

## Otimização energética do processo *calcium looping* em atmosfera de queima de gás natural

<sup>1</sup>Caio Leandro de Moraes, caio.leandro-moraes@unesp.br

<sup>1</sup>Rubens Coutinho Toledo, rubens.c.toledo@unesp.br

<sup>1</sup>Ivonete Ávila, ivonete.avila@unesp.br

<sup>1</sup>Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333 - Pedregulho, Guaratinguetá - SP, 12516-410

**Resumo.** Para mitigar a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, foram criadas as tecnologias Carbon Capture and Storage (CCS), sendo o Calcium Looping (CaL) uma opção promissora. O gás natural no Brasil é fonte importante de geração de energia térmica, produzindo uma atmosfera de queima de 4,2% de CO<sub>2</sub> em média. Amostras de calcário dolomítico brasileiro foram caracterizadas termicamente. Foi utilizada análise termogravimétrica (TGA) para investigação da influência da concentração de CO<sub>2</sub> na reação de carbonatação e calcinação. Um modelo de otimização do ciclo de captura de carbono, razão de massa pela energia gasta, é proposto utilizando planejamento experimental com o método rotacional. Resultados indicam dominância da temperatura em relação ao tempo no processo. A condição de maior temperatura, 580 °C, e tempo de carbonatação de 7,5 min retornaram o melhor resultado de captura, entretanto condições medianas apresentam resultados satisfatórios.

**Palavras chave:** Captura de CO<sub>2</sub>; Gás natural; Otimização energética.

**Abstract.** To mitigate the emission of gases responsible for the greenhouse effect, technologies such as Carbon Capture and Storage (CCS) have been developed, with Calcium Looping (CaL) being a promising option. Natural gas in Brazil is an important source of thermal energy generation, resulting in an average CO<sub>2</sub> combustion atmosphere of 4.2%. Samples of Brazilian dolomitic limestone were thermally characterized. Thermogravimetric analysis (TGA) was used to investigate the influence of CO<sub>2</sub> concentration on the carbonation and calcination reactions. An optimization model of the carbon capture cycle, mass-to-energy ratio, is proposed through experimental design using the rotational method. Results indicate temperature dominance over time in the process. The condition of higher temperature, 580 °C, and carbonation time of 7.5 min yielded the best capture result; however, intermediate conditions show satisfactory results.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> capture; Natural gas; Energetic optimization.

### 1. INTRODUÇÃO

Um dos principais componentes dos gases de efeito estufa que favorecem o aquecimento global, atualmente, é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (Waskow e Gerholdt, 2021). Com um grande impacto no ecossistema mundial, a civilização corre na direção de tentar diminuir a concentração desse gás na atmosfera.

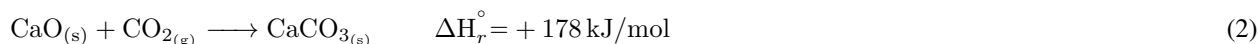
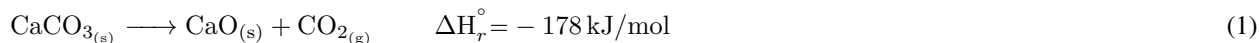
As tecnologias de *Carbon Capture and Storage* (CCS) tem mostrado boa implementação na indústria (Andriotti, 2021). Para essa nova demanda da sociedade, a tecnologia de *Calcium Looping* (CaL), que se trata de uma reação gás-sólido reversível com o uso de reatores de leito fluidizado para os processos de carbonatação e calcinação, é uma das opções viáveis para a captura de carbono. Na tecnologia CaL, a matéria prima usada como sorvente de CO<sub>2</sub> é o calcário natural, disponível e de baixo custo, o que torna o processo viável e com boas perspectivas de aumento de escala. No entanto, a queda de eficiência de captura com o número de ciclos de calcinação/carbonatação é alta, sendo este um dos desafios para a implementação da tecnologia em escala industrial (Andriotti, 2021).

Atualmente no Brasil, o gás natural tem como principal destino a geração de energia térmica, aplicado em diversos segmentos de produção e geração de eletricidade por termoelétricas, além de possuir fácil dissipação (BNDS, 2021). Como uma importante produção brasileira, o consumo de gás natural é 42 milhões de m<sup>3</sup>/dia (BNDS, 2021), e a queima de gás produz emissões de 4,6% de CO<sub>2</sub> (Yi Yuan e Zhao, 2018). A importância do gás natural na matriz energética brasileira é expressiva, gerando um potencial para ser explorado na redução de emissões de carbono na atmosfera. Entretanto, apesar da queima do gás natural gerar baixa concentração de CO<sub>2</sub> comparado a outros combustíveis, é essencial um processo de otimização energética do processo.

