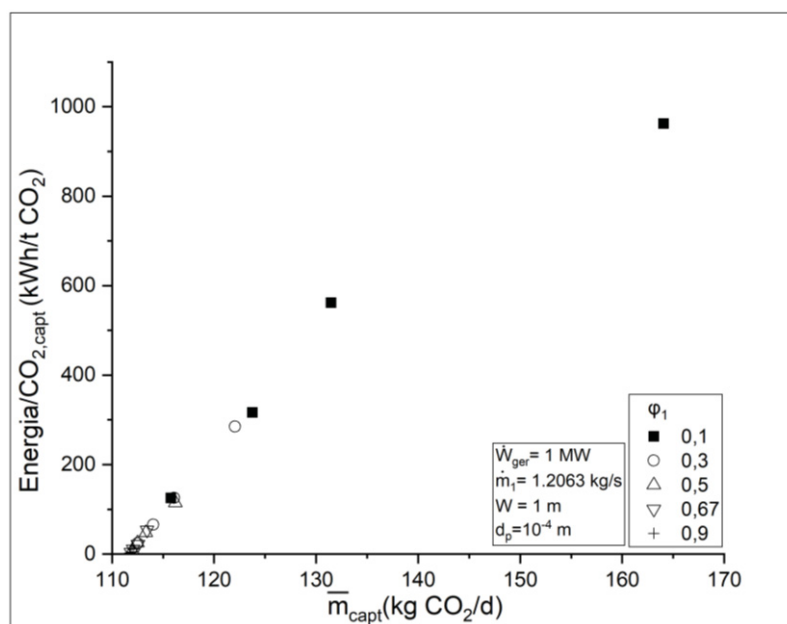
FIGURA 71 - Requerimento energético do sistema de captura com diferentes cinéticas e condições de porosidade aparente.



Fonte: A autora (2022)

Evidentemente, existem compromissos implícitos nestes resultados. Em primeiro lugar, como visto na seção anterior, quando se observam os dados para sistemas com menores valores de porosidade aparente, a diferença no potencial de captura para sistemas com diferentes cinéticas é de fato bastante clara. Isso pode ser mais bem visualizado na Figura 72, que mostra também como o requerimento energético varia com o potencial de captura.

FIGURA 72 - Requerimento energético do processo.



Fonte: A autora (2022)

Os resultados parecem indicar tendência bastante clara de aumento do requerimento energético com a quantidade média capturada. Como se esperava, sistemas mais intensivos em captura são mais intensivos energeticamente. A tendência de aumento é linear até certo ponto, com o dado de maior potencial de captura ($\bar{m}_{capt} \sim 165$) indicando inflexão na curva e estabilização no requerimento energético. No entanto, carece-se de mais dados para confirmar esta tendência.

Então, é possível ver que, para porosidades aparentes menores, quando o reator está mais preenchido com o leito poroso, cinéticas mais rápidas entregam, de fato, maior quantidade média de CO₂ capturado. Quando se empregam maiores valores para o parâmetro, e o reator está menos preenchido, há homogeneização maior do potencial de captura atingido levando a potenciais menores, mesmo para cinéticas mais rápidas. É possível ver isto na Figura 72, em como os pontos para porosidade 0,5, 0,67, 0,9 (e, até certo ponto, 0,3) estão mais agrupados.

Uma forma de entender isto é que a vantagem da cinética é “perdida” ao se empregar construtos mais abertos. Por outro lado, o requerimento energético diminui substancialmente. Dessa forma, seria o caso de um outro compromisso: quantidade de captura e queda de pressão.

Como apresentado na seção de Design Constructal, para situações de restrição de área (área do construto fixa), este compromisso em particular foi resolvido: a porosidade aparente que apresenta melhor desempenho é igual a 2/3. Nos casos em que a área não é restrição, é preciso avaliar a melhor solução para o compromisso entre requerimentos espaciais, energéticos e potencial de captura.

Os resultados parecem indicar que de qualquer modo o caminho evolutivo das configurações com melhor solução para este compromisso reside em empregar maiores valores de porosidade aparente; ou seja, mais vazios no reator. Basta notar que a redução no requerimento energético conseguida ao proceder-se assim (pelo menos uma ordem de magnitude de diferença) é muito superior à perda no potencial de captura (em que todos os valores possuem a mesma ordem de magnitude).

De forma geral, os resultados trazem informação bastante relevante ao mostrarem que, havendo a disponibilidade espacial, baixas taxas cinéticas da reação (apontada como um dos principais entraves da tecnologia de carbonatação mineral) não são limitação para que o processo seja viável e podem até mesmo ser vantajosas, desde que se utilizem princípios orientadores de design que

pressuponham adequados padrões temporais e geométricos para o sistema, como neste trabalho.

No entanto, a opção pelo design e materiais com cinética mais vantajosos deve levar em conta um outro compromisso: cinéticas mais lentas podem apresentar requerimentos energéticos menores, mas apresentam requerimentos *espaciais* maiores. Para a porosidade aparente de 0,67, o construto com a cinética mais lenta é mais de 35 vezes maior do que o com cinética mais rápida.

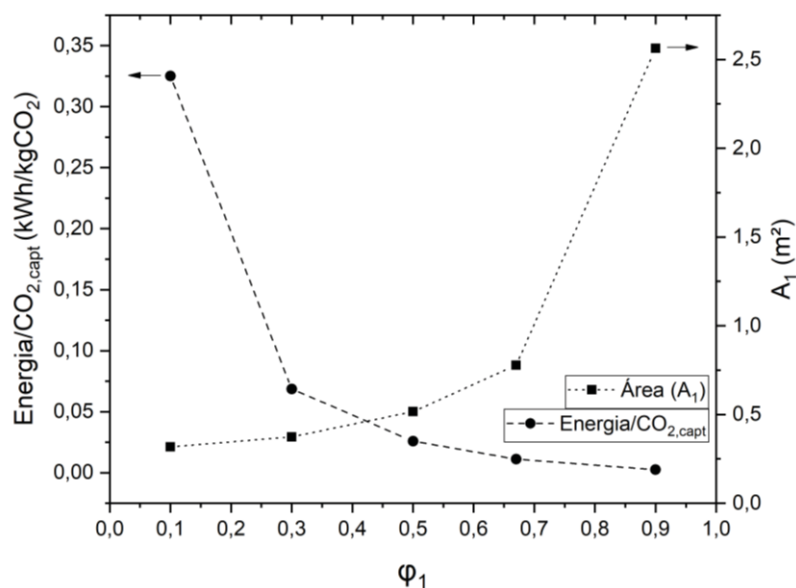
O mesmo compromisso é observado quando, para uma mesma taxa cinética, consideram-se diferentes porosidades aparentes para o reator. Os requerimentos energético e espacial de operação para reatores dimensionados para 1 MW de potência de gerador e com a cinética B (Shih *et al.*, 1999) estão apresentados na Tabela 18.

TABELA 18 – Requerimentos energético e espacial de operação para reatores dimensionados para 1 MW de potência de gerador e com a cinética B.

Parâmetro	1 MW, $\eta = 0,3$				
	$\varphi_1 = 0,1$	$\varphi_1 = 0,3$	$\varphi_1 = 0,5$	$\varphi_1 = 0,67$	$\varphi_1 = 0,90$
ϵ_{alvo} (max nominal)	0,998				
$\epsilon_{real,max}$	0,9976	0,9975	0,9975	0,9975	0,9989
$\dot{m}_g$	1,2063 kg/s				
V_s	0,2591 m ³	0,2388 m ³	0,2355 m ³	0,2346 m ³	0,2339 m ³
A_1	0,2878 m ²	0,34109 m ²	0,47101 m ²	0,711 m ²	2,339 m ²
ΔP_1 (Pa)	18981	3653,1	1359,1	616,79	127,68
Requerimento energético do sistema (kJ/kg CO ₂ capturado)	1137,6	237,6	89,64	39,6	8,28

Os resultados estão na Figura 73, que apresenta em um eixo de ordenadas o requerimento energético, e, em outro, o espacial, em função da porosidade aparente.

FIGURA 73 - Requerimentos energético e espacial para sistemas de captura com diferentes porosidades.



Fonte: A autora (2022)

Novamente, pode-se notar o compromisso entre esses dois parâmetros: é possível obter requerimentos energéticos menores com menores valores de porosidade aparente, porém ao custo de tamanhos maiores para o reator. Este é um problema a ser resolvido caso a caso conforme as limitações e recursos disponíveis, dado que limitações espaciais podem ser determinantes em situações práticas de projeto, principalmente para plantas emissoras de maior porte.

Para entender como o desempenho do sistema e seus requerimentos variam com diferentes escalas dos sistemas geradores de dióxido de carbono, apresentam-se, na Tabela 19, resultados de dimensionamento e consumo energético para eficiência nominal de projeto de 99%, diferentes escalas de equipamentos de geração, cinética B (Shih *et al.*, 1999) e porosidade aparente igual a 0,67.

TABELA 19 – Dimensionamento e consumo energético de sistemas de captura para equipamentos geradores de diferentes portes (potência do gerador)

Parâmetro	10 kW	100 kW	1 MW
$\dot{m}_g$ (kg/s)	0,012	0,12063	1,2063
V_s (m ³)	0,0023	0,02341	0,2346
A_1 (m ²)	0,0071	0,071	0,711
ΔP_1 (Pa)	44,56	93,014	616,79
Requerimento energético do sistema (kJ/kg CO ₂ capturado)	2,96	6,12	40,86
$\bar{m}_{capt}$ (kg/s)	$3,1 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-2}$

O requerimento energético por quantidade capturada aumenta com a escala de equipamentos de geração, bem como a quantidade média capturada.

Para sistema de separação em que corrente de exaustão (A) contém 9,5% de CO₂; fração de captura é de 17%; pureza da corrente capturada é ≈ 1 ; e temperatura de 80 °C, o trabalho de separação mínimo requerido é de 162,5 kJ/kg CO₂.

7.2.2 Pré-tratamento do substrato

Considerando que os requerimentos energéticos de pré-tratamento do substrato podem ser significativos e que o tamanho da partícula foi indicado aqui como um parâmetro essencial de design, a energia necessária para moagem do substrato é considerada na análise de desempenho energético. O objetivo é fornecer estimativa em termos de ordem de grandeza e apresentar metodologia para este cálculo. Pode-se estimar a energia necessária na moagem por meio da equação de Bond (PAN *et al.*, 2013):

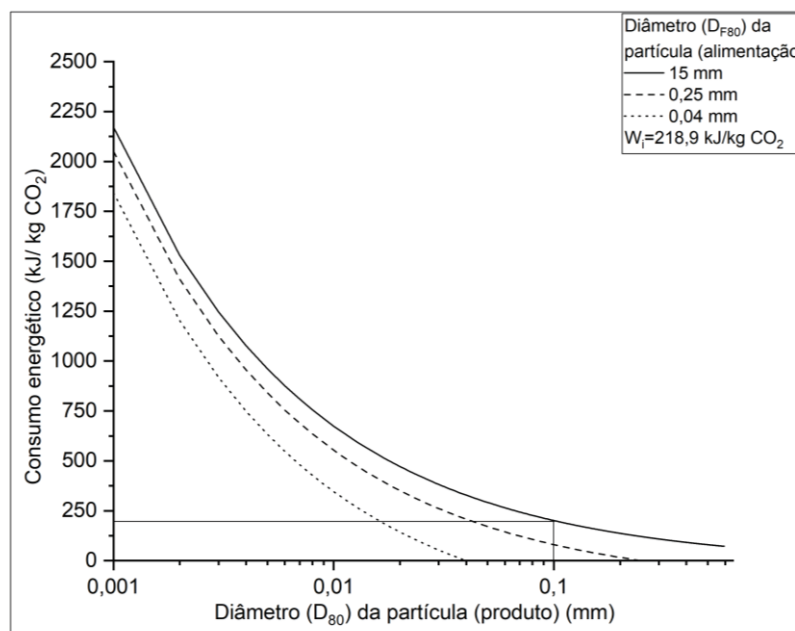
$$W = W_i \left(\frac{10}{\sqrt{D_{P80}}} - \frac{10}{\sqrt{D_{F80}}} \right) \quad (137)$$

Em que W é o consumo de energia no processo, D_{F80} (μm) e D_{P80} (μm) referem-se ao tamanho de passagem das partículas de alimentação e produto no nível de distribuição de 80%, e W_i (kWh/ton) o índice de trabalho do material moído.

Nesta estimativa, considerou-se o resíduo de escória da produção de aço, para o qual Pan *et al.* (PAN *et al.*, 2013) apresenta o valor de W_i igual a 60,8 kWh/ton e caracterização de resíduo realizada por Cikmit *et al.* (CIKMIT *et al.*, 2019), para o qual o D_{F80} encontrado foi igual a 15 mm. Também se calculou para diferentes tamanhos de D_{F80} , obtidos de estudos da literatura como sendo o tamanho médio das partículas empregadas (MONTES-HERNANDEZ *et al.*, 2009; ELONEVA *et al.*, 2008).

Assim, os resultados do requerimento energético para se moer o resíduo até atingir diferentes diâmetros (D_{P80}) estão na Figura 74.

FIGURA 74 - Trabalho requerido para pré-tratamento (moagem) do substrato.



Fonte: A autora (2022)

Como não se dispunham de dados de distribuição de tamanho de partícula para determinar o D_{P80} de um meio poroso de partículas com tamanho médio igual ao empregado neste trabalho (0,1 mm), este foi o valor considerado e, conforme apresentado na Figura 74, um consumo energético de 240 kJ/kg CO_2 foi adotado para cálculos de consumo energético.

7.2.2.1 Discussão

Na Tabela 20, os resultados obtidos com a cinética B (Shih *et al.*, 1999) para equipamento de geração de 1 MW são comparados com os encontrados na literatura.

Primeiramente, para avaliar o sistema, calcula-se a eficiência de Segunda Lei. O trabalho mínimo foi calculado para este estudo como igual a 162,6 kJ/kg CO_2 . Conforme resultados apresentados na Tabela 20, isso representa uma eficiência de Segunda Lei varia de 11,8% a 58,2% dependendo da porosidade aparente adotada.

Tipicamente, eficiências de sistemas de separação de CO_2 com concentrações de gases relativamente concentrados são acima de 10% (BUDZIANOWSKI, 2017). Alguns valores encontrados na literatura são de 16,2% para sistema de reação com aminas (MEA), 25,1% para sistemas com solventes avançados, com expectativa de chegar a 30% (BUDZIANOWSKI, 2017).

TABELA 20 – Resultados obtidos com a cinética B para equipamento de geração de 1 MW comparados com os encontrados na literatura.

Referência	Tecnologia/ escala	Concen- -tração CO ₂ nos gases	Fra- ção de captur a (%)	Consumo energético (kJ/kg CO ₂) capturado				
				Moagem/pré- -tratamento	Ou- tros ¹	Sopra- -dor	Tratamento s avançados (térmico, moagem)	Total
(Chang <i>et al.</i> , 2015)	MC Bancada	10, 30, 100%		324,36- 763,56	-	129,6	-	649,08
(Pan <i>et al.</i> , 2015b)	MC, Bancada 165kg/dia	30%	>90	429,48	244,8		966,96± 208,44	1641± 208,4
(Hosseini <i>et al.</i> , 2016)	MC 101,04 kg/dia**	-	25,5	-				1118²
(Gerdeman <i>et al.</i> , 2007)	MC 1 GW ³	~10%	100	648-1152			860,4-2022	429- 7279
(Pan <i>et al.</i> , 2013)	MC 1,6 kg/dia	-		799,31	1314,68		432,07	2545
(Pillai; <i>et al.</i> , 2017)	Calcium looping 305 MW ³	-	91,32	-	941,46 ²		-	941*
(Budzianowski, 2017a)	MEA	13%	-	-	935	40-70	-	1005
(House <i>et al.</i> , 2009)	MEA Real ³	~10%	-					977- 3636
(González-Salazar <i>et al.</i> , 2012)	MEA	4-13%	90	-	900- 1400, 4		-	900- 1400
(Capocelli; de Falco, 2022)	MEA 442-788 MW ³	3,5- 15,5%	90	-				<1000
Este estudo	MC 1MW	9,5%	17	240		39,6- 1137		279- 1377

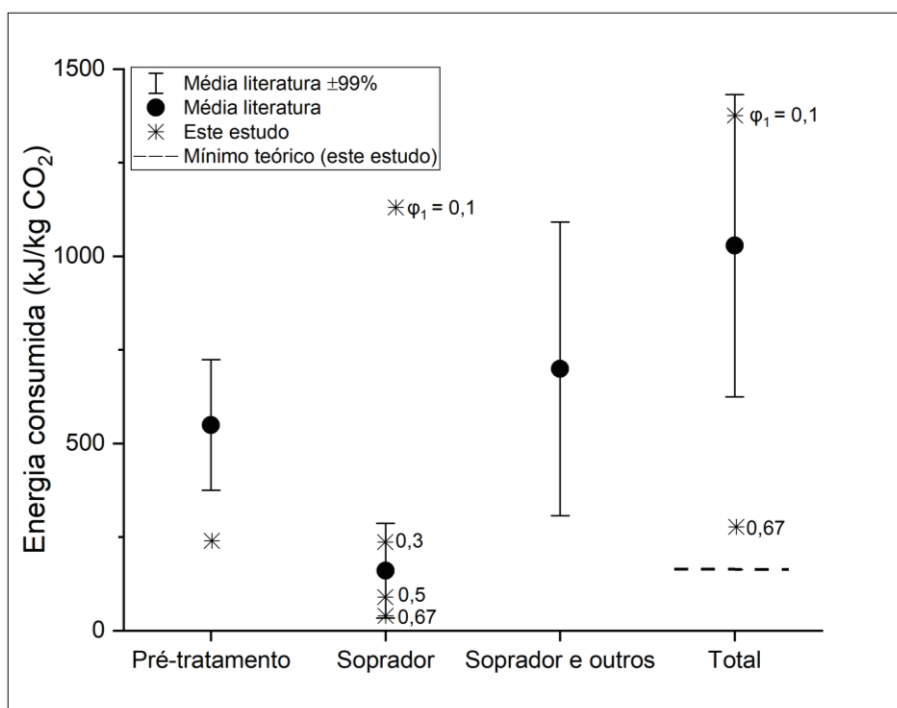
¹Compressores, máquinas de agitação, sopradores, bombas, reatores. ²calculado a partir dos dados originais; ³simulado pelos autores.

Outros valores encontrados são de 8,1% a 10,6 % para processos convencionais de MEA pós-combustão. Capocelli e De Falco (2021) propõem uma metodologia integrada de análise de sistemas de captura em que o volume de controle não é limitado ao processo de separação, mas considera a qualidade das correntes de entrada e obtém valores entre 29,53% e 34,42% para processos reportados na literatura (CAPOCELLI; DE FALCO, 2022).

Assim, nota-se que a eficiência de segunda lei obtida neste trabalho é, no pior cenário, dentro da faixa esperada para o processo e, para o melhor – fazendo uso da porosidade aparente indicada como ótima no compromisso entre CO₂ capturado e dispêndio energético – é bastante superior aos valores encontrados na literatura.

Para visualização da comparação com a literatura, os resultados estão apresentados na Figura 75, que traz as médias da literatura para cada fonte de consumo de energia e a faixa de 99% de confiança acima ou abaixo da média.

FIGURA 75 - Energia consumida por unidade de massa de CO₂ capturado, dados deste estudo e comparação com literatura.



Fonte: A autora (2022)

Os resultados obtidos para os requerimentos totais são aproximadamente da mesma ordem de magnitude dos obtidos na literatura, variando de próximo ao valor mais alto encontrado (porosidade aparente igual a 10%) a valor 35% menor do que o

menor encontrado na literatura (φ_1). Os resultados para a etapa de pré-tratamento foram inferiores aos encontrados na literatura e podem apontar que a estimativa realizada não seja uma boa representação dos requerimentos energéticos reais.

Já a estimativa de energia requerida para alimentar os sopradores está dentro da faixa encontrada na literatura, o que aponta para a confiabilidade dos resultados. Embora requerimentos para moagem possam ser maiores, é preciso observar que sistemas de captura como absorção (MEA) apresentam diversas outras fontes de consumo energético, como recuperação de reagentes ou os associados com compressão, transporte e estocagem geológica do CO₂.

No processo de carbonatação mineral proposto, por outro lado, a separação e armazenamento ocorrem no mesmo local e, excluídos processos de extração, transporte e tratamento dos reagentes, o soprador representa de fato a maior parte dos requerimentos energéticos. Tais indicadores sinalizam que o sistema proposto pode apresentar, em teoria, requerimentos energéticos por quantidade de CO₂ capturada significativamente mais baixos do que os geralmente obtidos em sistemas de captura de carbono que empregam diferentes tecnologias (carbonatação mineral ou extração com aminas).

