



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA - DEMec/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905
Telefone: (16) 3509-1874 - <http://www.ufscar.br>

Ofício nº 128/2024/DEMec/CCET

São Carlos, 02 de dezembro de 2024.

Para:
Pró-Reitoria de Gestão de Pessoas

Assunto: **Solicitação de autorização para contratação de Professor Visitante**

Prezados(as) Senhores(as),

Prezado(a) Senhor(a),

Venho, por meio deste, solicitar autorização para a contratação de uma Professora Visitante para atuar junto ao Departamento de Engenharia Mecânica (DEMec) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Esta solicitação visa o fortalecimento das atividades de pesquisa e ensino no DEMec e no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEMec), com foco especial nas áreas de Ciências Térmicas e Mecânica dos Fluidos, que são estratégicas para a inovação e o desenvolvimento tecnológico.

A contratação da professora será fundamental para a melhoria da infraestrutura de pesquisa, para a submissão de projetos em editais de fomento e para a criação de novos grupos de pesquisa com impacto internacional. Além disso, contribuirá para a estruturação de um futuro programa de doutorado.

Gostaríamos de indicar a **Profa. Christian Costa Milioli** para ocupar a vaga de professora visitante, considerando seu perfil acadêmico e sua experiência internacional, que trarão contribuições significativas para a qualificação do programa e das atividades de pesquisa no DEMec.

A solicitação da vaga e a indicação da Profa. Christian Costa Milioli foram aprovadas na Reunião Ordinária do **CoDEMec em 03/07/2024**.

Anexamos os seguintes documentos para apreciação:

- Projeto de atuação junto ao DEMec (1672986)
- Projeto de pesquisa detalhado da Profa. Christian Costa Milioli (1672989)
- Currículo Lattes atualizado da Profa. Christian Costa Milioli (1672993)

Solicitamos, assim, a autorização para o processo e que o mesmo seja encaminhado para submissão ao ConsUni para as deliberações necessárias.

Atenciosamente,

Prof. Dr. José Benaque Rubert
Chefe do Departamento de Engenharia Mecânica



Documento assinado eletronicamente por **Jose Benaque Rubert, Chefe de Departamento**, em 02/12/2024, às 14:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1672971** e o código CRC **41DBC4AA**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.037610/2024-82

SEI nº 1672971

Modelo de Documento: Ofício, versão de 02/Agosto/2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**Projeto para contratação de Professor Visitante junto ao Departamento de Engenharia
Mecânica/UFSCar**



São Carlos – SP
Novembro/2024

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O Departamento de Engenharia Mecânica da UFSCar (DEMec) teve seu funcionamento como unidade da instituição a partir de 2013, sendo o mesmo dividido atualmente em 5 áreas do conhecimento compostas por 19 docentes permanentes distribuídos da seguinte forma:

- Ciências Térmicas e Mecânica dos Fluidos (4 docentes);
- Dinâmica (3 docentes);
- Fabricação (4 docentes);
- Mecatrônica (2 docentes, com uma vaga a contratar);
- Projeto (5 docentes).

Essa distribuição se deve à carga de esforço-docente esperada para cada área do conhecimento pensada para o curso de graduação em engenharia mecânica. O DEMec conta com uma infraestrutura predial ainda bastante limitada, sendo que em 2025 deverá contar com um prédio administrativo para abrigar seus atuais 19 docentes permanentes, além da estrutura do Núcleo de Laboratórios de Ensino em Engenharia (NuLEEn), espaço onde o DEMec conta com 4 laboratórios, cada um contando com cerca de 140 m². Esses laboratórios foram pensados para atender o ensino de graduação, sendo um espaço bastante limitado para atender atividades de pesquisa de engenharia, que geralmente envolvem o uso de equipamentos e estruturas de grande porte.

Uma das áreas mais típicas da engenharia mecânica se concentra no estudo dos fenômenos e transferência de calor e massa, sendo vinculada à pesquisas de grande interesse no contexto internacional envolvendo eficiência energética, desenvolvimento de novos combustíveis, exploração de fontes de energias alternativas, entre outras. É importante ainda ressaltar que a área de ciências térmicas recentemente absorveu um conjunto significativo de disciplinas de graduação antes ministradas por docentes do departamento de engenharia química (Termodinâmica para Engenharia Mecânica, Fenômenos de Transporte 4 e Fenômenos de Transporte 5) permitindo assim que o DEMec tenha maior controle sobre a formação dos alunos do curso de engenharia mecânica nessa área específica de formação. Essa ação, no entanto, prejudica o desenvolvimento de pesquisas pela área em vista da necessidade da mesma de assumir créditos adicionais do curso.