Além disso, o objetivo deste trabalho é direcionado para amostras do calcário dolomítico brasileiro que foram caracterizadas em diferentes faixas granulométricas e submetidas à atmosferas simuladas de queima de gás natural para verificar a viabilidade da reação. Após verificação dos efeitos da atmosfera investigada, um método de planejamento de experimentos foi aplicado na reação de carbonatação com o intuito de otimizar o processo de captura.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo CaL se caracteriza pela reação reversível de carbonatação/calцинаção (Yi Yuan e Zhao, 2018). A reação de calcinação é endotérmica, enquanto a de carbonatação é exotérmica, conforme, respectivamente, a Eq.(1) e (2).



A inserção de  $\text{CO}_2$  em reatores de leitos em reatores de leitos de CaL com uma amostra de CaO é possível obter o grau esperado de carbonatação, no qual tem-se o valor máximo da reação com o carbono da atmosfera (2). Dessa forma, o aumento da massa se deve à absorção do  $\text{CO}_2$ , formando o  $\text{CaCO}_3$  conforme Eq.(2).

Existem diferentes tipos de calcários, dentre eles estão o dolomítico, calcítico e o magnesiano. Os calcários dolomíticos são caracterizados por sua maior concentração de óxido de magnésio MgO (>12%) se comparado com os demais, sendo brancos e pulverulentos (Souza e Braganca, 2013). Normalmente, são utilizados no tratamento de solos agrícolas deficientes em magnésio. Os calcíticos, além de terem uma concentração menor de MgO (0 a 5%) (Blamey *et al.*, 2010), também são amplamente utilizados no Brasil em correções de pH do solo por sua alta riqueza em carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Os calcários magnesianos são caracterizados por terem uma concentração média de óxido de magnésio (5 a 12%) (Souza e Braganca, 2013), obtido de rochas cujo principal mineral é a magnesita, sendo predominantemente utilizado para manter o equilíbrio entre cálcio e magnésio no solo em que é aplicado (Hashemi *et al.*, 2022). Esse três tipos de calcários podem ser obtidos a partir de exploração a céu aberto e moagem de rochas calcárias e compartilham das características de textura e cor, sendo o magnesiano o mais comum a ser utilizado no país por seu equilíbrio químico (Demattêo, 1983).

As *Thermogravimetric Analysis* (TGA) é uma técnica analítica utilizada para estudar as mudanças de massa de uma substância à medida que ela é submetida a um aumento controlado de temperatura. No Processo de CaL, a TGA é utilizada para quantificar em formato de curvas termogravimétricas (TG) os ganhos e perdas de massa na amostra, nos processos, respectivamente, de carbonatação e calcinação. Além disso, é também possível estudar a cinética dessas reações, sendo uma importante ferramenta no processo de otimização do CaL.

O modelo de planejamento experimental rotacional, ou metodologia do planejamento composto central rotacional (DCCR), é usado para explorar diferentes combinações de variáveis independentes de maneira eficiente e sistemática, com o objetivo de identificar influências e otimizar a resposta do sistema. Este método evidencia uma sequência de experimentos para serem realizados, com a maior diversidade possível de pontos de amostragem em um espaço experimental, sendo cada experimento selecionado por uma determinada regra específica (Benício de Barros Neto, 2001). A técnica superfície de resposta (MSR), cria um modelo matemático que descreve a relação entre as variáveis independentes e a resposta do sistema. Isso permite explorar o espaço de projeto e identificar as condições ideais para obter a melhor resposta, ou mais otimizada. A superfície de resposta é geralmente representada graficamente como uma superfície tridimensional, onde as duas primeiras dimensões representam as variáveis independentes e a terceira dimensão representa a resposta (de FREITAS *et al.*, 2021).

## 3. Metodologia

### 3.1 Matéria prima e preparação

O calcário dolomítico utilizado neste estudo provem da região de Piracicaba-SP, extraído de rochas calcárias sedimentares moídas com uma composição de 25% CaO e 17% de MgO. Na preparação da amostra foi utilizado o quarteamento por pilha cônica a partir da amostra recebida a fim de obter uma amostra representativa. Para a realização dos estudos de CaL foi utilizada a granulometria média de 230  $\mu\text{m}$ , obtida entre duas peneiras consecutivas (250  $\mu\text{m}$  e 210  $\mu\text{m}$ ). Para o processo de otimização foi utilizada uma granulometria aberta entre 840  $\mu\text{m}$  e 210  $\mu\text{m}$ , obtendo-se uma granulometria média de 442  $\mu\text{m}$  pelo método de Sauter. Observa-se que essa granulometria média aberta foi obtida a partir de 7 replicatas.