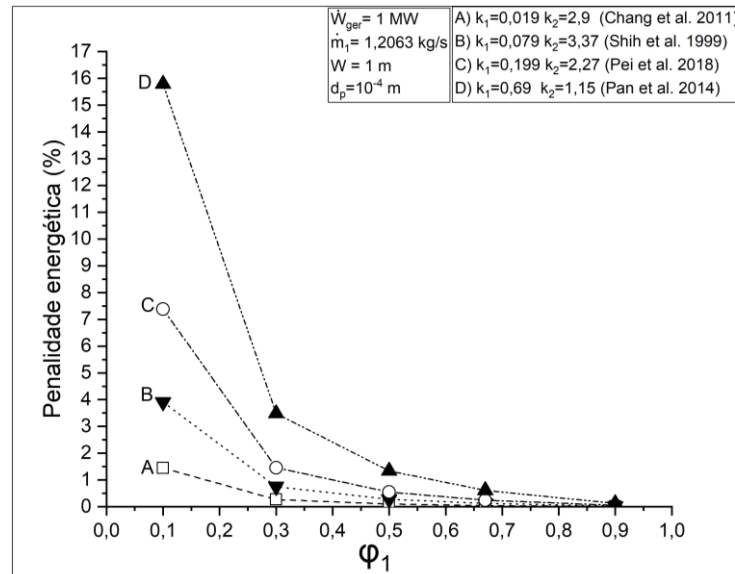
Ainda, reforçam a importância do parâmetro de porosidade aparente no desempenho do sistema e demonstram o potencial da configuração proposta, corroborando a hipótese de que se trata de um elemento essencial de design cuja aplicação em reatores porosos pode trazer significativa melhoria.

7.2.3 Penalidade energética

Nas Figuras 76 e 77, estão apresentados os resultados para as penalidades energética (f) e a baseada no CO₂ capturado (f_{CO_2}) para a faixa cinética considerada.

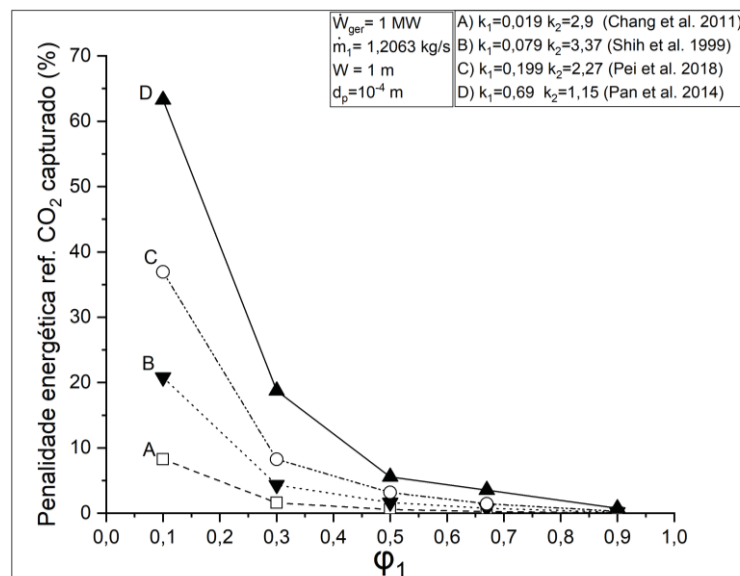
Novamente, os resultados evidenciam o papel crítico da porosidade aparente no desempenho do sistema, dado a variação de mais de uma ordem de magnitude entre os valores obtidos a penalidades energéticas para a mesma cinética.

FIGURA 76 - Penalidade energética para a faixa de cinética considerada para o caso estudado de gerador com potência de 1MW.



Fonte: A autora (2022)

FIGURA 77 - Penalidade energética em função do CO2 capturado para a faixa de cinética considerada.



Fonte: A autora (2022)

Nota-se como o indicador f_{CO_2} pode ser mais útil para sistemas com baixos níveis de captura, já que há diferença significativa entre os resultados para este parâmetro e a penalidade energética convencional. Para a cinética mais rápida e menor porosidade aparente, mais de 60% da energia associada ao CO₂ capturado pode ser gasta no processo de captura, o que representa 16% da energia total gerada pela planta.

Na Tabela 21, são apresentados resultados para a porosidade aparente de 67%. Reforça-se a conclusão obtida anteriormente: para a metodologia de projeto proposta, uma cinética mais lenta pode ser menos energeticamente dispendiosa, desde que se disponha dos requerimentos espaciais para alocar os equipamentos.

TABELA 21 – Penalidade energética para a faixa cinética e $\varphi_1 = 0,67$.

Cinética	A (Chan <i>et al.</i> 2011)	B (Shih <i>et al.</i> 1999)	C (Pei <i>et al.</i> 2018)	D (Pan <i>et al.</i> 2014)
$\epsilon_{projeto}$	0,99			
$\dot{m}_g$	1,2063 kg/s			
V_s	m^3			
A_1 (m^2)	2,951	0,7108	0,283	0,082
ΔP_1 (Pa)	218,71	616,79	1197,8	2968,7
Penalidade energética (f) (%)	0,045	0,127	0,247	0,612
Penalidade energética com base no CO ₂ capturado (f_{CO_2}) (%)	0,265	0,746	1,44	3,55
Razão de Captura do CO ₂ emitido ao longo do processo (%)		17,01%	17,05% 17,12%	17,25%

7.2.3.1 Discussão

Diversos estudos estimaram as penalidades energéticas para plantas de captura, porém House *et al.* (2009) apontam que os resultados diferem significativamente. Bhowan e Freeman (BHOWAN; FREEMAN, 2011) calculam a penalidade energética mínima termodinâmica a partir da eficiência de Segunda Lei para a separação de CO₂ por processos de absorção. Para gases com concentração na faixa de 11-15%, a uma temperatura de 40 °C os valores encontrados são de 4-4,5% para remoção de 90%, e 5,12% para remoção de 100%.

Para processos reais, House *et al.* (2009) estabelecem uma faixa de 11% como valor mínimo, 40% como um nível facilmente atingido, e 29% como um nível-alvo desejável. Os valores obtidos por este trabalho, bem como alguns encontrados na literatura, são apresentados na Tabela 22. Ressalta-se que os valores incluem apenas a energia consumida com os sopradores, não incluindo o processo de pré-tratamento. Dado que a penalidade energética mínima é calculada com base no nível de abatimento, nota-se que a comparação de f com valores da literatura não é uma comparação justa – o valor obtido é uma ordem de magnitude menor do que o mínimo termodinâmico para separação de 100%. O mesmo é observado com Chang

et al. (2015), que apresentam valor da mesma ordem de magnitude por realizar com o cálculo com base na quantidade de material (resíduo) disponível para reação, sem informar qual a fração de CO₂ capturado.

TABELA 22 – Comparação dos resultados de penalidade energética com a literatura.

Referência	Tecnologia/ escala	Concentração CO ₂ nos gases	Fração de captura (%)	Penalidade energética (%)
(CHANG <i>et al.</i> , 2015)	MC Bancada	10, 30, 100%		0,5% ¹
(PAN <i>et al.</i> , 2015b)	MC Bancada (165 kg/dia)	30%	>90%	22,4%
(GERDEMANN <i>et al.</i> , 2007)	MC 1GW ²	~10%	100%	27%
(PILLAI; SASIDHARAN; GUPTA, 2017)	Calcium looping 305 MW ²		91,32%	6,73%-8,24%
(HOUSE <i>et al.</i> , 2009)	MEA Real ²	~10%		11-40% (alvo 29%)
(OMEHIA <i>et al.</i> , 2020)	MEA 650 MW ²	1-10%	90%	8,3%
(CAPOCELLI; DE FALCO, 2022)	MEA 442-788 MW ³	3,5-15,5%	90%	11,68-13,63%
Penalidade energética mínima (f_{CO_2}) (40°C) (BHOWN; FREEMAN, 2011)		11-15%	90%	4-4,5%
			100%	5,12%
Penalidade energética em relação à produção da planta (f) (Este estudo)				0,13-3,915
Penalidade energética mínima (f_{min}) (Este estudo)	1 MW	9,5%	17%	0,5%
Penalidade energética em relação ao CO ₂ capturado (f_{CO_2}) (Este estudo)				0,75-20,79%

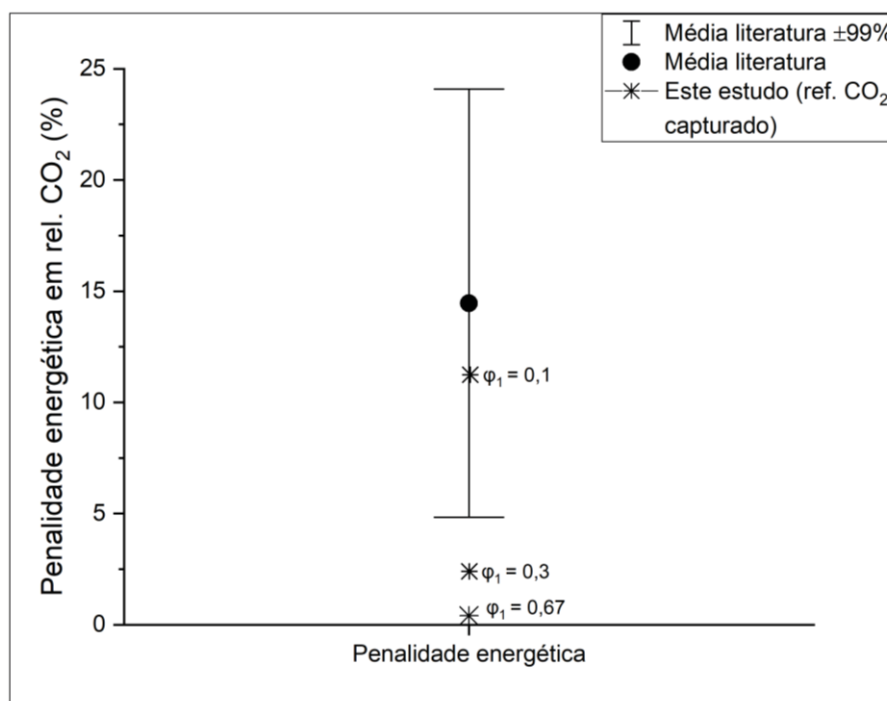
¹Calculado com base na quantidade de resíduo disponível, fração de CO₂ capturada não informada.

Assim, considerando que fração de abatimento é menor neste sistema do que nos usados como referência, a penalidade energética (f) é comparada com o valor mínimo para as mesmas condições (f_{min}), enquanto os valores da literatura são

comparados com (f_{CO_2}). A penalidade energética de alimentação do sistema varia de 26% de f_{min} a quase 8 vezes maior, dependendo da porosidade aparente (0,67 a 0,1, respectivamente). Evidente que o valor real não pode ser inferior ao mínimo termodinâmico e aqui isso se justifica por não terem sido incluídos outros processos necessários associados à extração e preparo do reagente.

Mas os resultados indicam que, fazendo uso de valores elevados de porosidade aparente, as penalidades energéticas podem ser aproximar do limite termodinâmico. Para comparação de (f_{CO_2}) com a literatura, os dados são apresentados na Figura 78.

FIGURA 78 - Comparação da penalidade energética obtida em relação à literatura.



Fonte: A autora (2022)

Os valores obtidos para porosidade aparente de 0,1 (com design mais próximo de reatores convencionais) situam-se dentro da faixa observada na literatura. Para porosidades aparentes mais altas, os valores são mais baixos do que os encontrados na literatura, com o melhor resultado ($\varphi_1 = 0,67$) sendo cerca de dezessete vezes menor do que o valor mais baixo encontrado (PILLAI; SASIDHARAN; GUPTA, 2017). Novamente tais dados corroboram a importância do parâmetro e o potencial da configuração proposta e da aplicação do Design Constructal ao problema.

Também pode se considerar como possível ponto de investigação a viabilidade de implantação de sistemas de captura com fração de abatimento mais baixas, que representem menores penalidades energéticas, sendo assim mais técnica e economicamente viáveis e contribuindo para atingir os objetivos de mitigação, mesmo que abaixo dos níveis considerados ideais.

7.3 BALANÇO DE CO₂

Em qualquer tecnologia de redução de CO₂, é vital predizer se os processos de sequestro irão ocasionar mais liberação de CO₂ para a atmosfera do que prometem prevenir (KHOO; TAN, 2006). Na avaliação do processo proposto, o balanço global de CO₂ do processo deve considerar todo o CO₂ consumido, incluindo o custo energético do equipamento de captura (sopradores) e o CO₂ emitido na extração e preparo do material capturante.

Pelas limitações de escopo deste trabalho, a avaliação se limita ao CO₂ emitido pela alimentação dos sistemas com sopradores e no processo de moagem, empregando os dados de requerimento energético já apresentados.

Segundo Vallejo Castaño (2021), pode-se considerar um fator de emissão de 0,43 kg de CO₂ por kWh de eletricidade consumida (correspondendo a combustão do gás natural) ou 0,03 kg de CO₂ por kWh de energia solar renovável. A faixa de fatores de emissão obtidos neste estudo estão apresentadas na Tabela 23.

TABELA 23 – Fatores de emissão do processo de captura.

	Fator de emissão (kg CO ₂ /kg CO ₂ capturado)	
	$\varphi_1 = 0,1$	$\varphi_1 = 0,67$
Porosidade aparente		
Gás natural	0,16	0,033
Energia Solar	0,011	0,002

Em nenhum caso, os fatores de emissão para o soprador e moagem indicam que o processo emite mais CO₂ do que captura. O fator de emissão é significativo para $\varphi_1 = 0,1$. Mas, mesmo considerando alimentação com gás natural, quando se trabalha com φ_1 mais alto, os fatores de emissão são irrisórios.

Ressalta-se que, em análise global, é preciso considerar as emissões associadas com o reagente, as quais, dependendo do material, podem ser significativas, como é o caso do hidróxido de cálcio (CHEN; LAUCKS; DAVIS, 2004).

A produção pelos métodos tradicionais leva à emissão, em estimativas conservadoras, de 0,74-0,86 kg de CO₂ por kg de Ca(OH)₂ produzido. Desse montante, 0,59 kg corresponde à decomposição térmica do carbonato de cálcio e 0,15 a 0,27 kg corresponde ao CO₂ emitido pela combustão de gás natural. Nota-se que se trata de fatores de emissão significativos (VALLEJO CASTAÑO *et al.*, 2021).

Por outro lado, os mesmos autores propõem um processo alternativo de produção de hidróxido de cálcio cuja taxa de emissão de CO₂ seria da ordem de 0,27 kg de CO₂ por kg de hidróxido de cálcio produzido, cerca de um terço do processo tradicional (VALLEJO CASTAÑO *et al.*, 2021). Ainda, se o carbonato de cálcio produzido é inserido no mercado, evitando a produção de novos materiais e o carbono com isso gerado, também pode resultar em um benefício global no processo de captura (ROMANOV *et al.*, 2015). Isso é ainda mais válido no caso do uso de resíduos alcalinos que, é claro, não apresentam emissões de CO₂ adicionais associadas à sua produção.

Um estudo examinou mercados potenciais para produtos de mineralização de carbono, incluindo carbonatos inorgânicos, como CaCO₃, MgCO₃, NaCO₃, KCO₃ etc., juntamente com carbonatos orgânicos, como policarbonato e dimetil/etil carbonatos. Os autores afirmam que há demanda significativa para carbonato de cálcio precipitado (PCC), com produção mundial estimada em mais de 7 Mt/ano. Este volume de PCC poderia ser fornecido pela carbonatação de minerais silicatos (ROMANOV *et al.*, 2015).

O uso de escórias de produção de aço para substituir o calcário usado na produção de PCC promoveria economia de recursos materiais virgens e agregaria valor a um subproduto (escória) (ELONEVA *et al.*, 2008). Segundo Elovena *et al.* (2012), custos das perdas dos solventes poderiam facilmente ser cobertos pela venda do produto final e possíveis certificados de carbono.

No caso de materiais como cinzas volantes, resíduo sem valor e que não requer trituração prévia ao seu uso, a carbonatação poderia resultar em economia de energia, e os produtos carbonatados podem ser usados como aditivos para cimento e na indústria de papel e celulose (SUN; PARIKH; ZHANG, 2012).

Ressalta-se que a quantidade de material consumida no processo de carbonatação depende da conversão máxima obtida pelo material, o que é consequência das condições operacionais (temperatura e umidade relativa) e área superficial do substrato.

7.4 DISCUSSÃO CONSOLIDADA

Propôs-se a aplicação do Design Constructal para design de sistemas de captura de carbono pós-combustão por carbonatação mineral, e obteve-se como contribuições da tese:

- Modelo matemático e de engenharia de reator gás-sólido, ajudando a preencher a lacuna da literatura quanto a este tipo de modelo para a reação de carbonatação mineral;
- Modelo e simulações numéricas de reator de carbonatação mineral;
- Concepção de reator gás-sólido com Grau de Liberdade de porosidade aparente, sua formulação Constructal e caminho evolucionário de configurações que levam a menores quedas de pressão, válido para qualquer aplicação;
- Estudo Constructal das escalas temporais e geométricas de reator de carbonatação mineral, levando a melhor aproveitamento dos tempos de reação e espaço disponível;
- Metodologia de dimensionamento de reator de CM, considerando as resistências ao transporte no interior da partícula e no leito, e diretrizes Constructais vinculadas ao requerimento energético para operação;
- Proposta e aplicação de metodologia de avaliação do desempenho do reator.

Metodologias validadas na literatura foram empregadas para fornecer, ao menos, estimativas em termos de ordem de magnitude dos requerimentos energéticos do sistema. Os resultados apresentados, bem como a comparação com a literatura sinalizam que o sistema proposto apresenta, teoricamente, requerimentos energéticos (em termos de energia requerida por quantidade de CO₂ capturada ou em penalidades energéticas com referência às emissões de GEE) menores do que os geralmente obtidos em sistemas de captura de carbono que empregam diferentes tecnologias (carbonatação mineral ou extração com aminas).

Os resultados muito favoráveis apontam para benefícios do emprego do Design Constructal em sistemas de captura de carbono. Ainda, poderiam ser utilizados como outra referência de “nível mínimo ideal” de requerimentos energéticos e/ou eficiência a ser atingido a partir do desenvolvimento da tecnologia, mais factível do que os obtidos com a Segunda Lei.

Dentre as relações obtidas, ressalta-se que o princípio Constructal de equipartição emergiu como resultado do método. Os resultados mostram que melhor desempenho pode ser obtido quando se reconhece que o sistema possui liberdades para transformações. Notadamente, ao se reconhecer que a razão entre espaço ocupado por leitos e vazios é um Grau de Liberdade disponível ao design de um reator de leito fixo. A análise para quedas de pressão compreende uma contribuição original para o design Constructal de reatores porosos, dado que é válida para qualquer tipo de reator de leito fixo e pode ser empregada para diferentes fins.

Algumas limitações do estudo devem ser mencionadas. Em primeiro lugar, os modelos para as estimativas da perda de carga no reator têm limitações, por exemplo ao considerar dutos lisos e ao não considerar perdas locais e, embora tenham sido validadas numericamente para o caso de fluxo liminar, não o foram para a escala de operação considerada (1 MW), para a qual o fluxo é turbulento. No entanto, a comparação com dados numéricos para fluxo laminar comprovou que o modelo indica corretamente o número de elementos ótimo no primeiro Constructo e a ordem de grandeza das quedas de pressão para a configuração ótima. Espera-se que o mesmo resultado seria alcançado para o turbulento.

Ainda, esta análise inclui apenas a energia necessária para os processos de pré-tratamento e separação, e que os requerimentos energéticos de pré-tratamento foram estimados, aqui, de forma preliminar, e podem variar muito conforme a matéria-prima e o tamanho do produto final.

Não está inclusa na análise a energia associada com o material reagente, por exemplo sua extração, o que no caso de minerais como olivina ou hidróxido de cálcio pode ser bastante dispendioso. Mesmo sendo possível reduzir significativamente o consumo energético de alimentação do sistema, o custo de carbono dos materiais empregados e/ou de preparo desses materiais ainda é alto e potencialmente limitante, e ciclos de vida do processo devem ser avaliados caso a caso. No entanto, a economia obtida com as configurações aqui propostas pode possibilitar margem maior para tratar dessas questões de maior dificuldade.

Ainda, pela própria característica da carbonatação mineral, o armazenamento é obtido simultaneamente à etapa de captura, não incorrendo assim em custos comuns ao processo de captura como transporte e armazenamento do carbono. Caso se empreguem resíduos alcalinos, em especial na própria planta em que são gerados, requerimentos com extração de material também não existem, sinalizando a viabilidade da realização do processo quando usados estes materiais.

Também se ressalta que a metodologia de dimensionamento proposta, quando empregada para dimensionar um único reator, resulta em uma fração de abatimento total do CO₂ relativamente baixa durante o tempo de operação, posto que se inicia com uma taxa máxima de captura, a qual diminui com o tempo. Porém isso não configura limitação do método proposto, mas apenas do escopo do trabalho, dado que a metodologia proposta pode ser empregada para dimensionar outros reatores em série, resultando em maior abatimento total.