Em termos de formação de pós-graduação, alguns dos docentes do DEMec nuclearam a formação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEMec) em

funcionamento desde 2019 e ofertando o curso de mestrado acadêmico. Devido ao perfil desses pesquisadores, bem como ao contexto regional da cidade de São Carlos com um forte perfil industrial, aliado à possibilidade de concorrência do PPGEMec com uma pós-graduação na área de engenharia mecânica sediada na Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), o Programa da UFSCar foi concebido com uma única área de concentração em Materiais e Processos de Fabricação tendo duas linhas de pesquisa vinculadas: Conformação Mecânica e Engenharia de Superfícies. Embora as pesquisas vinculadas ao PPGEMec estejam centradas na área de Fabricação do DEMec, existem docentes pertencentes às 5 áreas do conhecimento do departamento contribuindo de forma interdisciplinar com as pesquisas, algo que se mostra como um diferencial do Programa em relação às outras instituições mais consolidadas na área de engenharia. Porém ainda não conta com uma infraestrutura adequada de laboratórios de pesquisa. Neste momento, um dos grandes objetivos do PPGEMec é ser contemplado em um edital de infraestrutura da FINEP para criação de novos laboratórios de pesquisa. A vinda de um professor visitante irá colaborar na melhoria do programa de mestrado e conseqüentemente na solicitação de um futuro programa de doutorado, buscando-se assim um aumento da produção científica e formação de recursos humanos qualificados.

Atualmente, o DEMec e o PPGEMec vêm procurando alinhar esforços no sentido de intensificar suas atividades de pesquisa em temáticas estratégicas e com potencial de inovação na área de engenharia mecânica. Destaca-se como elementos motivadores para isso:

- Necessidade de criação de linhas de pesquisa inovadoras com grande potencial de impacto internacional visando a abertura de um programa de doutorado em engenharia mecânica junto ao PPGEMec;
- Aprimorar a competitividade do departamento para concorrer em editais que permitam a construção de uma infraestrutura de pesquisa adequada para atender o DEMec/PPGEMec. Várias chamadas FINEP que permitiriam esse tipo de obra são voltadas para atender temas estratégicos relacionados à geração e transmissão de energia, eficiência energética, captura, armazenamento e/ou uso de CO₂, novos combustíveis, mobilidade com veículos elétricos, entre outros. Esses temas possuem grande aderência com o DEMec, no entanto essa unidade precisa de pesquisadores com experiência nessas áreas, em especial com aderência à área que Ciências Térmicas e Mecânica dos Fluidos que naturalmente possui correlação com várias dessas temáticas de trabalho;
- Trazer projetos de pesquisa e desenvolvimento tecnológico de grande porte, com os quais seja possível atender às demandas de equipamentos científicos que atendam as 5

áreas do DEMec. A equipe do departamento têm tido sucesso em chamadas de menor porte (i.e. projetos FAPESP Jovem Pesquisador e Regular, CNPq Universal, Rota 2030, Projetos EMBRAPI, Consultorias com empresas fomentadas via atividades de extensão, etc.). Essas modalidades têm atendido demandas pontuais dos grupos de pesquisa, mas que geralmente são limitadas para o financiamento de pesquisas em temas mais ousados devido ao limite orçamentário, sendo interessante a inserção do departamento em projetos temáticos com maior quantia de recursos financeiros;

Considerando o contexto apresentado, este projeto tem o objetivo de estruturar a contratação de um professor visitante para atuação junto ao DEMec e PPGEMec e com significativa interface com a área de Ciências Térmicas e Mecânica dos Fluidos do DEMec. Espera-se que com a vinda de um pesquisador experiente alinhado com as demandas e carências dessas unidades, consiga-se uma maior competitividade para editais de fomento, além de enriquecer as discussões internas para geração de novas áreas de pesquisa na pós-graduação em engenharia mecânica.

2. ATIVIDADES PREVISTAS PARA O PROFESSOR VISITANTE

Neste capítulo são sintetizadas as atividades previstas para o professor visitante que deve integrar o corpo do DEMec visando intensificar e diversificar as atividades de pesquisa do departamento e da pós-graduação. Para estruturar as mesmas, essas ações foram separadas em ações de pesquisa, ensino e extensão nas subseções 2.1, 2.2 e 2.3.