### 3.2 Estudo do Calcium Looping

O estudo do CaL envolve os processos de calcinação e carbonatação. Para a calcinação fez-se os ensaios em separados. Para carbonatação, foi necessário efetuar a calcinação para posteriormente fazer a carbonatação. Todos os ensaios de CaL foram realizados em um sistema simultâneo da TA Instruments - SDT TGA-DSC Q600, em cadinho de alumina por possuir resistência às altas temperaturas e serem inertes. Foram avaliados os resultados de análise termogravimétrica (TGA). Nos

ensaios TGA, utilizou-se massa ( $5 \pm 0,5$ ) mg, aquecendo a amostra desde à temperatura ambiente, com aquisição a partir de  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , até  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , com uma razão de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e gás de arraste na vazão  $100\text{ mL}/\text{min}$  em atmosfera de ar sintético. A temperatura da calcinação completa da amostra de calcário foi determinada com um único ensaio. Essa massa foi escolhida de forma a obter uma monocamada.

Para avaliar o comportamento da calcinação em diferentes atmosferas de  $\text{CO}_2$ , foram realizados testes em triplicatas. As amostras foram avaliadas em atmosfera de  $\text{CO}_2$  nas concentrações de 5%, 10%, 20% e 30% e balanço de ar sintético. Na sequência à calcinação, procede-se o processo de carbonatação. Foram realizados ensaios iniciais em atmosfera de baixas concentrações de  $\text{CO}_2$ , com o objetivo de verificar a viabilidade e os efeitos da atmosfera na reação de carbonatação. Para a etapa de carbonatação, aplicou-se calcinação até  $780\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de ar sintético e demais condições foram conforme descritas na calcinação. Após a calcinação, fez-se o resfriamento até a temperatura de  $530\text{ }^\circ\text{C}$ . Após esta etapa, a atmosfera foi modificada para variações de 5%, 10% e 20% de  $\text{CO}_2$  e balanço com ar sintético (vazão de  $100\text{ mL}/\text{min}$ ), aplicando-se uma isoterma de 5 min.

Os ensaios aplicados para a etapa de otimização foram executados em atmosfera simulada de combustão de gás natural. Para determinar a concentração de  $\text{CO}_2$  pela exaustão da queima do gás natural, foi feita uma busca na literatura por dados experimentais (Dutta *et al.*, 2017; Campanari *et al.*, 2013; Díaz-Herrera *et al.*, 2020) que retornou uma média de 4,2%vol.  $\text{CO}_2$  para os gases de exaustão provenientes da queima de gás natural. Como o controlador de vazão utilizado não tem resolução para alcançar a fração média obtida, optou-se por usar um valor inteiro de 4%vol. para os ensaios.

Utilizou-se uma quantidade de massa de calcário de 10 mg, sendo esta a massa limite para que todo o calcário se acomode em uma única camada no fundo do cadinho utilizado. A temperatura de calcinação adotada foi de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo variada a temperatura de carbonatação a cada ensaio de acordo com o planejamento experimental, aplicando-se uma atmosfera simulada de combustão de gás natural (4% de  $\text{CO}_2$ ).

### 3.3 Otimização de experimento

A otimização refere-se a otimização da etapa de carbonatação. A captura de  $\text{CO}_2$  pela reação de carbonatação cresce com o maior tempo de residência até uma temperatura limite (quando concorre a calcinação). Portanto, é necessário criar uma resposta que não siga o padrão de crescimento contínuo para com as variáveis definidas. Foi escolhida a razão entre percentual de massa obtida e energia gasta na reação para esta metodologia uma vez que o processo de CaL também visa o uso eficiente da energia.

A energia total gasta no processo de cada experimento foi calculada por meio da integração do sinal da energia instantânea gasta pelo reator no início do experimento na temperatura ambiente até o fim da carbonatação, dado em Joules. Criou-se uma variável de resposta  $y$ , que relaciona a razão entre energia gasta no processo em Joules e o percentual de massas capturada, eq. 3.

$$y = \frac{\% \text{ massa}}{\text{energia gasta}} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{kJ}} \right] \quad (3)$$

A matriz foi montada de forma que os experimentos ocorram na região da curva de carbonatação após a etapa de crescimento rápido da reação, pois neste ponto está sendo finalizada a reação. Assim, é evidenciado de forma mais eficiente a otimização do processo de forma comparativa.