Ainda, o resultado é consequência da fração de conversão final do sólido adotada, a qual é alta ($X_u' = 99\%$). Valores menores podem ser escolhidos a partir da análise apresentada para os padrões temporais da reação. Nesse caso, maiores frações de abatimento serão obtidas. O valor escolhido aqui representa uma condição desfavorável para os requerimentos energéticos do reator, visto que a taxa de gasto energético para alimentar os sopradores é constante, enquanto a taxa de captura diminui. Assim, tem-se que adotar valores menores resultaria em desempenho energético do reator melhor do que o já apresentado, embora representasse custos relativos ao material.

E, embora baseado em dados experimentais da literatura, as configurações e métodos propostos não foram, até o momento, validados experimentalmente, embora o funcionamento do dispositivo proposto tenha sido comprovado numericamente.

Por fim, condições e dificuldades práticas encontradas nas plantas, como disponibilidade espacial, podem ser empecilho a que as escalas geométricas encontradas por meio do método Constructal sejam seguidas à risca. Por isso é oportuno que os resultados desta tese não se limitem a um design ótimo, mas apresentem relações e um panorama de configurações e possibilidades evolucionárias de designs para o sistema de captura de carbono. Dessa forma, as relações obtidas indicam o caminho de configurações a ser seguido e, uma vez que seja considerada a nova restrição, o design que melhor serve a situação.

8 CONCLUSÕES

Nesta tese, o método de Design Constructal foi empregado pela primeira vez para o design de sistemas de captura de carbono. Para descrever o novo método e explorar configurações, adotou-se uma tipologia de reatores gás-sólido de leito fixo para a carbonatação mineral de dióxido de carbono pós-combustão. O método e modelos se mostraram satisfatórios e foram validados numericamente.

Foi possível identificar os elementos essenciais da configuração de dispositivos de carbonatação mineral e explorar tendências evolutivas de sistemas de captura de carbono. Os resultados da avaliação do sistema mostram que é possível aumentar o acesso do leito às correntes reagentes, mantendo-se penalidades energéticas baixas. Eles evidenciam que os equipamentos de captura devem evoluir para maximizar o acesso do dióxido de carbono ao meio capturante, com menor gasto energético, e que melhor desempenho pode ser atingido quando se reconhece que o sistema tem liberdades para transformações.

Assim, demonstrou-se que sistemas mais energeticamente eficientes do que os atualmente encontrados na literatura são teoricamente possíveis e que podem ser encontrados pela aplicação do método de Design Constructal. Comprova-se, assim, que esta metodologia pode ser uma abordagem valiosa para avançar a tecnologia de captura de carbono pós-combustão, fornecendo um método para projetar sistemas com mínimo gasto energético local e taxas de captura favoráveis.

8.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Cabe fazer alguns registros finais sobre a pesquisa realizada e suas perspectivas futuras.

A aplicação da metodologia de Design Constructal permitiu explorar tendências evolutivas de sistemas de captura de carbono e os limites da eficiência energética, visando antecipar o estado de maturidade da tecnologia. Mostrou-se que sistemas mais eficientes energeticamente do que os atualmente encontrados na literatura são teoricamente possíveis. Porém, as limitações termodinâmicas de operação dos sistemas existem mesmo quando são projetados para reduzir ao máximo as imperfeições, as quais, segundo Bejan e Lorente (2010), podem ser

minimizadas, mas nunca eliminadas. No contexto da crise climática, políticas de mitigação eficazes devem considerar os limites termodinâmicos das operações.

Ainda, mostrou-se que cinéticas mais lentas podem não ser uma limitação à viabilidade do processo do ponto de vista energético. Assim, o emprego de carbonatação mineral em plantas que produzem tanto resíduos alcalinos quanto CO_2 pode trazer grandes vantagens para estabilização dos materiais e evitar emissões, se as questões de custos de pré-tratamento forem resolvidas. Esta pode ser uma alternativa viável para manter plantas de combustíveis fósseis em operação evitando desperdícios dos investimentos já realizados, embora haja incerteza sobre o potencial de quantidade de emissões evitada.

No entanto, embora resultados positivos em termos locais sejam promissores, dado que o problema climático é inerentemente de caráter global, quaisquer avaliações dos benefícios da tecnologia precisam considerar escopos amplos e incluir todos os custos de energia e fontes de carbono associados ao processo, incluindo, especialmente, os materiais reagentes empregados.

O trabalho desenvolvido também possibilitou identificar oportunidades para trabalhos futuros. As primeiras sugestões referem-se às limitações identificadas neste: validação numérica das relações geométricas e para queda de pressão obtidas para escoamento turbulento, inclusão das perdas locais nas análises, extensão dos modelos e método de dimensionamento para dimensionamento de reatores em série para obter maior fração de abatimento e realização de estudos experimentais com o sistema proposto.

Outras oportunidades de trabalhos futuros foram identificadas a partir dos resultados deste. Pode-se seguir aplicando o método Constructal para outros Graus de Liberdade do processo. Em particular, seria oportuno considerar dutos de alimentação do reator com diâmetro variável ao longo de seu comprimento, visando a uniformizar a vazão de gás que chega a cada leito e a cada ponto do leito, a qual, com a configuração proposta, não é uniforme. Também se ressalta o formato da seção dos dutos. Estudos prévios indicam que se podem reduzir mais as perdas de cargas sem perder vantagens de empacotamento fazendo uso de seções com mais arestas, como hexágonos, por exemplo.

Outra solução para resolver o problema da fração de abatimento seria considerar leito móvel de substrato. Havendo fluxo de ambas as correntes, podem-se manter as razões de abatimento em níveis mais altos. O estudo dos padrões

temporais do processo, com substituições do meio capturante relativamente frequentes, apoiam esta possibilidade, bem como a revisão da literatura, em que tais tipos de reatores têm sido empregados com sucesso para carbonatação mineral. Assim, sugere-se adaptar o trabalho de Stanescu e Errera (2016) para a presente aplicação, a partir dos métodos e resultados deste.

Por outro lado, a reação em leito fixo é bastante apropriada para cinéticas mais lentas, como é o caso da reação em concentrações baixas como as encontradas na atmosfera, que a literatura indica ser de primeira ordem. Considerando a grande relevância atualmente conferida à tecnologia de Captura Direta do Ar (DAC), e que o maior empecilho para sua aplicação é o alto custo termodinâmico de separação do CO₂, algo em que o design proposto poderia contribuir largamente, seria extremamente oportuno implementar a configuração aqui proposta e o modelo de primeira ordem apresentado no Apêndice 4, para esta finalidade. Estudos experimentais são necessários, no entanto, para validar o modelo de cinética de primeira ordem.

A revisão sobre tecnologia de carbonatação mineral indica oportunidades de estudos para melhoria da cinética a partir das condições operacionais, em especial a umidade relativa. Técnicas possíveis levantadas para melhoria do potencial de captura (conversão) que podem ser exploradas incluem abrasão, métodos de extração e desenvolvimento de novos materiais. Neste ponto, a metodologia proposta para análise de escalas temporais de lixiviação, apresentada no Apêndice 6, pode ser muito oportuna, em especial no caso de resíduos alcalinos.

Explorar as oportunidades encontradas no Brasil é outra relevante oportunidade. Pela grande produção de energia a partir de biomassa, o emprego de carbonatação mineral como solução tecnológica para estocagem em tecnologias BECCS merece ser estudado. O uso de resíduos de alta produção no país é outra relevante oportunidade, sobre a qual estudos são escassos. Ressaltam-se resíduos de biomassa para captura por adsorção e, em particular, rejeitos de mineração, pela possibilidade da carbonatação estabilizar compostos presentes nos materiais, bem como de integração com a indústria de mineração.

Estudar a integração com outras indústrias, em especial a cimentícia, também é válido. Nesse caso, pode-se explorar o acoplamento da tecnologia com outras para recuperar o substrato (como ciclos de calcinação/carbonatação e

captura de CO₂ por outros meios), embora isso cause a perda da grande vantagem que é a estabilidade do produto carbonatado.

São necessários estudos que explorem o potencial real de captura desses materiais e o quanto podem contribuir para o problema da mitigação dos gases de efeito estufa, em especial no contexto específico do Brasil. A avaliação de viabilidade, potencial de abatimento e adicionalidade precisa incluir avaliações detalhadas do ciclo de vida desses materiais, que fugiram ao escopo deste trabalho.

Finalmente, espera-se que este trabalho seja incentivo para mais aplicações da formidável ferramenta que é a teoria Constructal nas diversas oportunidades que se apresentam em face do desafio sem precedentes que é a crise climática.

REFERÊNCIAS

- ABANADES, J. C.; ALVAREZ, D. Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime. **Energy and Fuels**, v. 17, n. 2, p. 308–315, 2003.
- AGRAWAL, P. et al. **Reactive transport modeling in carbonate rocks: Single pore model**. Proceedings of the 2017 COMSOL Conference in Rotterdam. 2017.
- ASAYAMA, S. The Oxymoron of Carbon Dioxide Removal: Escaping Carbon Lock-In and yet Perpetuating the Fossil Status Quo? **Frontiers in Climate**, v. 3, 12 jul. 2021.
- AZOUMAH, Y.; MAZET, N.; NEVEU, P. Constructal network for heat and mass transfer in a solid-gas reactive porous medium. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 47, n. 14–16, p. 2961–2970, 2004.
- AZOUMAH, Y.; NEVEU, P.; MAZET, N. Constructal design combined with entropy generation minimization for solid–gas reactors. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 45, n. 7, p. 716–728, 1 jul. 2006.
- BACIOCCHI, R. et al. **Comparison of different reaction routes for carbonation of APC residues**. Energy Procedia. **Anais...** fev. 2009.
- BACIOCCHI, R. et al. Carbonation of stainless steel slag as a process for CO₂ storage and slag valorization. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 4, p. 467–477, 2010.
- BACIOCCHI, R. et al. Thin-film versus slurry-phase carbonation of steel slag: CO₂ uptake and effects on mineralogy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, n. 302–313, 2015.
- BAENA-MORENO, F. M. et al. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances. 2018.
- BAENA-MORENO, F. M. et al. Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 41, n. 12, p. 1403–1433, 2019.
- BAUER, M. et al. Carbonation of lignite fly ash at ambient T and P in a semi-dry reaction system for CO₂ sequestration. 2011.
- BEJAN, A. Street Network Theory of Organization in Nature. **Journal of Advanced Transportation**, v. 30, n. 2, p. 86–107, 1996.
- BEJAN, A. Constructal-theory network of conducting paths for cooling a heat generating volume. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 40, n. 4, p. 799–816, 1997.

BEJAN, A. The tree of convective heat streams : its thermal insulation function and the predicted 3 / 4-power relation between body heat loss and body size. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 44, p. 699–704, 2001.

BEJAN, A. Constructal Law: Optimization as Design Evolution. **Journal of Heat Transfer**, v. 137, n. 6, p. 061003, 2015.

BEJAN, A. Evolution in thermodynamics. **Applied Physics Reviews**, v. 4, n. 1, 2017.

BEJAN, A. **Freedom and Evolution: Hierarchy in Nature, Society and Science**. 1st. ed. Gewerbestrasse, Switzerland: [s.n.].

BEJAN, A.; CHARLES, J. D.; LORENTE, S. The evolution of airplanes. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 4, 2014.

BEJAN, A.; ERRERA, M. R. **DETERMINISTIC TREE NETWORKS FOR FLUID FLOW: GEOMETRY FOR MINIMAL FLOW RESISTANCE BETWEEN A VOLUME AND ONE POINT**. v. 5, n. 4, p. 685–695, 1997.

BEJAN, A.; ERRERA, M. R. **Technology evolution, from the constructal law: Heat transfer designs****International Journal of Energy Research** John Wiley and Sons Ltd, 10 jun. 2015.

BEJAN, A.; ERRERA, M. R.; GUNES, U. Energy theory of periodic economic growth. **International Journal of Energy Research**, v. 44, n. 7, p. 5231–5242, 10 jun. 2020.

Bejan, A., Lorente, S., 2005. Constructal multi-scale and multi-objective structures. **International Journal of Energy Research**. <https://doi.org/10.1002/er.1100>

BEJAN, A.; LORENTE, S. Constructal theory of generation of configuration in nature and engineering. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 4, 2006.

BEJAN, A.; LORENTE, S. **Design with Constructal Theory**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

BEJAN, A.; LORENTE, S. The constructal law of design and evolution in nature. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 365, n. 1545, p. 1335–1347, 2010.

BEJAN, A.; LORENTE, S. The constructal law origin of the logistics S curve. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 2, p. 1–5, 2011.

BEJAN, A.; LORENTE, S. Constructal law of design and evolution: Physics, biology, technology, and society. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 15, 2013.

BEJAN, A.; LORENTE, S.; KANG, D. H. Constructal design of regenerators. **International Journal of Energy Research**, v. 37, n. 12, p. 1509–1518, 2013.

BEJAN, A.; MARDEN, J. H. **The constructal unification of biological and geophysical design****Physics of Life Reviews**, jun. 2009.

BEJAN, A.; R ERRERA, M. Wealth inequality: The physics basis. **Journal of Applied Physics**, v. 121, n. 12, 28 mar. 2017.

BELFIORE, L. A. **TRANSPORT PHENOMENA FOR CHEMICAL REACTOR DESIGN**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

BENEDETTI, A. **INVESTIGATION OF THE CO₂ CARBONATION REACTION: KINETIC MODELS, CFD SIMULATIONS AND THERMOGRAVIMETRIC DATA ANALYSIS**. [s.l.] University of Padova, 2014.

BERUTO, D. T.; BOTTER, R. Liquid-like H₂O adsorption layers to catalyze the Ca(OH)₂/CO₂ solid±gas reaction and to form a non-protective solid product layer at 20 C. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 4, p. 497–503, 2000.

BHATIA, S. K.; PERLMUTTER, D. D. A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control. **AIChE Journal**, v. 26, n. 3, p. 379–386, 1 maio 1980.

BHOWN, A. S.; FREEMAN, B. C. Analysis and status of post-combustion carbon dioxide capture technologies. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 20, p. 8624–8632, 15 out. 2011.

BIASIN, A. et al. Investigation of CaO–CO₂ reaction kinetics by in-situ XRD using synchrotron radiation. **Chemical Engineering Science**, v. 127, p. 13–24, 2015.

BLAMEY, J. et al. A shrinking core model for steam hydration of CaO-based sorbents cycled for CO₂ capture. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 291, p. 298–305, 2016.

BONENFANT, D. et al. CO₂ sequestration potential of steel slags at ambient pressure and temperature. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 20, p. 7610–7616, 15 out. 2008.

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. **Fundamentals of Thermodynamics**. 8th. ed. [s.l.] Wiley, 2013.

BUDZIANOWSKI, W. M. Assessment of Thermodynamic Efficiency of Carbon Dioxide Separation in Capture Plants by Using Gas–Liquid Absorption. In: [s.l.: s.n.]. p. 13–26.

CAI, J.; WANG, S.; KUANG, C. A Modified Random Pore Model for Carbonation Reaction of CaO-based Limestone with CO₂ in Different Calcination-carbonation Cycles. **Energy Procedia**, v. 105, p. 1924–1931, maio 2017.

CAMPBELL, J. S. et al. Geochemical Negative Emissions Technologies: Part I. Review. **Frontiers in Climate**, v. 4, 22 jun. 2022.

CAPOCELLI, M.; DE FALCO, M. Generalized penalties and standard efficiencies of carbon capture and storage processes. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 4, p. 4808–4824, 25 mar. 2022.

CAPPAL, G. et al. Application of accelerated carbonation on MSW combustion APC residues for metal immobilization and CO₂ sequestration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 207–208, p. 159–164, 2011.

CHANG, E. E. et al. Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 558–564, 15 fev. 2011a.

CHANG, E. E. et al. CO₂ sequestration by carbonation of steelmaking slags in an autoclave reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 107–114, 15 nov. 2011b.

CHANG, E. E. et al. Accelerated carbonation of steelmaking slags in a high-gravity rotating packed bed. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227–228, p. 97–106, 15 ago. 2012.

CHANG, E. E. et al. Carbonation of basic oxygen furnace slag with metalworking wastewater in a slurry reactor. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 12, p. 382–389, jan. 2013.

CHANG, E.-E. et al. Accelerated carbonation using municipal solid waste incinerator bottom ash and cold-rolling wastewater: Performance evaluation and reaction kinetics. **Waste Management**, v. 43, p. 283–292, 2015.

CHAUDHARI, R. V; RAMACHANDRAN, P. A. Influence of Mass Transfer on Zero-Order Reaction in a Catalytic Slurry Reactor. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev**, v. 19, n. 2, p. 201–206, 1980.

CHEN, B.; LAUCKS, M. L.; DAVIS, E. J. Carbon dioxide uptake by hydrated lime aerosol particles. **Aerosol Science and Technology**, v. 38, n. 6, p. 588–597, jun. 2004.

CHEN, K. W. et al. High-gravity carbonation of basic oxygen furnace slag for CO₂ fixation and utilization in blended cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 350–360, 15 jun. 2016.

CHEN, T. L.; PEI, S. L.; CHIANG, P. C. Integrated leaching-carbonation kinetic model on CO₂ mineralization of alkaline solid wastes in a high-gravity rotating packed bed. **Reaction Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 10, p. 1929–1938, 1 out. 2020.

CHEN, Y. et al. Methanol steam reforming in microreactor with constructal tree-shaped network. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 15, p. 6366–6373, 2011.

CHINÈ, B. et al. A Model of Concrete Carbonation Using Comsol Multiphysics®. 2018.

CIKMIT, A. A. et al. Particle-size effect of basic oxygen furnace steel slag in stabilization of dredged marine clay. **Soils and Foundations**, v. 59, n. 5, p. 1385–1398, 1 out. 2019.

CIZER, Ö. et al. Real-time investigation of reaction rate and mineral phase modifications of lime carbonation. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 741–751, 2012a.

CIZER, Ö. et al. Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 16, p. 6151–6165, 2012b.

CLIMEWORKS. What is Direct Air Capture and Storage. 2022. Disponível em: <https://climeworks.com/what-is-direct-air-capture-and-storage>. Acesso em: 12 jun 2022.

COLE, W. A.; WAKEHAM, W. A. The Viscosity of Nitrogen, Oxygen, and Their Binary Mixtures in the Limit of Zero Density. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 14, n. 1, p. 209–226, 1985.

DAS, M. K.; MUKHERJEE, P. P.; MURALIDHAR, K. **Mechanical Engineering Series Modeling Transport Phenomena in Porous Media with Applications**. Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2018.

DEL BORGHI, M.; DUNN, J. C.; BISCHOFF, K. B. **A TECHNIQUE FOR SOLUTION OF THE EQUATIONS FOR FLUID-SOLID REACTIONS WITH DIFFUSION**. [s.l.] Pergamon Press, 1976.

DHEILLY, R. M. et al. Influence of storage conditions on the carbonation of powdered $\text{Ca}(\text{OH})_2$. **Construction and Building Materials**, v. 16, n. 3, p. 155–161, abr. 2002.
DI, F. et al. The Carbonation of Wollastonite : A Model Reaction to Test Natural and Biomimetic Catalysts for Enhanced CO_2 Sequestration. 2018.

DINDI, A. et al. Applications of fly ash for CO_2 capture, utilization, and storage. **Journal of CO_2 Utilization**, v. 29, p. 82–102, jan. 2019.

DO, D. D.; GREENFIELD, P. F. **The Concept of an Effectiveness Factor for Reaction Problems involving Catalyst Deactivation** *The Chemical Engineering Journal*. [s.l.: s.n.].

DONAT, F. et al. Influence of High-Temperature Steam on the Reactivity of CaO Sorbent for CO_2 Capture. 2011.

DOOLEY, J. J.; DAHOWSKI, R. T.; DAVIDSON, C. L. Comparing Existing Pipeline Networks with the Potential Scale of Future U.S. CO_2 Pipeline Networks. v. 2008, 1 jan. 2008.

DUDUKOVIC, M. P.; LAMBA, H. S. A ZONE MODEL FOR REACTIONS OF SOLID PARTICLES WITH STRONGLY ADSORBING SPECIES. **Chemical Engineering Science**, v. 33, p. 471–478, 1978.

ELONEVA, S. et al. Fixation of CO_2 by carbonating calcium derived from blast furnace slag. **Energy**, v. 33, n. 9, p. 1461–1467, 2008a.

ELONEVA, S. et al. Steel converter slag as a raw material for precipitation of pure calcium carbonate. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 18, p. 7104–7111, 17 set. 2008b.