2.1. Atividades de pesquisa

A vinda de um professor visitante no departamento irá impulsionar em especial as atividades de pesquisa da unidade trazendo uma combinação de experiência comprovada em temáticas ousadas de investigação com um perfil produtivo apto à orientação de alunos e submissão de projetos para fomento à pesquisa e infraestrutura departamental. Sendo assim, considera-se como principais atividades esperadas em termos de pesquisa:

- Orientação e coorientação de alunos de pós-graduação (nível de mestrado) e graduação (iniciação científica e trabalho de conclusão de curso) criando novo grupo de pesquisa;
- Submissão de projetos de pesquisa para fomento à pesquisa;

- Participação em equipe para submissão de projetos para aprimoramento da infraestrutura laboratorial de pesquisa do DEMec/PPGEMec;
- Cooperação com os grupos de pesquisa atrelados ao DEMec com elaboração de artigos científicos e geração de registro de propriedade intelectual (registro de software, patentes, entre outros);
- Formação de recursos humanos qualificados.

Para além dessas atividades já esperadas para o perfil de um professor visitante na UFSCar, espera-se que esse pesquisador ajude à formação de novas linhas de pesquisa para o DEMec e PPGEMec. Um alinhamento da temática de pesquisa com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU será também prioritário nas pesquisas desse professor, garantindo um grande potencial de impacto da investigação em termos de publicações científicas, mas também fora do ambiente puramente acadêmico. Acredita-se que as seguintes ODS's podem ser abordadas em temáticas relacionadas à um pesquisador aderente à área de Ciências Térmicas e Mecânica dos Fluidos:

- ODS 7 - Energia limpa e acessível;
- ODS 9 - Indústria, inovação e infraestrutura;
- ODS 12 - Consumo e produção responsáveis;
- ODS 13 - Ação contra a mudança global do clima.

Anexo ao presente documento, é inserido um projeto de pesquisa relacionada a uma potencial pesquisadora para ocupar essa vaga com temática de trabalho relacionada à simulações computacionais e testes experimentais para desenvolvimento de tecnologias para captura de carbono.

2.2. Atividades de ensino

Embora as atividades de ensino não devam ser o objetivo central da contratação de um professor visitante junto ao departamento, é importante que este pesquisador entre em contato com alunos de pós-graduação e graduação. Assim visando facilitar a inserção dessa pessoa no contexto do departamento e da pós-graduação, bem como para conseguir recrutar estudantes para orientação de trabalhos de pesquisa na forma de TCC e IC, os quais podem ser candidatos potenciais para o mestrado no PPGMec. Em termos de disciplinas da pós-graduação, o perfil esperado para o professor visitante poderia contribuir com ao menos duas disciplinas do Programa:

- EMec-003 Tópicos especiais em materiais e processos (Optativa, 10 créditos)

- EMec-009 Fundamentos para intensificação da transferência de calor (Optativa, 10 créditos)

Em termos de ensino de graduação, espera-se que o visitante participe em disciplinas obrigatórias e optativas da área de Ciências Térmicas e Mecânica dos Fluidos, de forma parcial, a partir de palestras de curta duração sobre os temas de pesquisa ofertados ou de oficinas, mas principalmente como orientador/coorientador de trabalhos de conclusão de curso.

2.3. Atividades de extensão

A UFSCar é notória pela integração de sua comunidade em atividades de extensão. Várias pesquisas voltadas ao desenvolvimento tecnológico e à prestação de serviços à empresas são formalizadas como extensão, sendo que a instituição possui diversos modelos para facilitar o fomento de pesquisa aplicada por empresas intermediada a partir da Fundação de Apoio Institucional da UFSCar (FAI) ou ainda com a unidade EMBRAPPII em Materiais Avançados. Espera-se que no período de contrato do professor visitante, o mesmo possa ainda auxiliar em novos projetos de cooperação com empresas trazendo para o departamento seus contatos com instituições com interesse de financiamento de pesquisa aplicada.

3. CRONOGRAMA DE TRABALHO

O plano de trabalho de atividades do professor visitante foi dividido em 7 etapas distribuídas ao longo dos 24 meses previstos inicialmente para contratação. É importante notar que várias etapas estão sujeitas a calendários de submissões de editais de fomento e ao tempo de avaliação de projetos de pesquisa.

Etapa 1 - Integração com as atividades do DEMec e PPGEMec.

Etapa 2 - Colaboração em disciplinas de pós-graduação e graduação.

Etapa 3 - Desenvolvimento de pesquisa na UFSCar (mais detalhado no projeto de pesquisa em anexo a esta proposta)

3.1 Revisão de literatura compreendendo estudos teóricos e de estado da arte.

3.1 Determinação de propriedades físicas e químicas de calcários através de análises elementares e imediatas, densimetria, granulometria.