Foi utilizado a metodologia do planejamento composto central rotacional (DCCR), com as variáveis tempo e temperatura codificada como  $x_1$  e  $x_2$ , respectivamente, como mostra a Eq(4). A matriz experimental foi escolhida na região de saturação da reação de carbonatação com base em ensaios preliminares para observar o comportamento da amostra. Esta região é definida pela troca do mecanismo principal de reação, no qual toda a superfície disponível reagiu com  $\text{CO}_2$  formando  $\text{CaCO}_3$ , e a reação continua na forma de difusão do  $\text{CO}_2$  para o núcleo da amostra que ainda é composto de CaO (Manovic *et al.*, 2008). Os ensaios primários delimitam a região ao entorno do ponto, enquanto os de segunda ordem visam extrapolar o espaço no contorno da matriz principal para que um modelo de duas dimensões seja ajustado com maior precisão. Os dados da matriz principal, de tempo, variam de -2 a 2, e os da matriz secundária, representando temperatura, de -1,4 a 1,4, de acordo com o planejamento experimental e a devida codificação, A Tab.(1) ilustra essa codificação.

Após a realização dos ensaios, um modelo quadrático genérico é ajustado em função dos dados, Eq. (4)

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (4)$$

Para encontrar as constantes de ajuste do modelo é escrita a matriz de níveis, Eq.(5). Sendo  $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}$  as constantes ajustadas de forma experimental com os dados.

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{21} & x_{11}^2 & x_{21}^2 & x_{11} \times x_{21} \\ x_{12} & x_{22} & x_{12}^2 & x_{22}^2 & x_{12} \times x_{22} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{1n} & x_{2n} & x_{1n}^2 & x_{2n}^2 & x_{1n} \times x_{2n} \end{bmatrix} \quad (5)$$

sendo  $\mathbf{X}$  a matriz que carrega os valores das variáveis tempo e temperatura, ou seja, a matriz principal da região da curva definida pelo rotacional. Têm-se também o vetor de respostas  $\mathbf{z}$ , Eq. (6).

$$\mathbf{z} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \quad (6)$$

Assim, é possível encontrar os coeficientes de ajuste da Eq.(4) pela Eq.(7), sendo  $y_1$ ,  $y_2$  e  $y_n$  as variáveis respotas da matriz.

$$b = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{z} \quad (7)$$

De acordo com a metodologia citada,  $b$  são os coeficientes da equação de superfície e  $\mathbf{z}$  o vetor coluna com os valores da razão de %massa/kJ.

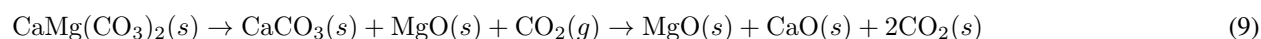
A relação Eq.(3) representa a variável resposta  $y$ .

Após determinada a metodologia de otimização, são geradas duas superfícies de resposta. A primeira tem o objetivo de evidenciar um mapeamento energético do processo por completo, incluindo a etapa de calcinação e carbonatação. A segunda superfície tem objetivo de evidenciar o mesmo mapeamento, no entanto com ênfase na etapa de carbonatação, na qual ocorre a captura real de massa. Isso vai evidenciar a diferença de influência dos efeitos das duas variáveis sobre cada etapa do processo.

## 4. Resultados

### 4.1 Calcinação e Caracterização Térmica

Na calcinação, em atmosfera de ar sintético, o calcário dolomítico se decompõe em uma única etapa, Eq.(8). Entretanto, sob condições a alta concentração de  $\text{CO}_2$  na etapa de calcinação, o calcário dolomítico, que possui alta concentração de Mg, se decompõe em duas etapas, Eq.(9).



As etapas de calcinação com diferentes variações de  $\text{CO}_2$  são apresentadas na Fig.(1a), mostrando as curvas TG realizadas em triplicatas, evidenciando que, devido ao aumento da concentração  $\text{CO}_2$ , mais visível é a separação entre a formação de MgO e CaO. O aumento do  $\text{CO}_2$  na atmosfera reagente, dificulta a calcinação deslocando a reação para os reagentes, ocorrendo uma redução em sua velocidade (Ivonete Ávila e Luo, 2012). A influência do  $\text{CO}_2$  na decomposição do calcário dolomítico em duas etapas, pode também ser explicado pelo aumento da pressão parcial do  $\text{CO}_2$ , que quando aumentada a sua concentração, apresenta uma etapa intermediária, uma vez que o MgO se decompõe mais facilmente que o CaO(Baker, 1962). Além disso, com o intuito de caracterização térmica da temperatura de calcinação foi observado o que o início da calcinação ocorre em  $580^\circ\text{C}$  e finaliza em  $780^\circ\text{C}$ . Dessa forma, para garantir completa calcinação, a temperatura desta foi fixada em  $800^\circ\text{C}$ .