ERRERA, M. R. **CONSTRUCTAL LAW IN LIGHT OF PHILOSOPHY OF SCIENCE**. PROCEEDINGS OF THE ROMANIAN ACADEMY, Series A, OF THE ROMANIAN ACADEMY Special Issue. **Anais**...2018.

ERRERA, M. R.; FRIGO, A. L.; SEGUNDO, E. H. V. The emergence of the constructal element in tree-shaped flow organization. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 78, p. 181–188, 2014.

FENGHOUR, A.; WAKEHAM, W. A.; VESOVIC, V. The viscosity of carbon dioxide. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 27, n. 1, p. 31–39, 1998.
FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 5th. ed. Hoboken, New Jersey: Prentice Hall, 2016.

FRIDAHL, M. et al. POLICY AND PRACTICE REVIEWS Who Is Paying for Carbon Dioxide Removal? Designing Policy Instruments for Mobilizing Negative Emissions Technologies. **Frontiers in Climate** | www.frontiersin.org, v. 1, p. 672996, 2021.

GALINA, N. R.; ARCE, G. L. A. F.; ÁVILA, I. **Evolution of carbon capture and storage by mineral carbonation: Data analysis and relevance of the theme** **Minerals Engineering**, 2019a.

GALINA, N. R.; ARCE, G. L. A. F.; ÁVILA, I. Evolution of carbon capture and storage by mineral carbonation: Data analysis and relevance of the theme. **Minerals Engineering**, v. 142, n. January, p. 105879, 2019b.

GARCIA A-LABIANO, F. et al. **Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations** **Chemical Engineering Science**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/ces>.

GASPAROVIC, C. et al. Elementary Constructal Design of a carbon capture systems based on carbonation over fly ashes. v. 37, n. Cc, p. 2866, 2019a.

GASPAROVIC, C. L. M. et al. Constructal Law & Second Law Conference 2019 CLC 2019, Unisinos Porto (Brazil), 11-13 March. n. Cc, p. 11–13, 2019b.

GASPAROVIC, C. L. M.; STANESCU, G.; ERRERA, M. **FIRST-ORDER CONSTRUCT OF A MINERAL CARBONATION SYSTEM FOR POST-COMBUSTION CARBON CAPTURE**. 26th International Congress of Mechanical Engineering. **Anais do 26º Congresso Internacional de Engenharia Mecânica**, 2021.

GERDEMANN, S. J. et al. Ex situ aqueous mineral carbonation. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 7, p. 2587–2593, 1 abr. 2007.

GILRON, J.; SOFFER, A. **Knudsen diffusion in microporous carbon membranes with molecular sieving character** **Journal of Membrane Science**. [s.l: s.n.].

GÓMEZ-DÍAZ, D.; NAVAZA, J. M.; SANJURJO, B. Analysis of mass transfer in the precipitation process of calcium carbonate using a gas/liquid reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, n. 3, p. 203–209, 2006.

GONZALEZ-SALAZAR, M. A. et al. **Comparison of current and advanced post-combustion CO₂ capture technologies for power plant applications**. Energy Procedia. **Anais...**Elsevier Ltd, 2012.

HAGHNEGAHDAR, M. R.; RAHIMI, HATAMIPOUR, M. S. A rate equation for Ca(OH)₂ and CO₂ reaction in a spouted bed reactor at low gas concentrations. **Chemical Engineering research and design**, v. 89, p. 616–620, 2011.

HAN, S. J. et al. Carbon dioxide capture using calcium hydroxide aqueous solution as the absorbent. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 8, p. 3825–3834, 2011.

HARIHARAN, S. et al. Dissolution kinetics of thermally activated serpentine for mineralization at flue gas conditions. **Energy Procedia**, v. 63, n. November 2018, p. 5887–5891, 2014.

HE, L. et al. A Novel Method for CO₂ Sequestration via Indirect Carbonation of Coal Fly Ash. 2013.

HERZOG, H. J. **Carbon Capture**. [s.l.] Cambridge, MA: The MIT Press., 2018.
HOFFMANN, B. S. et al. Carbon capture potential and costs in Brazil. v. 131, p. 280–295, 2016.

HOSSEINI, T. et al. Indirect Carbonation of Victorian Brown Coal Fly Ash for CO₂ Sequestration: Multiple-Cycle Leaching-Carbonation and Magnesium Leaching Kinetic Modeling. 2014.

HOSSEINI, T. et al. Mineral carbonation of Victorian brown coal fly ash using regenerative ammonium chloride - Process simulation and techno-economic analysis. **Applied Energy**, v. 175, p. 54–68, 1 ago. 2016.

HOSTEN, L. H. **KINETICS OF GAS-LIQUID REACTIONS**. Budapest: [s.n.].

HOUSE, K. Z. et al. **The energy penalty of post-combustion CO₂ capture & storage and its implications for retrofitting the U.S. installed base** **Energy and Environmental Science**, 2009.

HUIJGEN, W. J. J.; WITKAMP, G. J.; COMANS, R. N. J. Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 24, p. 9676–9682, 2005a.

HUIJGEN, W. J. J.; WITKAMP, G.-J.; COMANS, R. N. J. Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 9676–9682, 2005b.

IBRAHIM, M. H. et al. Carbon mineralization by reaction with steel-making waste: A review. **Processes**, v. 7, n. 2, p. 1–21, 2019.

IEA. **World Energy Outlook 2019**. Paris: 2019.

INGHAM, D.; POP, I. **Transport Phenomena in Porous Media**. [s.l.] Elsevier, 1997.
INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **PARTIAL CAPTURE OF CO₂**. [s.l.: s.n.].
Disponível em: <www.ieagreen.org.uk>.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Net Zero by 2050 - A Roadmap for the Global Energy Sector. 2021.

ISHIDA, M.; WEN, C. Y. Comparison of Kinetic and Diffusional Models for Solid-Gas Reactions. **AIChE Journal**, v. 14, n. 2, p. 311–317, 1968.

ISHIDA, T.; MAEKAWA, K. **MODELING OF PH PROFILE IN PORE WATER BASED ON MASS TRANSPORT AND CHEMICAL EQUILIBRIUM THEORY**. Proceedings of JSCE, No.648/V-47. **Anais...**2000. Disponível em:
<<http://library.jsce.or.jp/jsce/open/00670/No37/CLI-37-0131.pdf>>. Acesso em: 14 jun. 2019

JASCHIK, J.; JASCHIK, M.; WARMUZINSKI, K. The utilisation of fly ash in co₂mineral carbonation. **Chemical and Process Engineering - Inżynieria Chemiczna i Procesowa**, v. 37, n. 1, p. 29–39, 2016.

JEONG, J.; RAMÉZANI, H.; CHUTA, E. Reactive transport numerical modeling of mortar carbonation: Atmospheric and accelerated carbonation. **Journal of Building Engineering**, v. 23, n. February, p. 351–368, 2019.

Jl, L. et al. CO₂ sequestration by direct mineralisation using fly ash from Chinese Shenfu coal. 2017.

Jl, L. et al. Insights into Carbonation Kinetics of Fly Ash from Victorian Lignite for CO₂ Sequestration. 2018.

JIANG, J. et al. Sequestration of CO₂ using municipal solid waste incinerator fly ash - Materials Science & Engineering Collection - ProQuest. **Journal of Tsinghua University**, v. 48, n. 12, p. 2074–2078, 2008.

KACZMARSKI, K.; SZUKIEWICZ, M. K. An efficient and robust method for numerical analysis of a dead zone in catalyst particle and packed bed reactor. **Engineering Reports**, v. 3, n. 8, ago. 2021.

KEELING, C. D. et al. Atmospheric CO₂ and ¹³CO₂ Exchange with the Terrestrial Biosphere and Oceans from 1978 to 2000: Observations and Carbon Cycle Implications. **A History of Atmospheric CO₂ and Its Effects on Plants, Animals, and Ecosystems**, p. 83–113, 28 jul. 2005.

KHOO, H. H.; TAN, R. B. H. Life cycle evaluation of CO₂ recovery and mineral sequestration alternatives. **Environmental Progress**, v. 25, n. 3, p. 208–217, out. 2006.

KHOO1, H. H. et al. Energy Procedia Carbon capture and utilization: preliminary life cycle CO₂, energy, and cost results of potential mineral carbonation. **Energy Procedia**, v. 4, p. 2494–2501, 2011.

KHOSHANDAM, B.; KUMAR, R. V.; ALLAHGHOLI, L. Mathematical modeling of CO₂ removal using carbonation with CaO: The grain model. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 3, p. 766–776, 2010.

KIM, Y. S.; LORENTE, S.; BEJAN, A. Distribution of size in steam turbine power plants. **International Journal of Energy Research**, v. 33, n. 11, p. 989–998, 2009.

KIRCHOFER, A. et al. **Assessing the potential of mineral carbonation with industrial alkalinity sources in the U.S.** Energy Procedia. **Anais...**Elsevier Ltd, 2013.

LACKNER, K. S. et al. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. **Energy**, v. 20, n. 11, p. 1153–1170, 1995.

LEE, D. An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 100, n. 1–3, p. 71–77, 15 jul. 2004.

LEIE, J. H. et al. Techno-economic and environmental evaluation of CO₂ mineralization technology based on bench-scale experiments. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 26, n. May, p. 522–536, 2018.

LI, J. et al. Integrated mineral carbonation of ultramafic mine deposits—A review. **Minerals**, v. 8, n. 4, p. 1–18, 2018.

LI, M. et al. Dynamic Coupling of Pore Structure Evolution with Carbonation Kinetics of CaO-Based Sorbents: Experiments and Modeling. 2017.

LIU, D. et al. Reactive transport modeling of mineral carbonation in unaltered and altered basalts during CO₂ sequestration. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 85, n. April, p. 109–120, 2019a.

LIU, D. et al. Reactive transport modeling of mineral carbonation in unaltered and altered basalts during CO₂ sequestration. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 85, n. November 2018, p. 109–120, 2019b.

LIVI, C. **Fundamentos de fenômenos de transporte**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

LOCKWOOD, T. A Compararitive Review of Next-generation Carbon Capture Technologies for Coal-fired Power Plant. **Energy Procedia**, v. 114, n. November 2016, p. 2658–2670, 2017.

LORENTE, S. **Vascularized materials as designed porous media**. International Journal of Energy Research. **Anais...**2009.

LÜTHI, D. et al. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. **Nature**, v. 453, p. 379–382, 2008.

MALLEY-ERNEWEIN, A.; LORENTE, S. Constructal design of thermochemical energy storage. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 130, p. 1299–1306, 2019.

MARKUSSON, N.; HASZELDINE, S. 'Capture ready' regulation of fossil fuel power plants – Betting the UK's carbon emissions on promises of future technology. **Energy Policy**, v. 38, n. 11, p. 6695–6702, 1 nov. 2010.

MARX, D. et al. **The role of water in adsorption-based CO₂ capture systems**. Energy Procedia. **Anais...**Elsevier Ltd, 2013.

MASSON-DELMOTTE, V. et al. **Global warming of 1.5°C**. 2019..

MASSON-DELMOTTE, V. et al. IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Edited by. 2021.

MATHIEU, P. **The IPCC special report on carbon dioxide capture and storage**. 2006.

MIGUEL, A. F.; ROCHA, L. A. O. Tree-shaped flow networks in nature and engineered systems. **SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology**, n. 9783319732596, p. 1–8, 2018.

MIKULČIĆ, H. et al. Flexible Carbon Capture and Utilization technologies in future energy systems and the utilization pathways of captured CO₂. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, n. January, 2019.

MÖLLERSTEN, K.; YAN, J.; MOREIRA, J. R. Potential market niches for biomass energy with CO₂ capture and storage—Opportunities for energy supply with negative CO₂ emissions. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, n. 3, p. 273–285, 1 set. 2003.

MONTES-HERNANDEZ, G. et al. Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 1347–1354, 2009.

MONTES-HERNANDEZ, G. et al. In situ kinetic measurements of gas-solid carbonation of Ca(OH)₂ by using an infrared microscope coupled to a reaction cell. **Chemical Engineering Journal**, 2010a.

MONTES-HERNANDEZ, G. et al. In situ kinetic measurements of gas–solid carbonation of Ca(OH)₂ by using an infrared microscope coupled to a reaction cell. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 250–256, 2010b.

MOREL, F. M. M.; HERING, J. G. **Principles and Applications of Aquatic Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1993.

MOUEDHEN, I. et al. Effect of pCO₂ on direct flue gas mineral carbonation at pilot scale. v. 198, p. 1–8, 2017.

MURIITHI, G. N. et al. Comparison of CO₂ capture by ex-situ accelerated carbonation and in in-situ naturally weathered coal fly ash. **Journal of Environmental Management**, v. 127, p. 212–220, 2013a.

MURIITHI, G. N. et al. Comparison of CO₂ capture by ex-situ accelerated carbonation and in in-situ naturally weathered coal fly ash. **Journal of Environmental Management**, v. 127, p. 212–220, 2013b.

NA, J. et al. Bayesian Inference of Aqueous Mineral Carbonation Kinetics for Carbon Capture and Utilization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 19, p. 8246–8259, 2019.

NATIONAL ACADEMIES. **Gaseous Carbon Waste Streams Utilization: Status and Research Needs**. Gaseous Carbon Waste Streams Utilization. Washington, DC: 2018.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. **Research and Development Goals for CO₂ Capture Technology**. 2021. Disponível em: <www.netl.doe.gov>.

NIELD, D. A.; BEJAN, A. **Convection in porous media**. 5th ed. ed. Cham, Switzerland: 2017.

O'CONNOR, W. K. et al. **Aqueous Mineral Carbonation: Mineral Availability, Pretreatment, Reaction Parametrics, and Process Studies**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/315844800>>.

OH, J. et al. Design, simulation and feasibility study of a combined CO₂ mineralization and brackish water desalination process. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 34, n. February, p. 446–464, 2019.

OLAJIRE, A. A. Journal of Petroleum Science and Engineering A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 109, p. 364–392, 2013.

OMEHIA, K. C. et al. Techno-economic assessment on the fuel flexibility of a commercial scale combined cycle gas turbine integrated with a CO₂ capture plant. **International Journal of Energy Research**, v. 44, n. 11, p. 9127–9140, 1 set. 2020.

PACHECO, F. G. **Estudo da Captura de Dióxido de Carbono por Misturas de Hidróxido de Cálcio e Óxido de Magnésio em Baixas Temperaturas**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2012.

PACHECO, F. G. et al. Optimization of a lime-based sorbent for carbonation at low temperature enhanced by water vapor. **Fuel**, v. 106, p. 827–836, 2013.

PAGE, B.; TURAN, G.; ZAPANTIS, A. **Global Status of CCS 2019** SpringerReference. 2019.

PAN, S. Y. et al. Systematic approach to determination of maximum achievable capture capacity via leaching and carbonation processes for alkaline steelmaking

wastes in a rotating packed bed. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 23, p. 13677–13685, 3 dez. 2013.

PAN, S. Y. et al. Kinetics of carbonation reaction of basic oxygen furnace slags in a rotating packed bed using the surface coverage model: Maximization of carbonation conversion. **Applied Energy**, v. 113, p. 267–276, 2014a.

PAN, S. Y. et al. Systematic approach to determination of optimum gas-phase mass transfer rate for high-gravity carbonation process of steelmaking slags in a rotating packed bed. **Applied Energy**, 2015a.

PAN, S. Y. et al. High-Gravity Carbonation Process for Enhancing CO₂ Fixation and Utilization Exemplified by the Steelmaking Industry. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 20, p. 12380–12387, 20 out. 2015b.

PAN, S. Y. et al. Integrated CO₂ Fixation, Waste Stabilization, and Product Utilization via High-Gravity Carbonation Process Exemplified by Circular Fluidized Bed Fly Ash. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 6, 2016a.

PAN, S. Y.; CHANG, E. E.; CHIANG, P. C. CO₂ capture by accelerated carbonation of alkaline wastes: A review on its principles and applications. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, n. 5, p. 770–791, 2012.

PAN, S. Y.; LORENTE LAFUENTE, A. M.; CHIANG, P. C. Engineering, environmental and economic performance evaluation of high-gravity carbonation process for carbon capture and utilization. **Applied Energy**, v. 170, p. 269–277, 15 maio 2016.

PAN, S.-Y. et al. Kinetics of carbonation reaction of basic oxygen furnace slags in a rotating packed bed using the surface coverage model: Maximization of carbonation conversion. **Applied Energy**, v. 113, p. 267–276, 2014b.

PAN, S.-Y. et al. Multiple model approach to evaluation of accelerated carbonation for steelmaking slag in a slurry reactor. **Chemosphere**, v. 154, p. 63–71, 2016b.

PAN, S.-Y. et al. An Overview: Reaction Mechanisms and Modelling of CO₂ Utilization via Mineralization. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 18, p. 829–848, 2018.

PAPADAKIS, G. EXPERIMENTAL INVESTIGATION AND MATHEMATICAL OF THE CONCRETE CARBONATION PROBLEM. v. 46, n. 516, p. 1333–1338, 1991.

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS, C. G.; FARDIS, M. N. A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation. **AIChE Journal**, v. 35, n. 10, p. 1639–1650, 1989.

PEI, S. L. et al. Performance evaluation of integrated air pollution control with alkaline waste valorization via high-gravity technology. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 87, p. 165–173, 1 jun. 2018.

PILLAI, I.; SASIDHARAN, M.; GUPTA, A. K. Performance analysis of a continuous serpentine flow reactor for electrochemical oxidation of synthetic and real textile wastewater: Energy consumption, mass transfer coefficient and economic analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 524–531, 2017.

PLAMER, C. B. et al. Modelagem Computacional E Método Constructal Design Aplicados a Um Conversor De Energia Das Ondas Do Mar Do Tipo Coluna De Água Oscilante (Cao) Analisando a Influência Em Seu Desempenho Da Variação Da Razão Entre O Volume De Entrada E O Volume Total Da Câ. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 3, 2017.

PÖRTNER, H.-O. et al. **IPCC, 2022: Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. [s.l.: s.n.].

PRIGIOBBE, V.; POLETTINI, A.; BACIOCCHI, R. Gas-solid carbonation kinetics of Air Pollution Control residues for CO₂ storage. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2–3, p. 270–278, 2009.

RAHMAN, F. A. et al. Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO₂) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, n. January, p. 112–126, 2017.

RAMACHANDRAN, P. A.; DORAISWAMY, L. K. **Modeling of Reactions Noncatalytic Gas-Solid**. AIChE Journal, v. 28 (6), 1982.

RASHID, M. I. et al. Development of Concurrent grinding for application in aqueous mineral carbonation. **Journal of Cleaner Production**, v. 212, p. 151–161, 2019.

REDDY, K. J. et al. Simultaneous capture and mineralization of coal combustion. **Energy Procedia**, v. 4, p. 1574–1583, 2011.

REIS, A. H. Constructal view of scaling laws of river basins. **Geomorphology**, v. 78, n. 3–4, p. 201–206, 2006.

REIS, A. H. Constructal Theory--Complex flow structures in engineering and in Nature. **Conferência Nacional em Mecânica de Fluidos, Termodinâmica e Energia**, n. January 2009, 2009.

REIS, A. H.; BEJAN, A. Constructal theory of global circulation and climate. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 49, n. 11–12, p. 1857–1875, 2006.

RENFORTH, P. The negative emission potential of alkaline materials. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, 2019.

RIVERA-ALVAREZ, A.; BEJAN, A. Constructal geometry and operation of adsorption processes. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 42, n. 10, p. 983–994, 2003.

ROCHA, L. A. O.; LORENTE, S.; BEJAN, A. **Constructal Theory in Heat Transfer**. Handbook of Thermal Science and Engineering. Springer, 2017.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-32003-8_66-11

RODRIGUES, A. E.; ÓRFÃO, J. M.; ZOULALIAN, A. Intraparticle convection, diffusion and zero order reaction in porous catalysts. **Chemical Engineering Communications**, v. 27, n. 5–6, p. 327–337, 1 maio 1984.

ROGELJ, J. et al. Mitigation Pathways Compatible with 1.5°C in the Context of Sustainable Development. In: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathw. **IPCC special report Global Warming of 1.5 °C**, p. 82pp, 2018.

ROMANOV, V. et al. **Mineralization of Carbon Dioxide: A Literature Review****ChemBioEng Reviews**Wiley-Blackwell, 1 ago. 2015.

SAETTA, A. V.; SCHREFLER, B. A.; VITALIANI, R. V. The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 4, p. 761–772, 1993.

SALAUDEEN, S. A. et al. Eggshell as a Carbon Dioxide Sorbent : Kinetics of the Calcination and Carbonation Reactions. **Energy & Fuels**, v. 33, p. 4474–4486, 2019.
 SANDER, R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 8, p. 4399–4981, 30 abr. 2015.

SANNA, A. et al. **A review of mineral carbonation technologies to sequester CO2****Chemical Society Reviews**, 2014.

SEIFRITZ, W. CO₂ disposal by means of silicates. **Nature**, v. 345, n. June, p. 486, 1990.