3.3 Experimentação termogravimétrica.

- 3.4 Experimentação em mufla e porosimetria.
- 3.5 Análises complementares por difração e fluorescência de raios-X e microscopia.
- 3.6 Análises de resultados experimentais.
- 3.7 Desenvolvimento de modelo matemático.
- 3.8 Preparação de relatórios e artigos para publicação relativos à pesquisa.

Etapa 4 - Orientação e coorientação de alunos de pós-graduação e graduação

Etapa 5 - Auxílio na elaboração de projetos para fomento à pesquisa e construção de infraestrutura laboratorial

Etapa 6 - Discussões para desenvolvimento de novas linhas de pesquisa no departamento

Etapa 7 - Escrita de relatórios e artigos científicos

A distribuição cronológica das etapas do projeto de pesquisa é ilustrada na Tabela 1 ao longo de 12 bimestres (B1 até B12).

Tabela 1 - Cronograma de execução do projeto de atuação do professor visitante.

Etapa	Semestre 1			Semestre 2			Semestre 3			Semestre 4		
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12
1	X	X										
2	X	X			X		X	X			X	
3	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
4				X	X	X	X	X	X	X	X	X
5	X		X		X		X		X		X	
6							X	X	X	X	X	X
7					X	X					X	X

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

4. DESCRIÇÃO DO PERFIL DESEJADO PARA CONTRATAÇÃO

O Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de São Carlos não conta com pesquisas na área de ciências térmicas e mecânica dos fluidos que é, justamente, o foco central da atuação da docente que se propõe a ser pesquisadora visitante do Departamento de Engenharia Mecânica.

O projeto de pesquisa por ela elaborado se atém à mitigação da concentração de dióxido de carbono presente na atmosfera, aspecto por demais relevante, haja vista a condição em que se encontra o planeta em função da produção de gases de efeito estufa liberados pela queima de combustíveis fósseis em mais de um século de exploração de fontes energéticas nada amigáveis em relação ao meio ambiente.

Outro aspecto de extrema importância diz respeito à experiência internacional da proponente (esteve duas vezes nos Estados Unidos da América em jornadas técnico-científicas de longa duração), o que lhe permitiu o estabelecimento de parcerias com pesquisadores de diferentes universidades americanas que atuam na sua área de pesquisa e na produção de artigos de relevância. Esse aspecto em particular mostra-se absolutamente pertinente, pois certamente contribuirá para com a internacionalização das atividades de pesquisa conduzidas pelo DEMec, permitindo inequívoca evidência ao nome UFSCar além das fronteiras do Brasil.

Por essas razões, a vinda da Prof.^a Christian Costa Milioli trará, inegavelmente, inúmeras contribuições ao DEMec/UFSCar e, em extensão, à própria universidade.

Plano de Trabalho – Professor Visitante

DEMEC-UFSCAR

Proponente: Christian L C C Milioli

1.	Proposta de pesquisa.....	pg
		2
1.1.	Alinhamento do presente projeto à linha de pesquisa; “Engenharia de Superfícies” do DEMEC-UFSCAR.....	2
1.2.	Descrição sucinta.....	2
1.3.	Projeto de Pesquisa.....	3
1.3.1.	Projeto de Pesquisa – Abordagem Numérico Computacional.....	3
1.3.2.	Projeto de Pesquisa – Abordagem Experimental.....	4
2.	Proposta de atuação junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEMec do DEMEC-UFSCar.....	4
2.1.	Proposta de atuação em pesquisa junto ao PPGEMec.....	4
2.1.1.	Propostas de orientações de trabalhos de Mestrado, IC/TCC. Tais temas podem ser desenvolvidos em trabalhos de Doutorado e Pós-Doutorado.....	5
2.2.	Proposta de atuação em docência junto ao PPGEMec.....	6
3.	Parcerias de pesquisa com outros Pesquisadores, Centros de Pesquisa e Universidades do País e do Exterior.....	8
4.	Financiamentos e bolsas de estudo.....	9
5.	Publicações e divulgação de resultados de pesquisa.....	10
6.	Possibilidade de colaboração junto à graduação em Engenharia Mecânica da UFSCAR.....	11
	ANEXO A – Projeto de Pesquisa – Abordagem Numérico Computacional.....	12
	ANEXO B – Projeto de Pesquisa – Abordagem Experimental.....	77

1.Proposta de Pesquisa: Estudo de captura de carbono aplicando duas diferentes abordagens:

- **Abordagem numérico computacional.**
- **Abordagem experimental.**

O projeto de pesquisa a ser desenvolvido na vigência deste processo Professor Visitante, junto ao DEMEC-UFSCAR, insere-se no grande tema da preservação ambiental, hoje objeto de pesquisa e desenvolvimento tecnológico no mundo todo e representa uma oportunidade para a nucleação da importante linha de pesquisa em captura de carbono, no PPGEMec.