### 4.2 Carbonatação

É possível observar na Fig.(1b) que as atmosferas de 20% apresentam maior velocidade de reação se comparadas com as demais concentrações, visto que a inclinação na curva de carbonatação acontece de maneira abrupta se comparada com a curva de 10% que apresenta característica alongada. Este comportamento é diretamente relacionado à formação de carbonato, em que a limitação da reação ocorre pela baixa concentração de  $\text{CO}_2$  e que retarda o processo. A baixa velocidade da reação impacta em um maior tempo de residência na partícula dentro do reator o que implica em maior gasto energético (Baker, 1962). As variações de captura de massa representam a diferença de massa de carbonato formado em cada um dos testes.

É possível observar que as reações de carbonatação acontecem em momentos diferentes apesar da mesma metodologia aplicada em cada um ensaios. Isso se deve ao resfriamento não controlado pelo equipamento, que após a calcinação deverá resfriar manualmente da temperatura de calcinação até a temperatura de carbonatação individual de cada ensaio. Desta forma os ensaios acontecem em momentos de tempo diferentes. Outra característica evidente é a diferença de massa perdida durante a calcinação, causando diferentes alturas para o início da carbonatação. Essa diferença foi atribuída

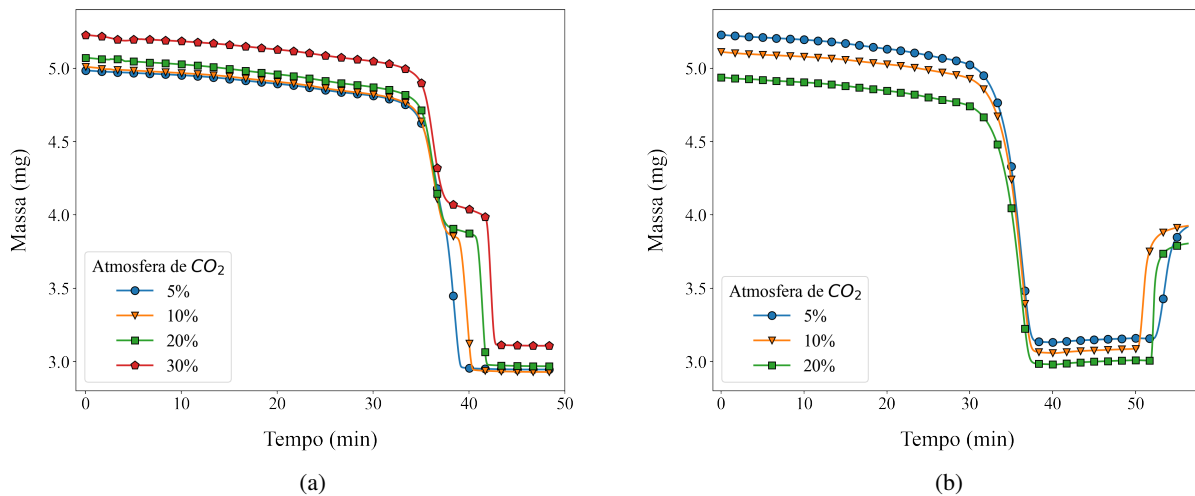


Figura 1. Impacto da variação de CO<sub>2</sub> no processo de Calcinação e Carbonatação: (1a) Calcinação para diferentes concentrações de CO<sub>2</sub> ; (1b) Carbonatação para diferentes concentrações de CO<sub>2</sub>

à heterogeneidade da amostra utilizada devido à variação de granulometria que não pode ser garantida no cadinho de alumina devido à pequena massa contida na monocamada.

Na Fig.(2) apresentam-se as reações de carbonatação ajustadas para um mesmo início de reação. No teste a 580 °C a 7,5 min, têm-se o melhor resultado experimental, visto que atingiu a maior captura de CO<sub>2</sub> . É possível perceber nessa análise, que as replicatas a 475 °C tiveram curvas com comportamento repetitivo, o que indica a estabilidade do ensaio apesar da distribuição granulométrica não ser garantida. No entanto, é também possível perceber que o teste de 2,5 min não teve tempo suficiente para iniciar a reação.