SHIH, S. M. et al. Kinetics of the reaction of Ca(OH)₂ with CO₂ at low temperature. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 4, p. 1316–1322, 1999.

SHUKLA, P. R. et al. **IPCC, 2022: Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge, UK and New York, NY, USA.: [s.n.].

SIRIRUANG, C. et al. CO₂ capture using fly ash from coal fired power plant and applications of CO₂-captured fly ash as a mineral admixture for concrete. **Journal of Environmental Management**, v. 170, p. 70–78, 2016.

SKAGESTAD, R. et al. **CO₂stCap - Cutting Cost of CO₂ Capture in Process Industry**. Energy Procedia. **Anais...**Elsevier Ltd, 2017.

SNOEYINK, V.; JENKINS, D. **Water chemistry**. New York: 1980.

STANESCU, G.; ERRERA, M. R. Optimization of continuous mixed-flow grain dryers by constructal theory. **International Journal of Heat and Technology**, v. 34, n. 1, p. 151–160, 2016.

STEPHENS, J. C.; KEITH, D. W. **Assessing geochemical carbon management** **Climatic Change**, out. 2008.

SUN, P. et al. A discrete-pore-size-distribution-based gas-solid model and its application to the CaO + CO₂ reaction. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 1, p. 57–70, 2008.

SUN, Y.; PARIKH, V.; ZHANG, L. Sequestration of carbon dioxide by indirect mineralization using Victorian brown coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 458–466, 2012.

TAMILSELVI DANANJAYAN, R. R.; KANDASAMY, P.; ANDIMUTHU, R. Direct mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4173–4182, 2016.

UKWATTAGE, N. L. et al. A laboratory-scale study of the aqueous mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 665–674, 2015.

UKWATTAGE, N. L.; RANJITH, P. G.; LI, X. Steel-making slag for mineral sequestration of carbon dioxide by accelerated carbonation. v. 97, p. 15–22, 2017.

UKWATTAGE, N. L.; RANJITH, P. G.; WANG, S. H. Investigation of the potential of coal combustion fly ash for mineral sequestration of CO₂ by accelerated carbonation. **Energy**, v. 52, p. 230–236, 2013.

UM, N.; AHN, J. W. Effects of two different accelerated carbonation processes on MSWI bottom ash. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 560–568, 2017.

UM, N.; NAM, S.-Y.; AHN, J.-W. Effect of Accelerated Carbonation on the Leaching Behavior of Cr in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash and the Carbonation Kinetics. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 54, n. 8, p. 1510–1516, 1 ago. 2013.

VALLEJO CASTAÑO, S. et al. Calcination-free production of calcium hydroxide at sub-boiling temperatures. **RSC Advances**, v. 11, n. 3, p. 1762–1772, 6 jan. 2021.

VALVERDE, J. M.; SANCHEZ-JIMENEZ, P. E.; PEREZ-MAQUEDA, L. A. Limestone calcination nearby equilibrium: Kinetics, CaO crystal structure, sintering and reactivity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 4, p. 1623–1641, 2015.

VAN BALEN, K. et al. **Influence of Moisture Content on the Effective Diffusion Coefficient in Lime Mortars with Different Porosities**. 10th International Congress on the Chemistry of cement. **Anais...** Gothemburg (Sweden): Amarkai AB and Congrex Göteborg AB, 1997.

VAN BALEN, K. Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 4, p. 647–657, abr. 2005.

VAN GENUCHTEN, M. T.; ALVES, W. J. 1982. **Analytical Solutions of the One-Dimensional Convective-Dispersive Solute Transport Equation ABSTRACT**. 1982.

VIEBAHN, P.; CHAPPIN, E. J. L. **Scrutinising the gap between the expected and actual deployment of carbon capture and storage - A bibliometric analysis**. *Energies*, v. 11, 2018.

WANG, F. et al. The technology of CO₂ sequestration by mineral carbonation: current status and future prospects. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 57, n. 1, p. 46–58, 2018.

WANG, F. et al. Kinetics and mechanism of mineral carbonation of olivine for CO₂ sequestration. **Minerals Engineering**, v. 131, n. July 2018, p. 185–197, 2019.
WEN, C. Y. Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 60, n. 9, 1968.

WHITE, F. M. **Fluid Mechanics**. 8th. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2016.
WILCOX, J. **Carbon capture**. Springer New York, 2012.

WOODALL, C. M. et al. Utilization of mineral carbonation products: current state and potential. **Greenhouse Gases: Science and Technology**, v. 9, n. 6, p. 1096–1113, 2019.

WORSTELL, J. **Adiabatic fixed-bed reactors**. Oxford, UK: Elsevier, 2014.
YADAV, S.; MEHRA, A. Mathematical modelling and experimental study of carbonation of wollastonite in the aqueous media. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 31, n. February, p. 181–191, 2019.

YAN, H. et al. CO₂ Sequestration by direct aqueous mineral carbonation under low-medium pressure conditions. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 48, n. 11, p. 937–946, 2015.

YANG, W. et al. An Effective Reaction Rate Model for Gas-Solid Reactions with High Intra-Particle Diffusion Resistance. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 14, n. 1, p. 331–342, 1 fev. 2016.

YUEN, Y. T.; SHARRATT, P. N.; JIE, B. Carbon dioxide mineralization process design and evaluation: concepts, case studies, and considerations. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 22, p. 22309–22330, 1 nov. 2016.

ZHOU, S. B.; CHEN, L. G.; SUN, F. R. Constructal optimization for a solid-gas reactor based on triangular element. **Science in China, Series E: Technological Sciences**, v. 51, n. 9, p. 1554–1562, 2008.

APÊNDICE 1 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE ESTUDOS DE CARBONATAÇÃO MINERAL NA LITERATURA

Tabela i-1 – Faixas de condições operacionais encontradas na literatura para estudos de carbonatação mineral

Materi al	Reator	Conteúdo Ca (%)	Concentra ção CO ₂	Vazão (L/min)	Tempera tura (°C)	Pressão	Taman ho da particu la (µm)	L/S (m/m)	Solução	Tempo (h);			Referência
										(tempo até conver são máxim a,h)	Captura de CO ₂ (gCO ₂ / kgFA)	Conver são (%)	
Fly ash	-	-	-	-	30-60	40bar	-	10	Aquosa indireta	-	26;	-	Montes- Hernandez et al. (2010b)
Lignite Fly ash	-	28,4	10-20%	-	25-75	1 atm	< 200; 75% <63	0,03- 0,36	Aquosa direta	2	211	53%	Bauer et al. (2011)
Fly ash	-	9,20	-	-	30-90	40 atm	-	1	Aquosa direta	-	65	-	Muriithi et al (MURIITHI et al., 2013b)
Fly ash	-	6,74	-	-	30	2-10 bar	-	2-20	Aquosa direta	-	50,3	-	Ukwattage et al. (UKWATT AGE; RANJITH; WANG, 2013)
Fly ash	-	12,5- 24,8	-	-	20-80	30 atm	-	0,1-1 0,2- 0,3	Aquosa direta	-	27;	-	Ukwattage et al (UKWATT AGE et al., 2015)
Fly ash	-	4,8	-	-	30	2-10 bar	-	2-20	Aquosa direta	-	50,3	-	Dananjaya n et al.

(2016)												
Fly ash	11,7	60-90	1 atm	5-20	Aquosa direta	45	Ji et al. (Ji et al., 2017)					
Coal FA	Reator agitado	3%	100%	30	10-40	~40	10 mL/g	Aquosa direta	18 (2,7)	26	82	(MONTES-HERNANDEZ et al., 2009)
FBC coal ash								0,5 M Na ₂ CO ₃ /0,5M NaHCO ₃ /1,9M NaCl				Fauth et al. 2002
FA	Reator agitado	20%(+20% Mg)	100%	40-70	3-7 bar	<15	10 mL/g	Aquosa direta	8(2-3)	77*	30%	(Ji et al., 2018)
Fly ash carvão	Contínuo	20%(+20% Mg)	100%	15 L/min	~1 bar		6 (L/S)	Aquosa indireta com NH ₄ Cl	0,3		90% (Ca) 99%(Mg)	(HOSSEINI et al., 2014)
BF slag	Reator agitado	30%	100%	1 L/min	1-30 bar	125-250		pH swing com CH ₃ COOH e NaOH (40 g/L)	2	227	90% (1 bar)	(ELONEVA et al., 2008a)
BOF slag	Slurry reactor	40	100%	70	1 bar	<44	10 mL/g	Aquosa direta	2(1)	229 g/kg	57	(CHANG et al., 2011a)
BOF slag	High-gravity Rotating packed bed		100%	60	1,5 bar	~62	20 mL/g	Aquosa direta	0,5	289 g/kg	93,5	(CHANG et al., 2012)
BOF	Leito fixo, slurry	30%	100%	1 L/min	Ambiente	1	5-50m L/g	Água	2 (0,5)		89,4	(CHANG et al., 2013)
BOF	Leito empacotado	~40%	30%	3 L/min	Ambiente	8,73	20 L/S	Água		Remoção 97,3%	47,9	(PAN et al., 2015b)

APÊNDICE 2 – PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO DE RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIE NA LITERATURA

Foi realizada uma comparação dos comportamentos cinéticos de carbonatação mineral preditos pelo modelo de recobrimento de superfície com outros modelos e dados experimentais encontrados na literatura para a carbonatação acelerada do hidróxido de cálcio em ambientes úmidos, com condições operacionais semelhantes, com o objetivo de melhor embasar a utilização do modelo para descrever a reação. As condições operacionais dos estudos comparados estão na Tabela ii-1.

Tabela ii-1 – Faixas de condições dos experimentos para estudo da cinética da reação de Ca(OH)_2 e CO_2

Parâmetro	Shih et al. (1999)	Pacheco (2013)	Montes-Hernandez (2010c)	Cizer et al. (2012)
Tipo de reator	Diferencial	Leito fixo	Diferencial	Diferencial
Material	Ca(OH)_2 (em pó)	Ca(OH)_2 (pellets)	Nanopartículas de Ca(OH)_2	Ca(OH)_2 (pasta com água ~40%)
Temperatura (°C)	60-90°C	87-105°C	30	20
Pressão absoluta (atm)	1 atm	124 kPa		1 atm
Concentração de CO_2	3,15-12,60%	10,1%	100%	15-72%; 7-33 mol/m ³ ;
Pressão de CO_2			0,5-1,5 bar	17-80kPa ¹
Área superficial do substrato (m ² /g)	9,6-20	10,9-29,6		15,8-36,2
Umidade relativa (%)	30-70%			80-90
Vazão de gás	4 L/min	2 L/min		1 L/min

¹Calculado.

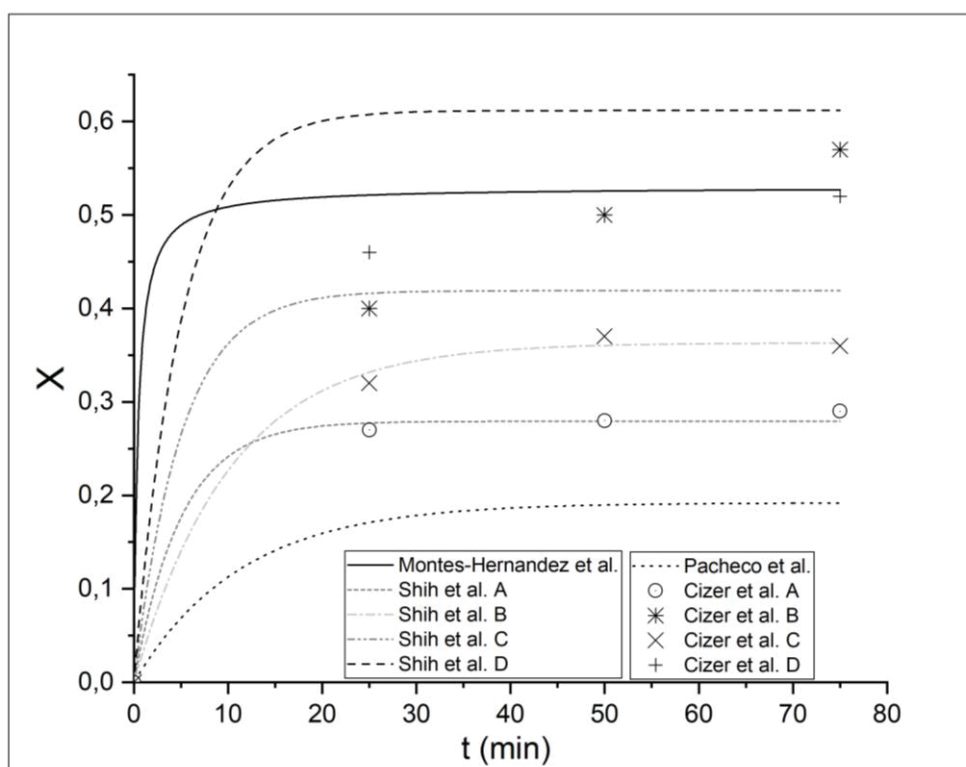
Para comparação, algumas condições específicas foram selecionadas. Na Tabela ii-2, estão apresentadas as condições específicas adotadas nos modelos, ou oriundas dos ensaios, cujos resultados são apresentados graficamente.

Tabela ii-2 – Condições operacionais selecionadas para comparação

Parâmetro	Shih et al. (1999) A	Shih et al. (1999) B	Shih et al. (1999) C	Shih et al. (1999) D	Pacheco (2013)	Montes-Hernandez (2010c)	Cizer et al. (2012) A	Cizer et al. (2012) B	Cizer et al. (2012) C	Cizer et al. (2012) D
Tratamento no substrato				Mistura com água e secagem m ¹			Mistura com água 37%	Mistura com água 37%	Mistura com água 45%	Mistura com água 45%
Temperatura (°C)	60	20 ²	60	60	100	30	20	20	20	20
Área superficial do substrato (m ² /g)	10	15	15	21,8	10,9		15,8	36,2	15,8	36,2
Umidade relativa (%)	70	70	70	70			80-90	80-90	80-90	80-90

¹Procedimento para provocar aumento na área superficial do substrato; ²Fora da faixa proposta pelo modelo.

Na Figura ii-1, estão as curvas dos comportamentos cinéticos para cada condição.

FIGURA ii-1 – Comparação dos comportamentos cinéticos da reação de Ca(OH)_2 e CO_2 de acordo com diferentes estudos e modelos

Fonte: A autora (2022)

Nota-se que, de forma geral, as curvas cinéticas apresentam comportamento semelhantes. Os estudos indicam conversões totais que variam de cerca de 20 a 60% de conversão total do substrato, dependendo das suas características e das condições operacionais. Todas apresentam a mesma ordem de magnitude de tempo (dezenas de minutos) para atingir a conversão máxima. Em todos os casos isso ocorre antes dos 30 minutos, à exceção de Cizer et al. B e D, possivelmente pois esses ensaios empregaram maior quantidade de água na mistura.

O modelo de Pacheco et al. (2013) apresenta um comportamento cinético mais lento do que ambos, possivelmente por o aparato experimental consistir em leito fixo em escala de bancada. Fenômenos como o transporte podem ter influenciado nos resultados; ao contrário dos demais, concebidos como reatores diferenciais ou de menor escala para capturar apenas o comportamento intrínseco da cinética da reação.

Em condições comparáveis, para ordens similares de áreas superficiais do substrato ($\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$), faixas de pressão de CO_2 (0,5-1,5 bar) e temperatura ($< 80^\circ\text{C}$) obtém-se uma conversão de cerca de 30% em até uma hora de reação, com redução na velocidade da reação após este ponto (conforme Figura ii-1).

De modo geral, percebe-se que o modelo de Shih et al. é capaz de abranger a faixa de conversão total encontrada na literatura para as condições apresentadas, e o comportamento cinético descrito pelo modelo está em concordância com outro estudo feito em condições semelhantes. O uso deste modelo para o hidróxido de cálcio, assim, apresenta embasamento na literatura.

Devido aos comportamentos similares dessas reações heterogêneas, o modelo de recobrimento de superfície também tem sido utilizado para avaliar a cinética da carbonatação para resíduos sólidos alcalinos (CHANG et al., 2011b, 2013; JI et al., 2018; PAN et al., 2014a). Entende-se que também há na literatura embasamento para uso do modelo para outros materiais, como resíduos alcalinos. Na Tabela ii-3, é apresentada uma revisão dos parâmetros cinéticos de diversos estudos empregando o modelo do recobrimento de superfície para diferentes resíduos ou materiais alcalinos. Desse levantamento foram selecionados estudos para compor um envelope de cinética empregado para fins de projeto e exploração da paisagem de possibilidades de configuração, como apresentado nas seções 2.4.2 e 3.6.

Tabela ii-3 – Parâmetros cinéticos do modelo de recobrimento de superfície encontrados na literatura para a reação de resíduos alcalinis

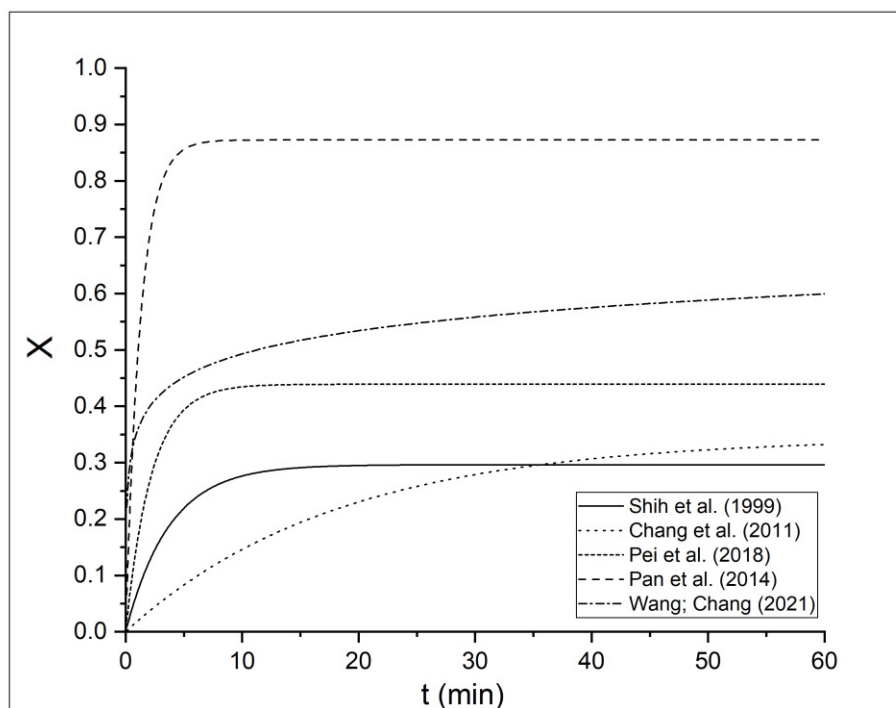
Referência	Reator	Material	Agente líquido	Conversão máxima	M (g/mol)	Sg (m ² /g)	k ₁	k ₂
(Chang et al., 2011)	Autoclave	UFS	Água deionizada	0,38	132	0,15	0,019¹	2,9 ¹
(Chang et al., 2011)	Autoclave	BHC	Água deionizada	0,68	106	0,12	0,033 ¹	1,67 ¹
(Chang et al., 2013)	SR	BOFS	EW	0,78	136,1	3,2	0,123	1,322
(Chang et al., 2013)	SR	BOFS	CRW	0,89	136,1	3,2	0,303	1,304
(Pan et al., 2014)	RPB	BOFS	DW	0,84	117,8	9,36	0,149	1,098
(Pan et al., 2014)	RPB	BOFS	DW	0,94	117,8	9,36	0,299	1,073
(Pan et al., 2014)	RPB	BOFS	DW	0,86	117,8	9,36	0,69	1,146
(Chen et al., 2016)	RPB	BOFS	TW	0,64			0,029	1,578
(Ji et al., 2018)	AR	FA	DW	0,23	89	30,29	0,1962	4,327
(Ji et al., 2018)	AR	FA	DW	0,28	89	30,29	0,483	3,735
(Li et al., 2018)	RPB	BOFS	CW-EDI	0,53			0,036 ²	1,886 ²
(Li et al., 2018)	RPB	BOFS	CW-EDI	0,53			0,088303 ²	1,885014 ²
(Pei et al., 2018)	HiGee	PCFA	TW	0,43			0,036936 ²	2,314815 ²
(Pei et al., 2018)	HiGee	PCFA	TW	0,44			0,19913²	2,277904 ²
(Wei et al., 2021)	Autoclave	BOFS	CRW	0,11			0,00627 ²⁵	9,174312 ²
(Wei et al., 2021)	Autoclave	BOFS	CRW	0,41		4,14	0,022853 ²	2,410219 ²
Shih et al., 1999	Diferencial	Ca(OH) ₂		0,30	74	10	0,079	3,374
Shih et al., 1999	Diferencial	Ca(OH) ₂		0,15	74	10	0,02257	6,831
Shih et al., 1999	Diferencial	Ca(OH) ₂		0,67	74	21,9	0,2055	1,499

¹Como citado em Pan et al. (2014) e Pan et al. (2018); ²Calculado a partir de outros parâmetros; Parâmetros em negrito foram selecionados Para explorar a faixa de cinética conforme apresentado na metodologia

Para compor o envelope de cinéticas, escolheu-se o parâmetro de Chang *et al.* (2011) para representar a cinética mais lenta, apesar de Wei *et al.* (2021) apresentar valor mais baixo, por haverem outros valores similares no levantamento (Wei *et al.*, 2021; Shih *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2016; Chang *et al.*, 2013). O valor intermediário (Pei *et al.*, 2018) foi adotado por outros similares também terem sido encontrados (Chang *et al.*, 2013; Pan *et al.*, 2014; Ji *et al.*, 2018; Wei *et al.*, 2021; Shih *et al.*, 1999). O valor de Pan *et al.* (2014) foi escolhido por ser o mais alto encontrado.