1.1. Alinhamento do presente projeto à linha de pesquisa; "Engenharia de Superfícies" do DEMEC-UFSCAR.

Esta proposta de pesquisa se enquadra no contexto mais amplo dos atuais esforços para mitigação de impactos ambientais causados pela emissão de CO₂ proveniente de diferentes processos industriais. Na realidade, em quaisquer áreas do desenvolvimento humano tem-se tornado crescentemente relevantes as emissões de carbono responsáveis por impactos ambientais, incluindo-se, aqui, também, aplicações na área de Engenharia de Superfícies. Pode-se citar, por exemplo, que processos de endurecimento superficial baseados em tratamentos termoquímicos e têmpera por chama, típicos da Engenharia de Superfícies, também envolvem emissões de carbono, as quais devem ser contidas para preservação ambiental.

De fato, a contenção de emissões poluentes configura-se, hoje, como tema universal inerente a todo e qualquer processo industrial e, como tal, deve ser objeto de estudos em quaisquer de suas áreas de desenvolvimento, incluindo Engenharia de Superfícies.

1.2. Descrição sucinta.

De forma sucinta, pode-se dizer que o processo de captura de carbono, como se propõe estudá-lo na presente investigação, é um processo de carbonatação mineral, denominado *dry scrubbing*, aplicado em tecnologia *calcium-looping*, e se trata de reação heterogênea, que envolve espécies químicas presentes em fases distintas de fluidização gás-sólido, e que tem se mostrado uma tecnologia extremamente eficiente no processo de contenção do CO₂.

Propõe-se realizar os estudos em duas diferentes frentes a serem iniciadas em duas etapas sucessivas; no primeiro ano de trabalho serão iniciados os estudos via experimentação computacional, numa abordagem multiescala, visando desenvolvimento de ferramentas de análise teórica; no segundo ano, será iniciada uma

abordagem experimental em estudos termogravimétricos e porosimétricos da cinética química da captura de carbono por sorbentes sólidos visando a determinação de coeficientes de taxa de reação necessários em etapas de projeto bem como em modelagem matemática fundamental.

O embasamento teórico, metodologia e cronogramas de execução desta proposta de trabalho se encontram detalhados nas duas partes do projeto de pesquisa apresentadas nos anexos A e B, no final deste plano de trabalho.

1.3. Projeto de Pesquisa

Apresenta-se, a seguir, sumários das duas frentes de pesquisa a serem desenvolvidas. Descrições detalhadas, incluindo estados da arte, fundamentações teóricas, metodologias, planos de trabalho e cronogramas de execução são apresentados nos **Anexos A e B**.

1.3.1. Projeto de Pesquisa – abordagem numérico computacional.

Título: “Captura de carbono dos gases de exaustão de câmaras de combustão: Uma abordagem multiescala em modelagem de dois fluidos.”

Sumário: O objetivo do trabalho proposto nesta frente de pesquisa é desenvolver ferramental teórico matemático a ser aplicado para auxiliar o desenvolvimento e otimização, e acelerar o amadurecimento de tecnologias de captura de carbono (Miller, D. C., 2015, Miller et al., 2015), conforme abordagem adotada pelas iniciativas CCS1 e CCS2 - CARBON CAPTURE SIMULATION INITIATIVE 1 e 2 (<https://www.acceleratecarboncapture.org/>).

Propõe-se, aqui, estudar, via experimentação computacional, a captura de carbono pela aplicação de sorbentes sólidos e, propõe-se realizar estes estudos em duas etapas distintas; a primeira etapa consistindo de simulações altamente resolvidas, utilizando modelos microscópicos fluidodinâmico e reativo, visando obtenção de correlações sub-malha para coeficientes efetivos de taxa de reação na captura de CO₂. Tais correlações sub-malha, obtidas nesta primeira etapa do trabalho, deverão ser aplicadas a simulações de grandes escalas de plantas reais descritas na literatura, numa segunda etapa. Os resultados de simulação serão comparados a resultados experimentais reais, o que permitirá testar a acuracidade das correlações sub-malha com possibilidade de ajuste das mesmas. O sucesso na obtenção de correlações sub-malha realistas, fisicamente embasadas, poderá significar contribuição significativa para o estado da arte representando o desejado desenvolvimento de ferramenta de simulação passível de ser aplicada no sentido de acelerar desenvolvimentos industriais na captura de carbono.