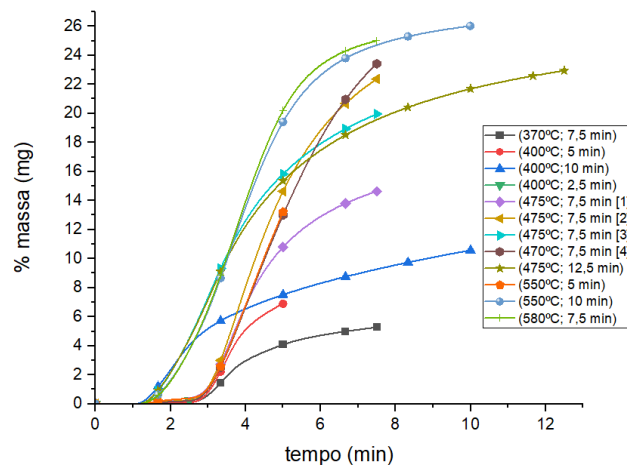


Figura 2. Etapa de carbonatação

Além disso, é possível observar que maiores temperaturas e tempos de residência, apresentaram maiores porcentagem de captura. Entretanto, os resultados mostram que a temperatura e o tempo afetam de maneira diferente os ensaios. Se comparar o teste de 400 °C a 10 min e a 5 min, o teste com maior intervalo de tempo indicou maior formação de carbonato. Por outro lado, quando se comparam os testes de 370 °C a 7,5 min e 580 °C a 7,5 min, o teste na maior temperatura resultou em uma maior formação de carbonato. Esse resultado aponta para uma maior relevância da variável temperatura no processo se comparado com o tempo de residência.

Na Fig.(2) é possível observar com maior detalhe as transições para cada um dos parâmetros investigados nesse planejamento. Para as curvas de maior temperatura é possível observar um rápido ganho de massa em até 5 min e uma inclinação abrupta logo em seguida. Para as menores temperaturas a transição é suave e alongada, seguindo padrão do ensaio executado a 475 °C e 12,5 min.

### 4.3 Otimização do processo

Para a análise de otimização realizada foi possível obter a relação entre %massa/energia para cada um dos 13 ensaios. Percebe-se, que a cada aumento de temperatura e tempo de reação resultou em um aumento da considerável da variável  $y$ , Eq.(3). No entanto, na Tab.1, ao analisar-se os ensaios de 5 a 9 e comparar-se com o ensaio 13, verifica-se um mesmo intervalo de tempo de isoterma, porém com um valor de resposta  $y$  maior devido a uma maior temperatura.

Assim, os resultados indicam que aumentos de temperatura tem proporcionalmente mais influência sobre a otimização do que aumentos de tempo de isoterma. Isso se afirma com mais veracidade quando se verifica os ensaios 2 e 3, nos quais têm-se uma mesma temperatura, mas intervalos de tempo diferentes de isoterma. Apesar do ensaio 12 ter retornado a melhor captura de massa (76,64%) é a melhor resposta da variável de otimização (9,0). Os ensaios em replicatas apresentaram resultados próximos com temperatura reduzida. Como os resultados são próximos, a temperatura menor é preferida por minimizar os efeitos de elutriação, para aplicação em leito fluidizado, e sinterização (Wang *et al.*, 2014).

Tabela 1. Tabela Codificada com as respostas da variável criada, energia gasta e % de massa obtida no ciclo.

Ensaio	Tempo (min)	Temperatura (°C)	x1	x2	y	Energia (kJ)	%massa
1	5	400	-1	-1	7,9	8,04	63,83
2	10	400	1	-1	7,9	8,26	64,89
3	5	550	-1	1	8,6	8,16	69,79
4	10	550	1	1	8,8	8,52	75,29
5	7,5	475	0	0	8,8	8,29	72,92
6	7,5	475	0	0	8,6	8,39	71,89
7	7,5	475	0	0	8,7	8,35	72,33
8	7,5	475	0	0	8,6	8,29	71,08
9	2,5	475	-2	0	7,4	7,97	58,81
10	12,5	475	2	0	8,8	8,60	75,64
11	7,5	370	0	-1,4	8,2	8,14	66,57
12	7,5	580	0	1,4	9,0	8,50	76,64

O modelo desenvolvido é descrito pela Eq.(10) e as Fig.(3a) e (3b) são as representações gráficas do modelo proposto que mostra uma superfície em três dimensões e suas respectivas curvas de nível. A superfície 3D apresenta formato próximo a uma cela com tempos maiores, evidenciando temperaturas mais altas e um maior resultado.