Tais parâmetros foram comparados com a referência obtida a partir do modelo de Shih *et al.* (1999), para as condições apresentadas na Tabela 6 da seção 3.6. Também se acrescentou o parâmetro de Wang e Chan (2019) por apresentar dados para o hidróxido de cálcio. Os comportamentos dessas curvas cinéticas estão apresentados graficamente na Figura ii-2.

FIGURA ii-2 – Comparação dos comportamentos cinéticos da reação de resíduos e materiais alcalinos de acordo com diferentes estudos



Fonte: A autora (2022)

APÊNDICE 3 – MODELO HETEROGÊNEO PARA O LEITO POROSO

Para modelar o transporte e balanço molar de CO₂ no meio poroso, parte-se de um modelo heterogêneo, com equações de balanço separadas para a espécie no interior do pellet e no seio do gás entre as partículas. Neste Apêndice, é apresentado o modelo e a dedução que leva ao desacoplamento das duas equações e modelo homogêneo com fator de efetividade, empregado para descrever a conservação de massa do componente no leito.

O modelo heterogêneo para o leito poroso é formulado com as seguintes considerações: 1) Processo isotérmico; 2) A vazão da fase móvel é constante; 3) O leito está carregado de pellets reativos esféricos com o mesmo raio R_p ; 4) O pellet é isotrópico; 5) O raio da zona morta em um pellet reativo é R_d e pode ser uma função do tempo e da posição dentro do reator; 6) Mudanças nos parâmetros físico-químicos na direção radial são desprezíveis; 7) O coeficiente de dispersão D_L é constante. 8) Conforme o tratamento clássico do transporte e reações em catalisadores porosos, a difusão é o único mecanismo considerado no interior do pellet (RODRIGUES; ÓRFÃO; ZOULALIAN, 1984).

Baseado nessas considerações, três equações de balanço de massa para o componente são formuladas: uma para a fase móvel percolando através do leito, uma para o fluido dentro dos poros do pellet, e outra para a espécie dissolvida na fase aquosa. O modelo conta com as correspondentes condições iniciais e de contorno, e é baseado em Kaczmarski e Szukiewicz (2021).

Balanço de massa para o componente na fase móvel do leito:

$$\begin{aligned} \varepsilon_b \frac{\partial C(t, x, y, z)}{\partial t} + u \cdot \nabla(C(t, x, y, z)) \\ = \varepsilon_b D_L \nabla^2(C(t, x, y, z)) \\ - (1 - \varepsilon_b) k_m \frac{3}{R_p} [C(t, x, y, z) - C_p(t, r = R_p, x, y, z)] \quad (iii - 1) \end{aligned}$$

Balanço de massa para o componente no pellet:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p(t, z)}{\partial t} = D_{eff} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p(t, r, x, y, z)}{\partial r} \right) - (1 - \varepsilon_p) \dot{r} \quad (iii - 2)$$

Balanço de massa para o CO₂ na fase aquosa:

$$\frac{\partial C_l(t,r,z)}{\partial t} \varepsilon_p f_w = D_{aq} \nabla^2 \cdot (C_l(t,r,z)) \varepsilon_p f_w - \dot{r}(t,r,z)(1 - \varepsilon_p)(1 - f_w) \quad (iii - 3)$$

Sendo para a reação de ordem zero:

$$\dot{r} = \frac{\rho_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2}} k_1 (\exp(-k_1 k_2 t)) \quad (iii - 4)$$

Em que C é a concentração do componente na fase móvel, C_p é a concentração do componente nos poros do pellet, C_l é a concentração no componente na fase aquosa, u é a velocidade superficial ou de Darcy, D_L é o coeficiente de dispersão, k_m é o coeficiente de transferência de massa externo, r é a coordenada radial do pellet, z é a coordenada axial do reator, t é o tempo, R_p é o raio do pellet reativo, D_{eff} é o coeficiente de difusividade efetivo, ε_b é a porosidade do leito, ε_p é a porosidade do pellet, D_{aq} é o coeficiente de difusividade da espécie no líquido, e f_w é a fração de porosidade ocupada pelo filme líquido.

A equação para a fase aquosa tem como condição de contorno, na espessura s igual à espessura da camada-limite:

$$\frac{\partial}{\partial s} C_l(t,r,z,s = \delta) = -\varepsilon_p f_w K_L a_c \left(\frac{C_p}{H} - C_l \right) \quad (iii - 5)$$

Em que H é a constante de Henry adimensional e K_L o coeficiente de transferência de massa da fase líquida.

Considerando que a fase aquosa está em estado estacionário, e que conforme mencionado por Shih et al. (1999), em uma camada de água tão fina, a taxa de difusão é muito mais rápida do que a reação, tal que não há gradientes de concentração da fase aquosa, tem-se que:

$$\dot{r}(t,r,z)(1 - \varepsilon_p) = \varepsilon_p f_w K_L a_b \left(\frac{C_p}{H} - C_l \right) \quad (iii - 5)$$

Pode substituir-se essa expressão na equação para o balanço no pellet, e assim, considerando que $(1 - f_w) \approx 1$:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p(t, z)}{\partial t} = D_{eff} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p(t, r, z)}{\partial r} \right) - \dot{r}(t, r, z)(1 - \varepsilon_p) \quad (iii - 6)$$

Escrevendo a equação para o leito para uma velocidade de Darcy, na direção de espessura do leito, tem-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_b \frac{\partial C(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial C(t, z)}{\partial z} \\ = \varepsilon_b D_L \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon_b) k_m \frac{3}{R_p} [C(t, z) - C_p(t, r = R_p, z)] \end{aligned} \quad (iii - 7)$$

As equações são acopladas com as seguintes condições iniciais e de contorno:

Condições iniciais: para $0 < z < L$ e $0 < r < R_p$

$$C(0, z) = C^0, \quad (iii - 8)$$

$$C_p(0, r, z) = C_p^0. \quad (iii - 9)$$

Denotando C_{in} como a concentração do componente na entrada do reator, as condições de contorno para a equação na fase móvel são:

Para $t > 0$ e $z = 0$ assume-se condição de contorno de Danckwerts

$$u \cdot C_{in} = u \cdot C(0) - \varepsilon_b D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (iii - 10)$$

Para $t > 0$ e $z = L$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0. \quad (iii - 11)$$

Em que L é a espessura total do leito.

A condição de contorno para o pellet:

Para $t > 0$ e $r = R_d$

$$\frac{\partial C_p(t, r, z)}{\partial r} = 0 \quad (iii - 12)$$

Quando a reação é de primeira ordem, ou quando a reação é de ordem zero e a zona morta não existe ($R_d=0$), ou

$$C_p(t, r, z) = 0; \frac{\partial C_p(t, r, z)}{\partial r} = 0 \quad (iii - 13)$$

Quando a posição da zona morta, $R_d > 0$.

De acordo com (WEN, 1968), a solução da equação para a partícula com suas condições de contorno não pode ser obtida exceto para alguns casos especiais. Assim, é usual considerar que $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ e obter uma solução aproximada. Esta técnica é comumente conhecida como a aproximação de estado pseudo-estacionário, e é considerada uma boa aproximação para a maior parte dos sistemas gás-sólido, à exceção dos sistemas com pressão extremamente alta e concentrações muito baixas do reagente sólido. Segundo os autores, a consideração é válida quando:

$$\frac{C_{A0}\varepsilon_p}{C_{S0}} \ll 1 \quad (iii - 14)$$

Em que C_{A0} é a concentração do reagente gasoso A no seio do fluido [mol/m^3] e C_{S0} a concentração inicial do reagente sólido.

Delborghi *et al.* (1976) elabora esta condição como sendo:

$$\frac{C_{A0}}{C_{S0}} \Phi^{2\varepsilon_p} \ll 1 \quad (iii - 15)$$

Assim, o modelo para a partícula pode ser escrito:

$$D_{eff} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p(t, r, x, y, z)}{\partial r} \right) = (1 - \varepsilon_p) r \quad (iii - 16)$$

Conforme apresentado previamente, o balanço de massa de uma espécie em um meio poroso reativo heterogêneo pode ser aproximado para um meio homogêneo por meio do fator de efetividade do meio. Assim, pode-se desacoplar as equações de balanço da partícula e do leito, e trabalhar-se apenas com as equações para o leito.

Dentre esses casos que possuem uma solução analítica, Ishida e Wen (1968) propuseram uma solução analítica para a reação de primeira ordem em relação ao gás, e Dudukovic e Lamba (DUDUKOVIC; LAMBA, 1978) apresentam soluções analíticas para as equações de balanço para uma partícula sujeita a uma reação não-catalítica de zero ordem em relação a uma espécie gasosa, para os casos em que há e em que não há zona morta, considerando o estado semi-estacionário na partícula.

De posse da efetividade do leito, retorna-se à equação de balanço para o pellet, tem-se que a condição de contorno para este diz que (FOGLER, 2016):

$$k_m a_c (C - C_p) = \eta \dot{r} \quad (iii - 17)$$

Sendo que:

$$a_c = \frac{3(1 - \varepsilon_b)}{R_p} \quad (iii - 18)$$

De modo que substituindo essa expressão na equação de balanço para o reator, tem-se a equação homogênea empregada para descrever a conservação de massa do componente no leito:

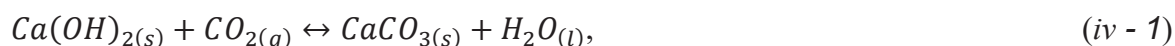
$$\varepsilon_b \frac{\partial C(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial C(t, z)}{\partial z} = \varepsilon_b D_L \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} - \eta \dot{r} \quad (iii - 19)$$

APÊNDICE 4 – MODELO DE PRIMEIRA ORDEM PARA A REAÇÃO DE CARBONATAÇÃO MINERAL

Conforme apontado pela literatura, a reação de carbonatação do CO₂ é de primeira ordem em relação à espécie gasosa para concentrações menores do que 1000 ppm (HAGHNEGAHDAR; RAHIMI, HATAMIPOUR, 2011), como os casos de aplicação para Captura Direta da Atmosfera. Nesta seção, é apresentado modelo de primeira ordem para a reação, baseado em Ishida e Maekawa (ISHIDA; MAEKAWA, 2000) e Papadakis et al. (PAPADAKIS; VAYENAS; FARDIS, 1989). O modelo foi previamente descrito e empregado em trabalho de congresso (GASPAROVIC; STANESCU; ERRERA, 2021).

O modelo global para a reação de primeira ordem emprega as mesmas equações já apresentadas, exceto que a taxa da reação passa a depender da concentração de CO₂, portanto, é função da pressão ao longo do leito. Além disso, expressões são necessárias para o balanço do hidróxido de cálcio, visto a reação ser de primeira ordem em relação à concentração do íon no meio aquoso. As expressões para o módulo de Thiele também são diferentes neste caso.

A reação global para captura de CO₂ em solução aquosa de Ca(OH)₂ está expressa na Eq. (HAN et al., 2011):



Os principais mecanismos durante o período de carbonatação estão apresentados abaixo (JEONG; RAMÉZANI; CHUTA, 2019):



As seguintes considerações são adotadas para modelar o sistema reativo:

1. A reação ocorre na fase líquida de um reator de meio poroso em regime semi-contínuo de operação (contínuo em relação à fase gasosa e em

batelada para o meio capturante) (GÓMEZ-DÍAZ; NAVAZA; SANJURJO, 2006), em pressão próxima de ambiente, e com baixa umidade. Assume-se que o reator está em condições isotérmicas.

2. Assume-se um filme estático nos dois lados da interface líquido-gás, e toda resistência ao transporte está localizada nesses dois filmes, tal que qualquer gradiente de concentração se desenvolverá apenas nesses filmes (HOSTEN, 1983).

3. Também se assume que nenhuma resistência ao transporte ocorre na interface, de modo que a concentração de interface do componente gasoso na solução está relacionada à pressão parcial interfacial pela Lei de Henry:

$$[CO_{2d}] = HRT P_{CO_{2g}} \quad (iv - 6)$$

Em que H é a constante de Henry, $3,3 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$ (SANDER, 2015). O filme líquido está em equilíbrio e é fino o suficiente tal que a concentração de CO_2 é uniforme no seio do líquido.

4. As Reações representadas pelas Eq. (2-4) ocorrem instantaneamente ou em escala de tempo desprezível em comparação com a taxa da Eq. (5). Esta consideração está em conformidade com Jeong *et al.* (2019), Ishida e Maekawa (2000) e Mitchell (2010), que realizou análise assintótica do processo, a qual permitiu capturar o comportamento do sistema reativo e determinar escalas temporais para as taxas de reação. O autor concluiu que, em condições bem misturadas, as demais reações ocorrem rapidamente, enquanto a reação de precipitação é lenta e seria limitante para a taxa global.

5. Como consequência do item 4, as concentrações das espécies do sistema carbonato são dadas pelas relações de equilíbrio químico do sistema carbonato. De acordo com Snoeyink e Jenkins (1980) o equilíbrio para a espécie carbonato é dado por:

$$[CO_3^{2-}] = \alpha_2 [CO_2]_d, \quad (iv - 5)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_a K_b}{[H^+]^2 + K_a [H^+] + K_a K_b} \quad (iv - 6)$$

Em que K_i é a constante de equilíbrio para cada dissociação. Considera-se $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$, $K_a = 10^{-6,3}$ e $K_b = 10^{-10,3}$ at 25oC (SNOEYINK; JENKINS, 1980).

6. A taxa da reação de precipitação considera uma reação de primeira ordem em relação à concentração das espécies Ca^{2+} e CO_3^{2-} com constante cinética k igual a $2,08 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ a uma temperatura de 25°C , como descrito por Ishida e Maekawa (2000), em conformidade com o valor similar de $2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ descrito por Mitchell (2010).

$$r_c = \frac{d}{dt}[\text{CaCO}_3] = k[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}], \quad (\text{iv} - 7)$$

7. Ainda, a reação descrita na Eq. (9) é considerada irreversível devido ao carbonato de cálcio ser praticamente insolúvel em pH acima de 9 (PAN; CHANG; CHIANG, 2012). Espera-se que o pH da reação seja mantido acima deste valor como explicado na consideração 9. Assim, a taxa da reação no sentido de dissociação do carbonato de cálcio não é considerada neste modelo.

8. Também, a reação descrita pela Eq. (9) é considerada como sendo de pseudo-primeira ordem com respeito à espécie de dióxido de carbono, um caso limitante da teoria do filme no qual, segundo Hosten (1983), a reação é de primeira ordem com relação ao componente gasoso, e a concentração da outra espécie é uniforme através do filme. Esta consideração é válida para casos de baixa umidade em que uma frente bem-definida da reação não é formada, segundo Jeong et al. (2019) e Papadakis et al. (1989) e será justificada mais profundamente na seção descrevendo o balanço molar de hidróxido de cálcio. Em outras palavras, a taxa de dissolução de Ca(OH)_2 é igual à taxa de formação de carbonato de cálcio, e assim, a concentração da espécie Ca^{2+} no filme líquido é mantida no limite de solubilidade.

9. Como consequência do item 8 e das relações de equilíbrio dos íons Ca^{2+} e OH^- , a concentração do íon hidroxila também é mantida no nível de equilíbrio de dissolução de Ca(OH)_2 , e assim, o pH da solução é mantido a um nível constante (calculado a partir do K_{ps} do Ca(OH)_2 como igual a 12,37).

10. A fração de volume de água é considerada constante independentemente da quantidade de H_2O produzida ou consumida pelas reações químicas (PAPADAKIS; VAYENAS; FARDIS, 1989).

11. O modelo considera gás ideal para a mistura gasosa, de viscosidade dinâmica e velocidade de Darcy aproximadamente constantes (dada a baixa concentração inicial de CO_2 no gás, tal que a mudança na vazão mássica devido à carbonatação pode ser desprezada).

12. O CO_2 pode reagir na superfície da partícula ou no seu interior. Dada a característica porosa da partícula e sua elevada área superficial, assume-se que parte significativa da reação ocorra no interior da partícula. Assim, a permeabilidade e porosidade do leito (K , ε_b) são consideradas aproximadamente da mesma ordem de magnitude durante todo o processo.

O balanço molar do Ca(OH)_2 sólido é dado por (JEONG; RAMÉZANI; CHUTA, 2019; PAPADAKIS; VAYENAS; FARDIS, 1989):

$$\frac{d[\text{Ca(OH)}_{2(s)}]_{bed}}{dt} = -r_D, \quad (iv - 8)$$

Em que r_D é o termo sumidouro devido à dissolução do hidróxido sólido. A concentração inicial de hidróxido de cálcio sólido no leito é dada por:

$$[\text{Ca(OH)}_{2(aq)}]_{bed,0} = \frac{(1 - \varepsilon)}{V_{CH}}, \quad (iv - 9)$$

Em que V_{CH} é o volume molar de Ca(OH)_2 em m^3/mol e ε a porosidade do leito. Em solução aquosa de $\text{Ca(OH)}_{2(aq)}$, o OH^- se difunde de regiões com concentração mais alta para as com concentrações mais baixas. Pode ser descrito pelo coeficiente de difusão $D_{e,\text{Ca(OH)}_{2(aq)}}$, de acordo com Jeong *et al.* (2019) e Papadakis *et al.* (1989). Esta difusão geralmente ocorre na fase aquosa dos poros. De acordo com Papadakis *et al.* (1989), este termo de difusão pode ser desprezado como boa aproximação, mesmo para condições de carbonatação natural. O balanço de massa de $\text{Ca(OH)}_{2(aq)}$ dissolvido é dado por:

$$\frac{d[\text{Ca(OH)}_{2(aq)}]_b}{dt} = (-\text{Div}(-D_{e,\text{Ca(OH)}_{2(aq)}} \nabla([\text{Ca(OH)}_{2(aq)}]_b)) - r_c + r_D) \frac{1}{\varepsilon f_w}, \quad (iv - 10)$$

Em que $[\text{Ca(OH)}_{2(aq)}]_b$ é a concentração de $\text{Ca(OH)}_{2(aq)}$ no leito, f_w a fração de volume do filme aquoso nas paredes dos poros (razão de volume de filme para volume de poros) e r_c a taxa de carbonatação. Como consequência de se desprezar o termo difusivo, e como segue das relações de equilíbrio, de acordo com Jeong *et al.* (2019) e Papadakis *et al.* (1989) isto leva à igualdade entre os termos r_c e r_D , assim simplificando as equações de balanço.

O balanço molar de dióxido de carbono no leito poroso é dado por:

$$\frac{d[CO_2]_{g,b}}{dt} = \frac{1}{\varepsilon(1-f_w)} [\nabla \cdot (u[CO_2]_g) + \nabla \cdot \left(\frac{D_m}{\varepsilon} \nabla [CO_2] \right)] - r_{D_{CO_2}}, \quad (iv - 11)$$

Em que u é a velocidade de Darcy no meio poroso, $[CO_2]_{g,b}$ a concentração de CO_2 gasoso no leito, $r_{D_{CO_2}}$ a taxa de dissolução de $CO_{2(g)}$ no filme líquido, e D_m o coeficiente de difusividade do CO_2 no meio poroso.

O balanço de dióxido de carbono aquoso é dado por, considerando dispersão isotrópica no meio líquido:

$$\frac{d[CO_2]_{aq,bed}}{dt} = [-r_c + r_{D_{CO_2}} \frac{1}{\varepsilon f_w} + (-(-D_{e,CO_{2aq}} \nabla^2([CO_{2aq}]_{bed})))] , \quad (iv - 12)$$

Em que, assumindo que o termo difusivo é grande o suficiente tal que gradientes de concentração do CO_2 aquoso no filme líquido são desprezíveis, e que variações no tempo para a concentração de CO_2 no líquido são desprezíveis, pelo equilíbrio da interface gás-líquido e consideração de regime estacionário para o fluxo de gás, leva à igualdade entre r_c e $r_{D_{CO_2}}$.