Projeto completo no Anexo A.

1.3.2. Projeto de Pesquisa – experimental.

Título: “Um estudo termogravimétrico e porosimétrico da cinética química da captura de carbono por sorbentes sólidos.”

Sumário: Nesta frente de pesquisa, propõe-se estudar a sorção de CO₂ por sorbentes sólidos a base de cálcio (calcários) em processo de pós-combustão. Tal reação química, leva de início, à formação de uma coroa reagida na superfície das partículas que contém o sorbente. A partir deste ponto, a continuação de sorção de CO₂, depende da difusão do gás reativo pelos poros das partículas. Observa-se um decaimento temporal na reatividade à medida que a reação avança, uma vez que os poros vão sendo progressivamente obstruídos pelo produto, CaCO₃. Neste trabalho, pretende-se estudar parâmetros cinético-químicos relacionados à reação de sorção de CO₂ por CaO, visando; i. determinar coeficientes intrínsecos de taxa de reação, a efetividade da sorção de CO₂, a conversão via estudos termogravimétricos, levando em conta efeitos da atmosfera reativa e da temperatura; ii. verificar a influência da evolução da estrutura de poros na sorção de CO₂, iii. Determinar efeitos de sucessivos ciclos calcinação/carbonatação na estrutura de poros do material particulado através de ensaios porosimétricos, levando em conta que há ocorrência de sinterização durante processos de calcinação. As investigações propostas podem ser estendidas para outros sorbentes naturais como óxidos ou carbonatos de metais alcalinos, por exemplo.

Projeto completo no Anexo B.

2. Proposta de atuação junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEMec do DEMEC-UFSCar

Ao longo da vigência do presente processo Professor Visitante, junto ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFSCAR, na sub-área de Pós-Graduação, Engenharia de Superfície, pretende-se atuação tanto no que se refere à pesquisa, quanto no que se refere à docência.

2.1. Proposta de atuação em pesquisa junto ao PPGEMec

Pretende-se orientar trabalhos de pesquisa nos níveis de mestrado, iniciação científica e também trabalhos de TCC, em temas correlatos aos projetos apresentados na presente proposta, nos itens 1.3.1 e 1.3.2. No que diz respeito a orientações no nível de mestrado, pretende-se buscar credenciamento como orientadora, junto ao programa de Pós-Graduação do DEMEC-UFSCAR, o que também permitirá atuação como co-orientadora de trabalhos de pesquisa desenvolvidos nesta área.

Ainda, no tocante à pesquisa, pretende-se buscar parcerias e financiamentos. Parcerias com pesquisadores e grupos de outros centros de pesquisa e universidades nacionais e internacionais para colaborações no desenvolvimento dos projetos presentemente propostos e outros projetos de interesse e, também, parcerias com a indústria na forma de prestações de consultorias e oferecimento de orientações a profissionais da indústria em trabalhos de extensão e pós-graduação.

Pretende-se buscar financiamentos e bolsas de estudo junto a órgãos de fomento como FAPESP e CNPq. Pretende-se também, buscar tais financiamentos e bolsas em parcerias que venham a ser estabelecidas com a indústria e, em particular, indústrias como a Petrobrás e a Shell, que abrem chamadas, periodicamente, procurando por projetos financiáveis, de acordo com interesses específicos.

2.1.1. Propostas de orientações de trabalhos de Mestrado, IC/TCC. Tais temas podem ser desenvolvidos em trabalhos de Doutorado e Pós-Doutorado.

Abaixo, são apresentados 8 exemplos de possíveis temas de pesquisa correlatos ao presente projeto e que podem ser estudados em diferentes níveis de profundidade e com diferentes abrangências em trabalhos de Mestrado e Iniciação Científica/Trabalhos de Conclusão de Curso e também, em maior profundidade, em trabalhos de Doutorado e Pós-Doutorado.

Num trabalho de Mestrado ou de Doutorado, temas podem ser investigados objetivando o desenvolvimento de modelos matemáticos ou a proposição de modelos empíricos. Num trabalho no nível de IC/TCC, um mesmo tema pode ser abordado de forma mais superficial aplicando-se, por exemplo, análises paramétricas em estudos de comportamentos.

Resumos e sucinto detalhamento das propostas de pesquisa apresentadas a seguir podem ser encontrados no interior dos projetos nos Anexos A e B.