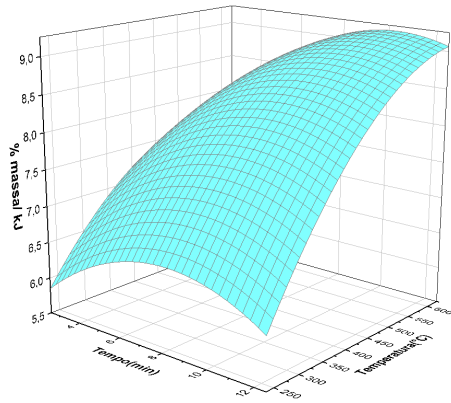
$$y = 8,7 + 0,273x_1 + 0,343x_2 - 0,317x_1^2 - 0,062x_2^2 + 0,05x_1x_2 \quad (10)$$

Na Fig.3b é possível observar a região superior direita, na qual se encontram os maiores valores da resposta, em conformidade com a superfície 3D, sendo possível para um operador escolher a região que minimiza tempo ou temperatura conforme a necessidade.

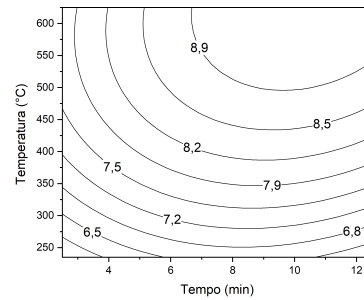
Na Fig.(3c) faz-se um comparativo com o modelo da Eq.(10) e propõem-se um novo modelo, Eq.(11), que apresenta a variável  $y$  ajustada para energia gasta somente na fase de carbonatação dos testes.

$$y = 4,69 - 3,715x - 4,923e - 01y + 9,122x^2 + 9,554y^2 + 2,395xy \quad (11)$$

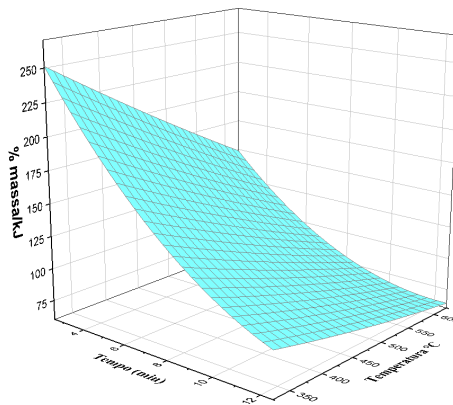
Pode-se observar na Fig.(3c) que menores tempos tiveram boas resposta, o que indica uma boa otimização. No entanto, a quantidade de massa capturada é muito pequena e um número maior de ciclos teriam que ser realizados para se obter uma captura de massa equivalente, fato que com o gasto energético dos menores tempos de exposição a atmosfera simulada, não compensaria energeticamente.



(a) Superfície de resposta calcinação e carbonatação



(b) Curvas de Níveis



(c) Superfície de Resposta Carbonatação

Figura 3. Projeção gráfica do modelo desenvolvido, Eq. (10) e (11)

## 5. Conclusão

Uma amostra de calcário dolomítico brasileiro foi caracterizada conforme sua granulometria e os efeitos da variação da atmosfera de  $\text{CO}_2$  nos processos de calcinação e carbonatação. Além disso, foram analisados influência das variáveis tempo e temperatura sobre a formação de carbonato e sobre o gasto energético a fim de otimizar o processo de carbonatação. Dos resultados apresentados, pode-se concluir que:

1. A reação de carbonatação ocorre de maneira satisfatória em atmosfera de baixa concentração de  $\text{CO}_2$  para a granulometria testada;
2. A atmosfera de  $\text{CO}_2$  afeta o deslocamento da curva de calcinação;
3. Apesar da condição de maior temperatura ( $580\text{ }^\circ\text{C}$ ) retornar melhor captura de massa e resposta de otimização, a condição mediana ( $475\text{ }^\circ\text{C}$ ) produziu resultados satisfatórios em mesmo tempo o que pode ser favorável para o processo.
4. Foi proposto modelo de otimização para os ensaios desenvolvidos que demonstrou que a temperatura contínua sendo fator predominante na reação, apesar da inclusão do gasto energético;
5. Quando avaliado o modelo para energia gasta durante a reação de carbonatação, tempos baixos de reação retornam melhor desempenho. Entretanto, a captura de massa é cerca de 20% menor. Entretanto, não foram levados em conta os efeitos de sinterização e elutriação das partículas o que pode modificar o cenário energético da decisão para um maior número de ciclos;

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio da CAPES (processo 1681464 e 88881.361902/2019-01), da ANP pela bolsa de doutorado (processo 48610.200793/2019-21) por meio do PRH 34.1, e do CNPq (bolsa de iniciação científica PIBIT) e projetos de pesquisa (processos 315630/2021-38 e 406351/2023-6). Também expressamos nossos agradecimento à Calcário Diamante pelo fornecimento da amostra de calcário utilizada neste estudo.