A taxa de carbonatação pode ser expressa pela Eq. (9). Considerando as relações de equilíbrio expressas em Eq. (7) e a Lei de Henry expressa na Eq. (6), a Eq. (9) pode ser reescrita como:

$$r_c = \frac{d}{dt} [CaCO_3] = k[Ca^{2+}]a_2[CO_2]_{g,bed}HRT , \quad (iv - 13)$$

Em que se pode substituir a concentração de cálcio por:

$$[Ca^{2+}] \cong S_{Ca^{2+}}, \quad (iv - 14)$$

Em que $S_{Ca^{2+}}$ é o limite de solubilidade para a espécie de cálcio, dado por:

$$S_{Ca^{2+}} = \sqrt[3]{\frac{Kps_2}{4}} \quad (iv - 18)$$

Em que:

$$Kps_2 = [Ca^{2+}][OH^-]^2 \quad (iv - 19)$$

Finalmente, pode-se escrever a Eq. (15) como:

$$\begin{aligned} \frac{d[CO_2]_{g,bed}}{dt} = & \frac{1}{\varepsilon(1-f_w)} \left[\nabla \cdot (\mathbf{v}[CO_2]_g) + \nabla \cdot \left(\frac{D_m}{\varepsilon} \nabla [CO_2] \right) \right] \\ & - kS_{Ca^{2+}}[CO_2]_{g,bed}HRT \frac{\varepsilon f_w}{\varepsilon(1-f_w)}, \end{aligned} \quad (iv - 20)$$

O coeficiente de efetividade, como representação das limitações de transporte no leito, depende do módulo de Thiele, e varia com a ordem da reação investigada. Para uma reação de primeira ordem em relação ao componente gasoso, e pseudo-primeira ordem em relação ao componente sólido, o modulo de Thiele é dado por:

$$\Phi^2 = \frac{R_p^2 k_c C_{S,aq}}{D_{eff}} \quad (iv - 21)$$

Para uma reação de primeira ordem, o coeficiente de efetividade interna (considerando as resistências de transporte no interior da partícula) para uma partícula esférica é calculada como (FOGLER, 2016):

$$\eta_{i,1} = \frac{3}{\Phi_1^2} (\Phi_1 \coth \Phi_1 - 1) \quad (iv - 22)$$

É possível definir um coeficiente de efetividade global para o leito, considerando tanto as resistências interna quanto externa à transferência de massa, que se baseia na concentração no seio do gás:

$$\eta_1 = \frac{\eta_{i,1}}{1 + \frac{\eta_{i,1} k_c C_{S,aq}}{k_m a_c}} \quad (iv - 23)$$

Em que k_m é o coeficiente de transferência de massa externo.

Para os casos em que a velocidade do fluido no leito, e consequentemente o coeficiente de transferência de massa, são altos o suficiente para que que a

resistência externa à transferência de massa seja desprezada, o coeficiente de efetividade global se aproxima do interno:

$$\eta_1 \approx \eta_{i,1} \quad (iv - 24)$$

APÊNDICE 5 – MODELO SIMPLIFICADO PARA A DIFUSIVIDADE EFETIVA NA PARTÍCULA

Um modelo mais direto para a difusividade efetiva foi proposto por Wen (1968). Segundo o autor, experimentos mostram que a difusividade efetiva de gases através de pellets porosos é aproximadamente proporcional a $\varepsilon_p^{2\sim 3}$, e assim, é possível supor que D_{eff} é proporcional a ε_p^β , onde β é uma constante positiva, cujo valor depende das características da rede de poros, bem como de condições físicas como temperatura e pressão do reagente fluido. Para tanto, Wen (1968) considera que a porosidade da partícula é ditada por:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{p,0} + \gamma(1 - C_S/C_{S0}) \quad (v - 1)$$

Em que C_S é a concentração do sólido no instante t , C_{S0} a concentração inicial do sólido, e γ uma constante positiva ou negativa dependendo da massa específica do produto sólido. Assim, os autores propõem a seguinte expressão:

$$\frac{D_{eff}}{D_{eff_0}} = \left[1 + \frac{\gamma}{\varepsilon_{p,0}} (1 - C_S/C_{S0}) \right]^\beta \quad (v - 2)$$

Considerando que a conversão X representa:

$$X = (1 - C_S/C_{S0}) \quad (v - 3)$$

E que é possível relacionar a expressão acima com a expressão para a porosidade dada por BHATIA e PERLMUTTER (1981), de modo que:

$$\gamma = -(Z - 1)(1 - \varepsilon_{p,0}) \quad (v - 4)$$

Pode-se, então, escrever:

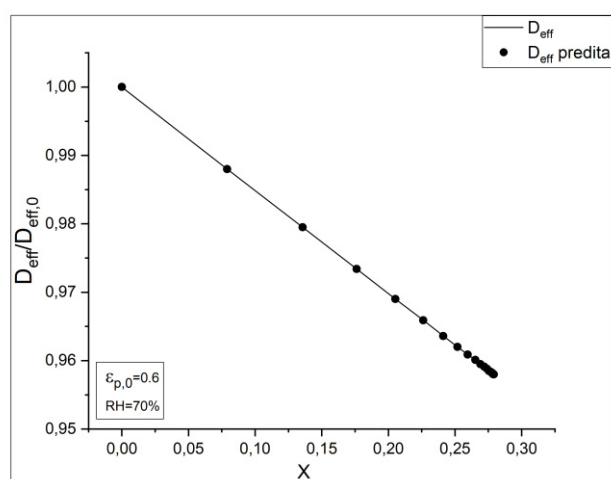
$$\mathfrak{D} = \frac{D_{eff}}{D_{eff_0}} = \left[1 - \frac{(Z + 1)(1 - \varepsilon_{p,0})}{\varepsilon_{p,0}} X \right]^\beta \quad (v - 5)$$

Que torna a solução das equações de balanço mais simples. Espera-se que o valor do coeficiente β esteja entre 2 e 3 (WEN, 1968). O valor de β foi determinado como sendo muito pouco afetado pela umidade relativa, mas como uma função da porosidade inicial pela seguinte relação linear:

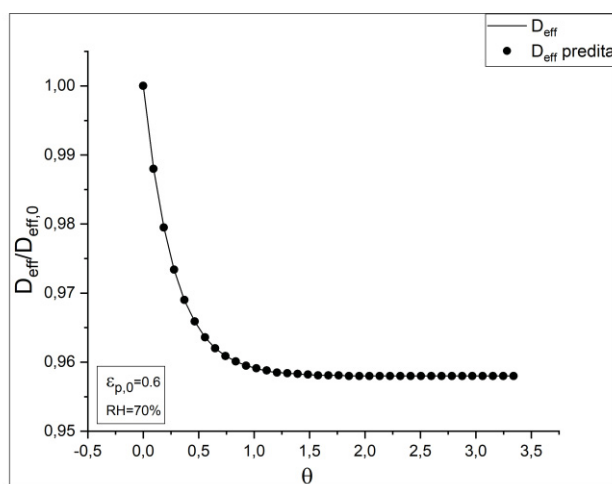
$$\beta = 2,99 - 1,015\varepsilon_{p,0} \quad (v - 6)$$

Na Figura v-1 está apresentada uma comparação entre os modelos para a evolução da difusividade efetiva adimensional $\mathfrak{D}$ com a conversão X e em relação ao tempo adimensional $\theta = k_1 t$, para as condições apresentadas, empregando o modelo de recobrimento de superfície.

FIGURA v-1 – Modelo de difusividade efetiva em relação a a) conversão X e b) tempo adimensional θ



(a)



(b)

Fonte: A autora (2022)

APÊNDICE 6 – ESTUDO DOS PADRÕES TEMPORAIS DE LIXIVIAÇÃO

aspecto do processo largamente apontado como limitante, no caso da rota aquosa, e em especial para a utilização de resíduos alcalinos como substrato, é a lixiviação das espécies alcalinas. No caso da rota aquosa pela via indireta, aplicável ao sistema semissólido, a etapa de lixiviação é conduzida previamente à reação de carbonatação. Assim, para este caso, há uma outra oportunidade de otimização via método constructal, considerando o processo todo como um ciclo: a determinação da duração das etapas de lixiviação e carbonatação para maximização da quantidade capturada média ao longo do tempo.

O problema de operação do processo foi endereçado levando em conta as duas etapas sucessivas que compõem o ciclo do processo: a lixiviação das espécies alcalinas seguida da carbonatação. Assim, buscou-se encontrar uma razão ótima (τ) entre o tempo de lixiviação (t_1) e de carbonatação (t_2) ($\tau = t_2/t_1$), que maximize a conversão média, considerando que o tempo de lixiviação constitui um grau de liberdade do processo.

A simulação do processo para obtenção dos parâmetros constructais foi feita empregando o modelo aparente para a reação, proposto por Lee (LEE, 2004) modelo para descrever a cinética aparente da reação de carbonatação de hidróxido de cálcio foi proposto Lee (2004). Este modelo empírico foi desenvolvido visando obter uma expressão que descrevesse o comportamento apresentado pela curva de variação temporal da conversão (PACHECO, 2012). A expressão obtida está descrita a seguir:

$$\frac{dX}{dt} = k \left(1 - \frac{X}{X_u} \right)^n \quad (vi - 1)$$

Em que X é a fração de conversão de Ca(OH)_2 , n um parâmetro, k a constante cinética aparente da reação (min^{-1}) para os dois regimes, e X_u a conversão final do reagente (igual a 1 quando o ajuste é feito em relação ao reagente disponível).

Integrando a equação (vi-1) para $n = 1$, obtém-se:

$$X = Xu \left[1 - \exp \left(-\frac{k}{Xu} t \right) \right] \quad (vi - 2)$$

A equação (vi-2) pode ser visualizada como decorrente do produto entre um fator probabilístico (k) relacionado à frequência das colisões moleculares, energia e orientação das moléculas; e uma função da fração residual do reagente limitante (PACHECO, 2012).

Para estimar a quantidade de espécie ativa extraída ao longo do tempo durante a etapa de lixiviação, foi considerado um modelo exponencial baseado em Jaschik et al. (2016), os quais estudaram a lixiviação de Ca de amostras de *fly ash* para diversas condições de razão líquido/sólido e pH, verificando que em todos os casos o equilíbrio de íons de Ca^{2+} foi atingido com cerca de 30 minutos. O modelo está representado na Equação (vi – 3):

$$\gamma = y_{Ca}(1 - \exp(-k_l t_1)) \quad (vi - 3)$$

Em que γ corresponde à fração (%) da quantidade lixiviada em relação à quantidade disponível da espécie no *fly ash* (y_{Ca}), k_l é a constante cinética do processo de lixiviação, calculada como sendo $1,7 \times 10^{-3}$ (s⁻¹) com base nos dados de Jaschik et al. (2016), e t_1 é o tempo da etapa de lixiviação.

O potencial teórico máximo de captura de CO_2 (mols) corresponde à quantidade de mols de CaCO_3 formados na reação, devido à relação estequiométrica 1:1, e pode ser encontrada pela seguinte equação (por metro quadrado de área do leito de cinzas):

$$n = X\gamma ds \frac{\rho_s}{M} \quad (vi - 4)$$

Em que n corresponde à quantidade de mols de CO_2 capturados por m² do leito de cinzas (mol/m²); X à conversão de espécies alcalinas, calculado conforme a Equação (vi - 2); γ é a quantidade de Ca^{2+} lixiviada no meio, variável com o tempo de lixiviação (t_1) conforme a Eq. (vi - 2); ds é a espessura do leito de substrato; ρ_s é a massa específica do substrato, e M à massa molar da espécie capturante.

A quantidade capturada média pode ser expressa:

$$\bar{n} = \frac{n}{(t_1 + t_2)} \text{ ou } \frac{n}{t_1(1 + \tau)} \quad (vi - 5)$$

Substituindo as expressões (vi - 2) e (vi - 2) em (vi - 5), pode-se escrever $\bar{n}$ em função de t_1 :

$$\bar{n} = \frac{(1 - \exp(-\tau t_1)) \cdot (1 - \exp(-t_1))}{t_1(1 + \tau)} ds \frac{\rho_s}{M_{Ca}} \quad (vi - 5)$$

Percebe-se que, para a situação apresentada, há uma relação de compromisso entre os parâmetros $\bar{n}$ e t_1 : por um lado, o tempo de lixiviação pode ser considerado um tempo “morto” para o processo, ocasionando diminuição na quantidade média de captura no sentido de que a reação de carbonatação ocorre apenas na segunda etapa do processo (intervalo de tempo t_1); por outro lado, porém, quanto maior o tempo t_1 de lixiviação, maior a quantidade de reagente extraído, e portanto, maior a capacidade de captura de CO_2 . Assim, é necessário responder à questão: há um intervalo de lixiviação t_1 que maximiza a produção média de carbonatos ao longo de todo o processo? O próximo parâmetro que merece análise é τ : dado t_1 ótimo, há um valor para a relação τ entre os tempos das duas etapas, que maximiza $\bar{n}$?

O problema foi resolvido numericamente no *software* MATLAB R2015a, e as condições de simulação empregadas estão apresentadas na Tabela vi-1.

Tabela vi-1 – parâmetros e condição da simulação

Parâmetro	Valor
Tempo máximo de simulação	60 min
y	0,2
X_u	1
k (constante cinética de carbonatação)	$1,7 \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}^a$
k_l (constante cinética de lixiviação)	$1,7 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}^b$
U	0,1 (m/s)
D	$10^{-5} \text{ (m}^2\text{/s)}^c$
D_s	$10^{-10} \text{ (m}^2\text{/s)}^c$

^aPACHECO et al. (2013); ^bJASCHIK et al. (2016);

^cRIVERA-ALVAREZ; BEJAN (2006).

O tempo máximo de simulação adotado foi apontado por Pacheco et al. (2013) como a duração do regime controlado pela cinética para a reação de

carbonatação. Os coeficientes de difusividade usados correspondem às ordens representativas de magnitude apontadas por Rivera-Alvarez e Bejan (2006).

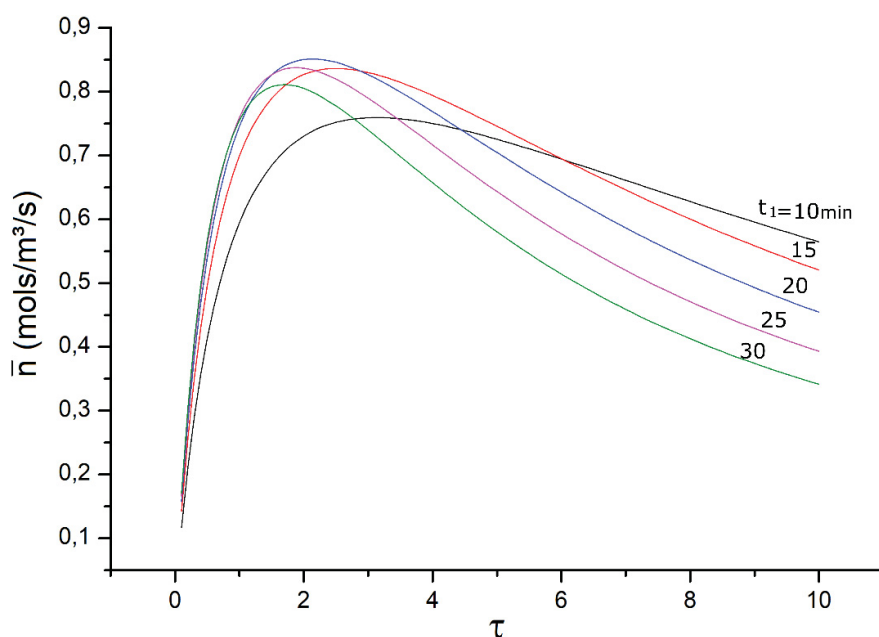
Os resultados apresentados nas Figuras vi-1e vi-2 se referem à quantidade média ($\bar{n}$) de CO₂ capturada (mols) por segundo, por unidade de volume (m³) de substrato.

Os resultados indicam que existe uma solução para o compromisso entre o tempo de lixiviação e a quantidade de CO₂ capturada, por vez que a tendência para variação de $\bar{n}$ como função de t_1 não é monotônica para um valor fixo (e ótimo) de τ .

Embora a extração de componentes álcali continue até um período de 30 minutos (JASCHIK et al., 2016), o valor mais alto de $\bar{n}$ é obtido ao se limitar a duração da etapa de lixiviação a 20 minutos; provavelmente, devido à redução da taxa de lixiviação que ocorre quando se aproxima o período de estabilização de 30 min.

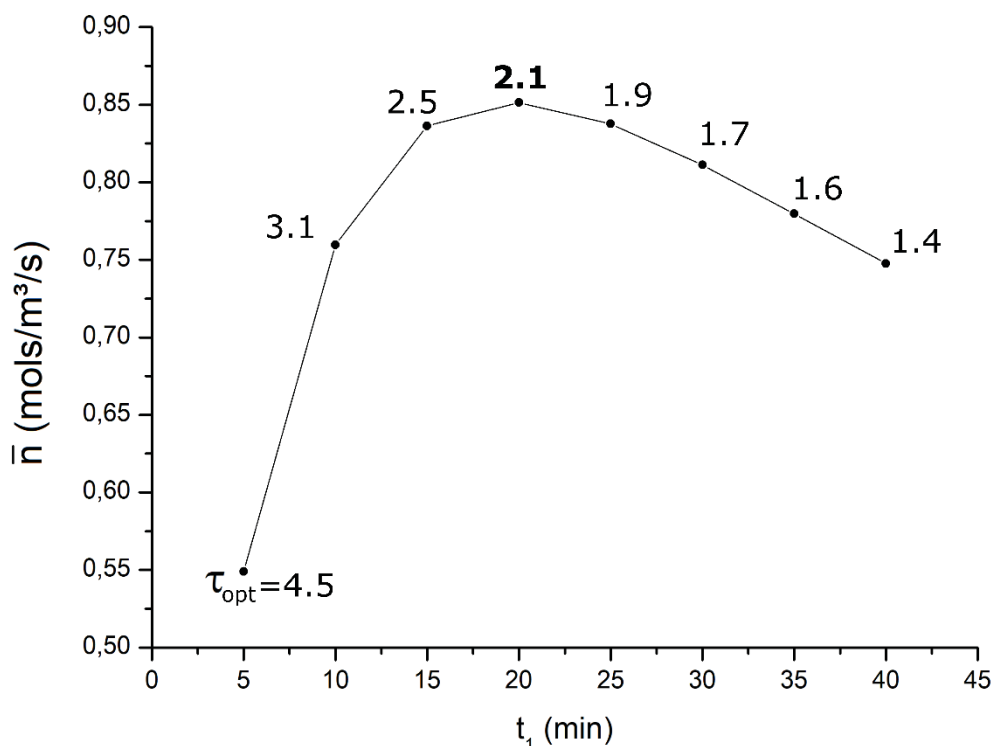
Também é interessante notar que não parece ser mais vantajoso escolher um intervalo de tempo inferior com a intenção de se reduzir o período não-carbonatação no processo, visto que para $t_1 = 10$ min, a quantidade média carbonatada foi inferior a obtida para 20 min.

FIGURA vi-1 – maximização da quantidade de CO₂ capturada média variando $\bar{n}$ como função de τ para valores de t_1



FONTE: (GASPAROVIC et al., 2019)

FIGURA vi-2- maximização da quantidade de CO_2 capturada média $\bar{n}$ para t_1 e o correspondente valor τ_{opt}



FONTE: (GASPAROVIC et al., 2019)

A Figura vi-2 também mostra que para cada valor de t_1 , há um valor ótimo de τ associado, que maximiza $\bar{n}$. Para $t_1 = 20$ min, este valor é igual a 2,1, significando que o tempo de carbonatação deve ser aproximadamente duas vezes o tempo de lixiviação. Para a faixa de valores estudada, assim, as durações ótimas de cada etapa estão apresentadas na Tabela vi-2:

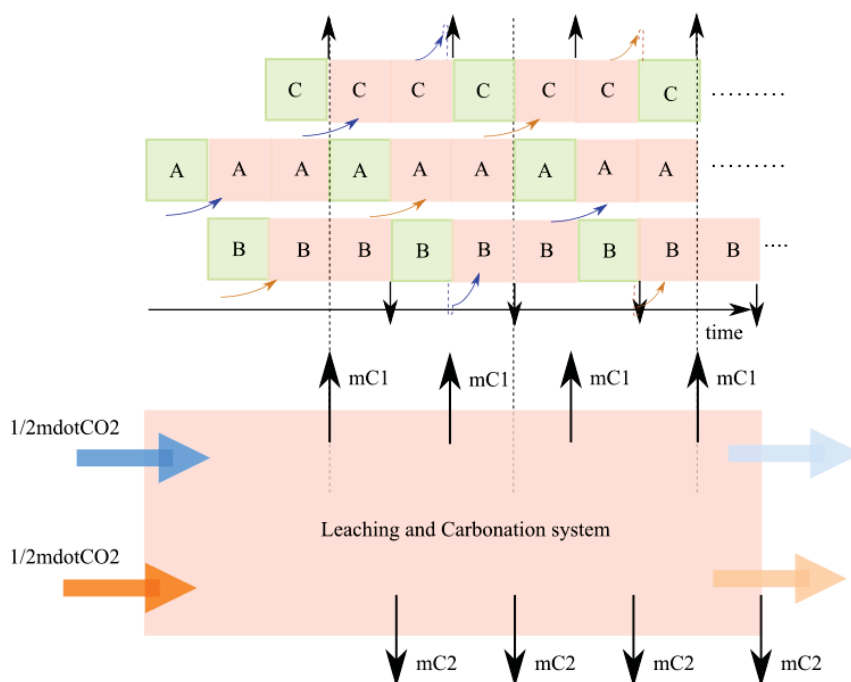
Tabela vi-2 – Resultados da análise Construtal para os Tempos de operação

Parâmetro	Tempo (min)
Tempo de lixiviação (t_1)	20
Tempo de carbonatação (t_2)	42
Tempo total de processo ($t_1 + t_2$)	62

Dado que a simulação permite calcular a quantidade de CO_2 capturada (mols) por unidade de volume (m^3) de leito de substrato, é possível estimar os requerimentos espaciais de leito de substrato para capturar uma certa quantidade de CO_2 , e os resultados indicam que tal como concebido até o momento, o

equipamento apresenta elevados requerimentos de espaço. A partir destes padrões temporais ótimos obtidos, é possível estabelecer um fluxo de operação do sistema de lixiviação x carbonatação como um todo, conforme ilustrado na Figura vi-3.