Proposta de pesquisa 1

Título: [Investigação do efeito da turbulência da fase gás sobre o coeficiente de taxa de reação sub-malha da reação de captura de carbono por sorbente sólido.](#)

Proposta de pesquisa 2

Título: [Investigação do efeito friccional inter-partículas sobre o coeficiente de taxa de reação sub-malha da reação de captura de carbono por sorbente sólido.](#)

Proposta de pesquisa 3

Título: [Simulação de grandes escalas da captura de carbono em LFC; validação de fechamentos submalha reativos obtidos de simulações altamente resolvidas.](#)

Proposta de pesquisa 4

Título: [Estudos sub-malha de escoamentos gás-sólido via experimentação computacional aplicando uma abordagem CFD-DEM e levando em conta efeitos de Coulomb gerados por *tribocharging* e seus efeitos sobre o coeficiente de taxa de reação sub-malha na captura de carbono por sorbente sólido.](#)

Proposta de pesquisa 5

Título: [Estudo de variáveis independentes de correlação voltadas para estudo de coeficientes efetivos de taxa de reação de captura de carbono por sorbente sólido.](#)

Proposta de pesquisa 6

Título: [Análises de incertezas em processos de filtragens.](#)

Proposta de pesquisa 7

Título: [Avaliação do efeito do número de Froude baseado no diâmetro de partícula sobre coeficiente de taxa de reação de captura de carbono por sorbente sólido.](#)

Proposta de pesquisa 8

Título: [Aplicação de forcing function à fluidodinâmica de escoamentos gás-sólido de risers induzindo valores controlados de scalar shear rate na fase sólido para modelagem de parâmetros viscosos do particulado.](#)

2.2. Proposta de atuação em docência junto ao PPGEMec

Pretende-se oferecer disciplina de Pós-Graduação voltada para as necessidades de alunos de mestrado desenvolvendo pesquisas relacionadas ao projeto apresentado no tópico 1.3 deste plano de trabalho. Para tanto pretende-se utilizar a disciplina: EMec-003 “Tópicos especiais em materiais e processos”, cujo objetivo, como descrito na página do PPGEMec é; “... complementar o conhecimento básico obtido nas disciplinas oferecidas pelo programa, acrescentando aspectos pontuais que atendam às necessidades dos projetos de pesquisa, não havendo uma ementa definida, mas sugerida caso a caso...”, para implementar conceitos e conhecimentos básicos necessários para se proceder a pesquisa via experimentação computacional aplicando-se CFDs. Os objetivos e a ementa da disciplina EMec 003, conforme se pretende oferecer na vigência deste processo Professor Visitante, são detalhados abaixo:

EMec 003 – (Tópicos especiais em materiais e processos) – “Introdução a Mecânica dos Fluidos Computacional e Utilização de CFDs”

Objetivo: O objetivo desta disciplina é apresentar aos alunos os princípios básicos de experimentação computacional em fluidos voltada à solução de problemas de engenharia envolvendo escoamentos complexos aplicando-se CFDs. Ao final da disciplina o aluno deve compreender como um CFD resolve o sistema de equações que descreve matematicamente um escoamento complexo, como o desenvolvido em reatores carbonatadores para captura de carbono, e como proceder para definir, no CFD, as simulações dos problemas de Engenharia de interesse.

Ementa: Dedução das equações diferenciais que regem escoamentos multifásicos e multiespécies; apresentação do método dos volumes finitos; técnicas de solução do sistema de equações que descreve o problema de engenharia em estudo; aplicação de malhas estruturadas e não estruturadas; condições iniciais e de contorno; o tratamento do acoplamento pressão-velocidade; análise de estabilidade; apresentação de um CFD de código aberto.

Bibliografia:

- Maliska, Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1995.
- Malalasekera and Versteeg, Na Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finit Volume Method, Prentice Hall, UK, 2007.
- Patankar, Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisphere Publising, New York, 1980.
- Roache, Computational Fluid Dynamics, Hermosa Publishing, Albuquerque, 1974.
- Versteeg and Malalasekera, An Introduction to Computational Fluid Dynamics - The Finite Volume Method, Pearson Prentice Hall, UK, 2007.
- Anderson Jr., Computational Fluid Dynamics, McCraw-Hill, New York, 1995.
- Ferziger and Peric, Computational Methods for Fluid Dynamics, Springer-Verlag, Berlin, 2002.
- Prosperetti and Tryggvason, Computational Methods for Multiphase Flow, Cambridge University Press, UK, 2007.

Além da colaboração docente através da disciplina EMec-003, pretende-se, também, colaborar em disciplinas de Pós-Graduação oferecidas por outros docentes, caso haja interesse por parte do PPGEMec.