## 7. REFERÊNCIAS

- Andriotti, R.C., 2021. “Tecnologias de captura de dióxido de carbono e sua importância para a transição energética”. <https://gasenergy.com.br/tecnologias-de-captura-de-dioxido-de-carbono-e-sua-importancia-para-a-transicao-energetica/>.
- Baker, E., 1962. “The calcium oxide–carbon dioxide system in the pressure range 1—300 atmospheres”. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 464–470.
- Benício de Barros Neto, Ieda Spacino Scarminio, R.E.B., 2001. *Como Fazer Experimentos, Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Editora da Unicamp, Campinas-SP.
- Blamey, J., Anthony, E., Wang, J. e Fennell, P., 2010. “The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture”. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 36, No. 2, pp. 260–279.
- BNDS, 2021. “Gás natural”. URL <https://hubdeprojetos.bndes.gov.br/pt/setores/Gas-Natural>.
- Campanari, S., Manzolini, G. e Chiesa, P., 2013. “Using mfc for high efficiency CO<sub>2</sub> capture from natural gas combined cycles: Comparison of internal and external reforming”. *Applied energy*, Vol. 112, pp. 772–783.
- de FREITAS, A.F., MATTIETTO, R.d.A. e Carvalho, A.V., 2021. “Obtenção de barrinha açucarada à base de farinha de tapioca saborizada com polpa de maracujá por meio de metodologia de superfície de resposta.”
- Demattêo, M.E.S.P., 1983. *Aplicação de nitrogênio, fósforo, potássio, adubo orgânico e calcário dolomítico na produção de sementes de grama-batatais (Paspalum notatum Flüggé) em latossol vermelho escuro*. Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo.
- Díaz-Herrera, P.R., Alcaraz-Calderón, A.M., González-Díaz, M.O. e González-Díaz, A., 2020. “Capture level design for a natural gas combined cycle with post-combustion CO<sub>2</sub> capture using novel configurations”. *Energy*, Vol. 193, p. 116769.
- Dutta, R., Nord, L.O. e Bolland, O., 2017. “Selection and design of post-combustion CO<sub>2</sub> capture process for 600 MW natural gas fueled thermal power plant based on operability”. *Energy*, Vol. 121, pp. 643–656.
- Hashemi, S.M., Sedghkerdar, M.H. e Mahinpey, N., 2022. “Calcium looping carbon capture: Progress and prospects”. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 100, No. 9, pp. 2140–2171.
- Ivonete Ávila, Paula M. Crnkovic, F.E.M. e Luo, K.H., 2012. “Thermal decomposition kinetics of Brazilian limestones: effect of CO<sub>2</sub> partial pressure”. *Environmental Technology*, Vol. 33, No. 10, pp. 1175–1182. doi:10.1080/09593330.2011.618930.
- Manovic, V., Anthony, E.J. e Lu, D.Y., 2008. “Sulphation and carbonation properties of hydrated sorbents from a fluidized bed CO<sub>2</sub> looping cycle reactor”. *Fuel*, Vol. 87, No. 13-14, pp. 2923–2931.
- Souza, F.d. e Braganca, S.R., 2013. “Caracterização tecnológica de um calcário dolomítico in natura, calcinado e sulfatado como meio dessulfurante”. *Cerâmica*, Vol. 59, pp. 331–337.
- Wang, C., Zhou, X., Jia, L. e Tan, Y., 2014. “Sintering of limestone in calcination/carbonation cycles”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53, No. 42, pp. 16235–16244.
- Waskow, D. e Gerholdt, R., 2021. “Mudanças climáticas: veja 5 grandes resultados do relatório do IPCC”. <https://www.IPCC.ch/>.
- Yi Yuan, Y.L. e Zhao, J., 2018. “Development on thermochemical energy storage based on CaO-based materials: A review”. *Bioscience Journal*, No. 4, p. 24. URL <https://www.mdpi.com/2071-1050/10/8/2660>.

## 8. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.