FIGURA vi-3 – Fluxo de operação ótimo do sistema lixiviação x carbonatação



Fonte: A autora (2022)

A Figura vi-3 traz a representação de um fluxo de operação otimizado para o sistema, considerando a ocorrência simultânea em paralelo de operações de carbonatação e lixiviação conforme os padrões temporais otimizados identificados na análise: 20 minutos para lixiviação, e 40 minutos para carbonatação.

A parte inferior da Figura vi-3 traz uma visão global do sistema, que recebe uma vazão de gases de exaustão contendo CO₂ a qual é dividida em duas correntes de igual vazão: uma representada pela seta azul, e outra pela seta alaranjada. Elas são direcionadas a unidades de carbonatação e deixam o sistema com concentração menor de CO₂ do que tinham na entrada. As setas pretas representam a massa de substrato reagente carbonatado que deixa o sistema a intervalos regulares para cada corrente de gás (mC1 ou mC2).

Na parte superior da Figura, o sistema está detalhado. As caixas com letras 'A', 'B' e 'C' representam três linhas de unidades de operação ocorrendo em

paralelo. As caixas verdes são unidades de lixiviação, e as laranjadas, unidades de carbonatação. Cada caixa representa uma duração de processo de 20 minutos. As setas azuis e laranjas representam vazão de gases de exaustão das duas correntes.

Assim, inicia-se a operação do sistema com a operação de uma unidade de lixiviação durante 20 minutos na linha de operação A. Concluída a extração dos materiais alcalinos no substrato, uma corrente gasosa igual à metade da total é direcionada a essa unidade, para realização da etapa de carbonatação durante 40 minutos. Enquanto isso, outras unidades realizam a etapa de lixiviação: nos primeiros 20 minutos, ela ocorre na linha B (que então recebe a segunda metade da vazão de gases para iniciar ciclo de carbonatação por 40 minutos). Nos outros 20 minutos, a lixiviação é realizada na linha de operação C, que então recebe a corrente gasosa que anteriormente alimentava a linha A. O processo se repete.

Desse modo, o processo como um todo é conduzido com os padrões temporais otimizados continuamente, sem necessidade de interrupções e tempos mortos. Apesar do caráter sequencial das operações, tanto operações de lixiviação quanto de carbonatação estão sendo realizadas durante toda a duração do processo.

Ressalta-se que a análise aqui apresentada foi feita a partir de dados da literatura obtidos de estudos diferentes para a cinética de lixiviação e carbonatação, e é apenas ilustrativa do método a ser empregado para análise do ciclo do processo, uma vez que se disponha de dados experimentais referentes a um resíduo ou material em particular.

APÊNDICE 7 – DADOS COMPLEMENTARES DE DIMENSIONAMENTO

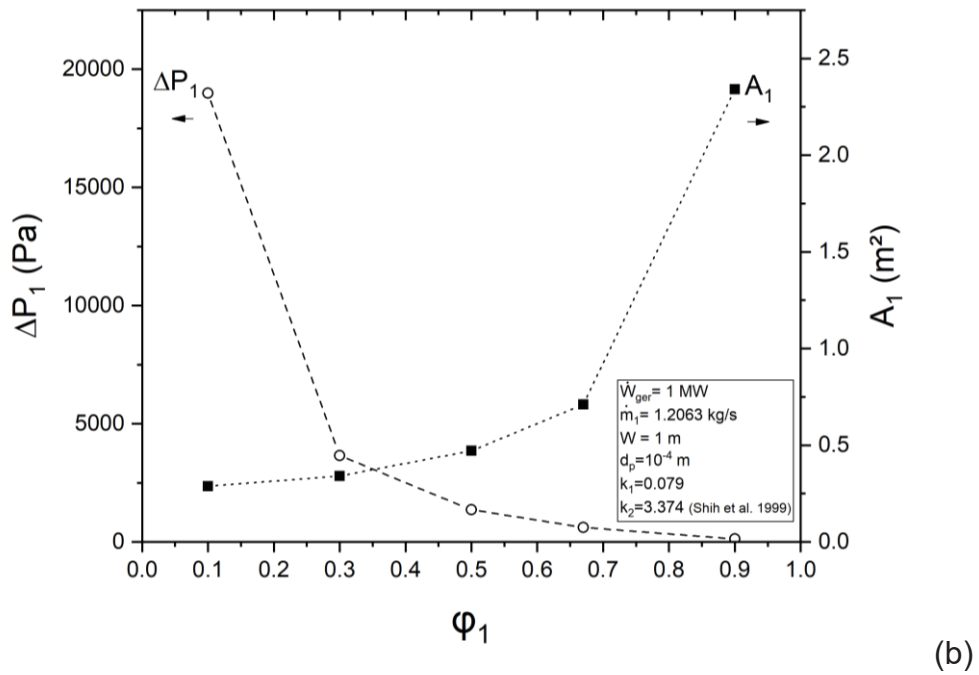
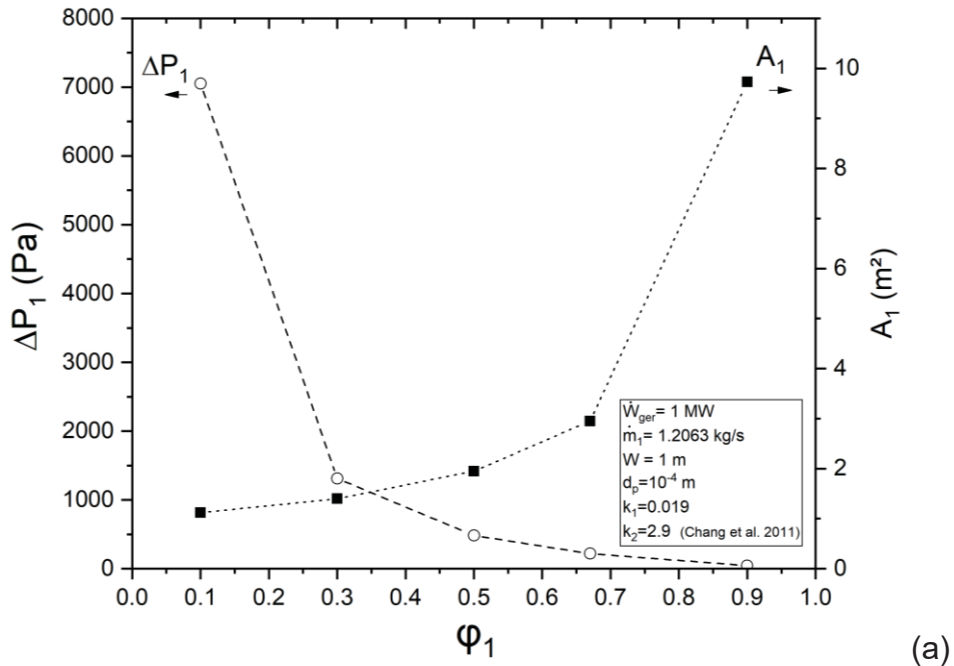
O método de dimensionamento proposto foi empregado para dimensionar sistemas de captura que recebem gases de combustão de equipamento gerador escalas de potência igual a 1MW, para diferentes valores de porosidade aparente. As dimensões obtidas para as escalas geométricas, bem como parâmetros de escoamento e transporte do leito para a cinética B (Shih *et al.*, 1999), estão apresentadas na Tabela vii-1.

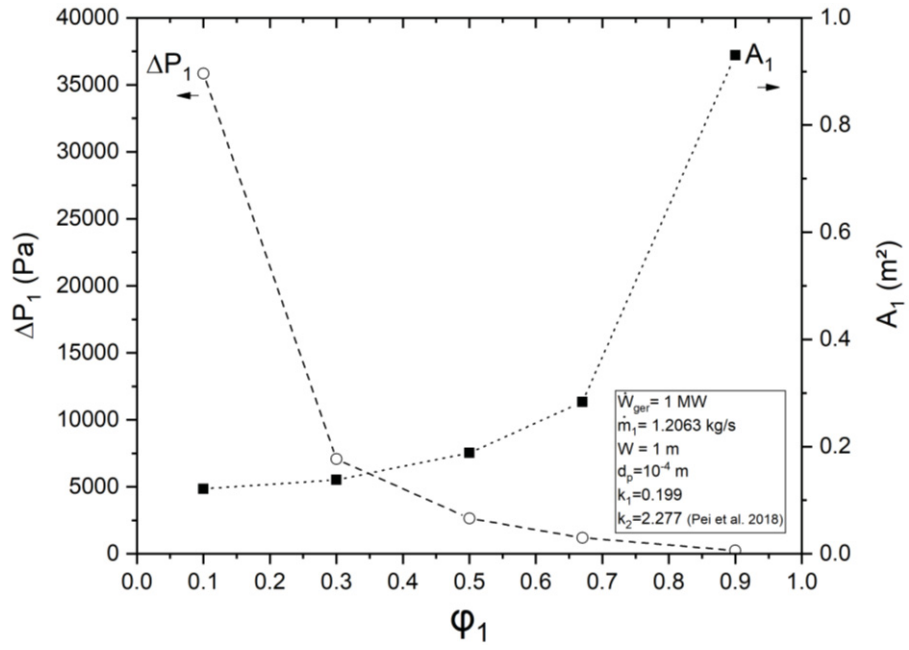
Tabela vii-1 – Dimensões e parâmetros do reator dimensionado para gerador de 1 MW, eficiência inicial de 99% e diversos valores de porosidade aparente e cinética B

Parâmetro	1MW, $\eta = 0,3$				
	$\varphi_1 = 0,1$	$\varphi_1 = 0,3$	$\varphi_1 = 0,5$	$\varphi_1 = 0,67$	$\varphi_1 = 0,90$
ϵ_{alvo} (nominal)	0,99				
$\dot{m}_g$	1,2063 kg/s				
C_{in}	3,6338 mol/m ³	3,3492 mol/m ³	3,3037 mol/m ³	3,2906 mol/m ³	3,2824 mol/m ³
V_s	0,259 m ³	0,239 m ³	0,236 m ³	0,235 m ³	0,234 m ³
V_1	0,288m ³	0,341 m ³	0,471 m ³	0,711 m ³	2,341 m ³
W	1 m	1 m	1 m	1 m	1 m
A_1	0,288 m ²	0,341 m ²	0,471 m ²	0,711 m ²	2,341 m ²
$n_{1,opt}$	5	7	9	10	10
d_s	0,05 m	0,022	0,012	0,0086 m	0,004 m
$H_0/L_{0,opt}$	0,057	0,02	0,012	0,0093	0,007
$L_{0,opt}$	0,99	1,54	2,04	2,74 m	5,76 m
d_0	0,005 m	0,0091 m	0,012 m	0,017 m	0,036 m
d_1	0,01 m	0,015 m	0,020 m	0,027 m	0,056 m
L_1	0,286	0,219	0,228	0,257 m	0,402 m
Re_p	1,32	0,611	0,35	0,241	0,11
Re_{L1}	65805	65626	65465	65239	64281
Re_{L0}	26316	18724	14514	11806	12765
Pe_p	3,91	1,805	1,063	0,713	0,339
Pe	520	220,84	128,26	91,14	20,58
Bi_m	1,384	1,338	1,313	1,295	1,203
θ/τ	$2,39 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$	$2,17 \times 10^{-4}$	$2,17 \times 10^{-4}$	$2,16 \times 10^{-4}$
$\Phi_{f,max}$	0,68	0,705	0,710	0,711	0,712
Φ_c	1,866	1,853	1,844	1,84	1,81

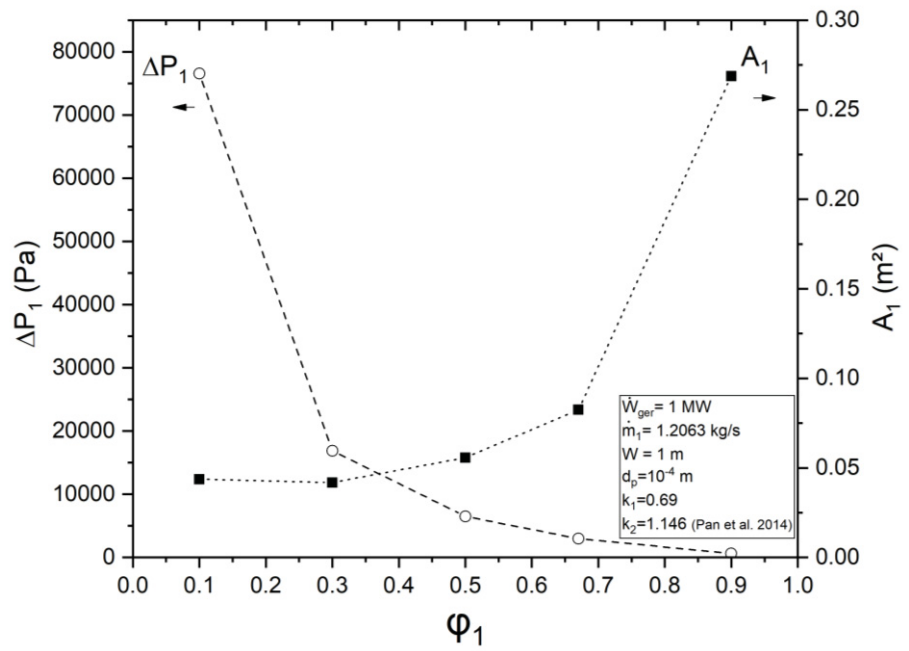
Também são apresentados na Figura vii-1 resultados de dimensionamento e de queda de pressão para o mesmo equipamento gerador considerando a faixa cinética explorada, visando demonstrar o compromisso entre requerimentos espaciais e energéticos.

FIGURA vii-1 – Dimensionamento e queda de pressão dos sistemas de captura para diferentes cinéticas: a) Chang et al. (2011); b) Shih et al. (1999); c) Pei et al. (2018) e d) Pan et al. 2014





(c)



(d)

Fonte: A autora (2022)

ANEXO 1 – SOLUÇÃO ANALÍTICA DA EQUAÇÃO DIFERENCIAL PARCIAL DE ADVECÇÃO-DIFUSÃO COM REAÇÃO DE ORDEM ZERO UNIDIMENSIONAL

Neste Anexo, é apresentada a solução analítica da Equação Diferencial Parcial de advecção-difusão com termo reativo de ordem zero, usada para descrever a conservação de massa da espécie no leito poroso. A solução está apresentada em Van Genuchten e Alves (1982).

Para a equação genérica:

$$R \frac{\partial C}{\partial T} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + \gamma \quad (I - 1)$$

Em que C representa a concentração da espécie, T o tempo, D o coeficiente de difusividade, x a coordenada espacial, v a velocidade de advecção, e γ o termo de geração ou consumo de ordem zero. Sujeita às seguintes condições iniciais e de contorno:

$$C(x, 0) = C_i \quad (I - 2)$$

$$\left(-D \frac{\partial C}{\partial x} + vC \right) \Big|_{x=0} = C_0 \quad (I - 3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(L, t) = 0 \quad (I - 4)$$

Em que C_i é a concentração inicial, C_0 é a concentração no ponto de entrada, L é o comprimento da dimensão espacial. A solução analítica é dada por:

$$C(x, t) = C_i + (C_0 - C_i)A(x, t) + B(x, t) \quad (I - 5)$$

Em que

$$A(x, t) = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} E(\beta_m, x) \exp \left[\frac{vx}{2D} - \frac{v^2 t}{4DR} - \frac{\beta_m^2 Dt}{L^2 R} \right] \quad (I - 6)$$

$$B(x, t) = B_1(x) - B_2(x, t) \quad (I - 7)$$

$$B_1(x) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{E(\beta_m, x) \frac{\gamma L^2}{D} \exp\left(\frac{vx}{2D}\right)}{\left[\beta_m^2 + \left(\frac{vL}{2D}\right)^2\right]} \quad (I - 8)$$

$$B_2(x) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{E(\beta_m, x) \frac{\gamma L^2}{D} \exp\left(\frac{vx}{2D} - \frac{v^2 t}{4DR} - \frac{\beta_m^2 D t}{L^2 R}\right)}{\left[\beta_m^2 + \left(\frac{vL}{2D}\right)^2\right]} \quad (I - 9)$$

E:

$$E(\beta_m, x) = \frac{\frac{2vL}{D} \beta_m \left[\beta_m \cos\left(\frac{\beta_m x}{L}\right) + \frac{vL}{2D} \sin\left(\frac{\beta_m x}{L}\right) \right]}{\left[\beta_m^2 + \left(\frac{vL}{2D}\right)^2 + \frac{vL}{D}\right] \left[\beta_m^2 + \left(\frac{vL}{2D}\right)^2\right]} \quad (I - 10)$$

Os autovalores β_m são as raízes positivas de:

$$\beta_m \cot(\beta_m) - \frac{\beta_m^2 D}{vL} + \frac{vL}{4D} = 0 \quad (I - 11)$$

O termo $B_1(x)$ converge muito mais lentamente do que os outros termos na solução da série. Ele pode, porém, ser expressado em forma alternativa que é muito mais fácil de calcular:

$$B_1(x) = \frac{\gamma x}{v} + \frac{\gamma D}{v^2} \left\{ 1 - \exp\left[\frac{v(x-L)}{D}\right] \right\} \quad (I - 12)$$

Ressalta-se que caso C_i e C_0 sejam iguais, o termo que multiplica $A(x, t)$ é zero. Uma solução aproximada, também fornecida por Van Genuchten e Alves (1982), foi empregada neste trabalho, e está apresentada a seguir:

$$\begin{aligned}
B(x, t) = & \frac{\gamma}{R} \left\{ t + \frac{1}{2v} \left(Rx - vt + \frac{DR}{v} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx - vt}{2(DRt)^{\frac{1}{2}}} \right] \right. \\
& - \left(\frac{t}{4\pi DR} \right)^{\frac{1}{2}} \left(Rx + vt + \frac{2DR}{v} \right) \exp \left[-\frac{(Rx) - vt^2}{4DRt} \right] \\
& + \left[\frac{t}{2} - \frac{DR}{2v^2} + \frac{(Rx - vt)^2}{4DRt} \right] \exp \left(\frac{vx}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx + vt}{2(DRt)^{\frac{1}{2}}} \right] \\
& - \frac{DR}{2v^2} \exp \left[\frac{v(x - L)}{D} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{R(2L - x) - vt}{2(DRt)^{\frac{1}{2}}} \right] \\
& + \frac{DR}{2v^2} \left[1 - \frac{v(2L - x)}{2D} + \frac{v^2}{2D^2} \left(2L - x + \frac{vt}{R} \right) \left(2L - x + \frac{3vt}{R} \right) \right. \\
& + \left. \frac{v^3}{6D^3} \left(2L - x + \frac{vt}{R} \right)^3 \right] \exp \left(\frac{vL}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{R(2L - x) + vt}{2(DRt)^{\frac{1}{2}}} \right] \\
& - \frac{R}{v} \left[-1 + \frac{v}{2D} \left(2L - x + \frac{7vt}{3R} \right) + \frac{v^2}{6D^2} \left(2L - x + \frac{vt}{R} \right)^2 \right] \left(\frac{Dt}{\pi R} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{vL}{D} \right. \\
& \left. - \frac{R}{4Dt} \left(2L - x + \frac{vt}{R} \right)^2 \right] \left. \right\} (I - 13)
\end{aligned}$$