3. Parcerias de pesquisa com outros Pesquisadores, Centros de Pesquisa e Universidades do País e do Exterior

Atualmente, tem havido um grande e crescente esforço internacional para o estudo, amadurecimento e otimização de tecnologias que permitam a contenção dos gases de efeito estufa.

Estudos relativos ao tema vem sendo desenvolvidos em todo o mundo por importantes grupos de pesquisa e consórcios entre a universidade, a indústria e grandes laboratórios como NETL (*National Energy Technology Laboratory*) e ORNL (Oak Ridge National Laboratory), podendo-se citar as iniciativas CCSI e CCSI2 descritas no Anexo A deste plano de trabalho.

Na Universidade de Princeton, em 2012, foi construído o *Andlinger Center for Energy and the Environment*, cujo objetivo é manter um programa de pesquisa e ensino nas áreas de desenvolvimento energético sustentável, eficiência energética e proteção e remediação ambiental, o que inclui pesquisas relativas à captura e utilização/armazenamento de CO₂.

Aqui no Brasil pode-se citar, por exemplo, o Centro de Pesquisa para Inovação em Gases de Efeito Estufa da POLI-USP que desenvolve pesquisas em captura e utilização de carbono, gases de efeito estufa e descarbonatação, e também a parceria NEP-SATC do Estado de Santa Catarina e a PUC do estado do Rio Grande do Sul, com pesquisas em DAC (captura de carbono diretamente do ar).

A proposta de pesquisa, apresentada no presente plano de trabalho, se alinha com os desenvolvimentos acima citados, e também aos desenvolvimentos realizados em outros grupos e centros de pesquisa do Brasil e do exterior, o que significa a possibilidade de obtenção de colaborações tanto na pesquisa quanto na formação de alunos. Pode-se citar que esta pesquisadora esteve duas vezes na Universidade de Princeton como Pesquisadora Visitante no Departamento de Engenharia Química e Biológica onde trabalhou com o Professor Sankaran Sundaresan e travou conhecimento com o Professor Pablo Debenedetti, que hoje compõem o quadro de Pesquisadores do Andlinger Center, o que constitui uma penetração local.

Propõe-se buscar colaborações em pesquisa, com possibilidade de intercâmbio de alunos, junto a pesquisadores e grupos de pesquisa nacionais e internacionais. Cita-se abaixo alguns nomes de Pesquisadores com quem a proponente deste projeto trabalhou e publicou e centros de pesquisa onde desenvolveu trabalhos ou fez cursos e especializações.

- Professor Sankaran Sundaresa – *Multiphase Flow Research Group – Princeton University*. Esta pesquisadora fez dois estágios de um ano em Princeton no *Multiphase Flow Group* do *Chemical and Biological Engineering Department* sob supervisão do Professor *Sankaran Sundaresan*, como Pesquisadora Visitante. Processos FAPESP; 2011/11278-4 e 2014/11359-2.

- William Holloway – Exxon Mobil Corporation. Trabalho e publicações.
- Kapil Agrawal – Princeton University. Trabalho e publicações.
- Shailesh S. Ozarkar – ANSYS INC. Trabalho e publicações.
- Xiaokang Yan – University of Mining and Technology – China. Trabalho e publicações.
- Stefan Radl – Graz University of Technology. Trabalho e publicações.
- Ali Ozel – Heriot-Watt University. Trabalho e publicações.
- Yile Gu – Princeton University. Trabalho e publicações.
- Sofiane Benyahia – NETL – Especialização e desenvolvimento do código MFIX.
- Sreekanth Pannala – ORNL - Especialização e desenvolvimento do código MFIX.
- Tom O’Brien – NETL- Especialização e desenvolvimento do código MFIX.
- Shuyan Wang - Northeast Petroleum University – China. Trabalho e publicações.
- Avik Sarkar - Pfizer Inc. Trabalho e publicações.
- Larry Shadle – NETL - Especialização e desenvolvimento do código MFIX..
- Fernando Milioli – USP. Trabalho e publicações.
- Paulo Selegim Jr – USP. Supervisor Pós-Doc.
- Josmar Davilson Pagliuso – USP. Supervisor Pós-Doc.
- Thiago Aquino – SATC – NEP.
- Lorival Mendes – UFEI.
- Ivonete Ávila – UNESP.

4. Financiamentos e bolsas de estudo.

Pretende-se buscar financiamentos à pesquisa e bolsas de estudo para alunos de Pós-Graduação e Iniciação Científica junto a instituições de fomento, como a FAPESP e em parcerias com a indústria.

A captura de carbono é um tema sensível na atualidade e tem havido muitas iniciativas, no âmbito internacional e também, nacional, na busca do desenvolvimento de tecnologias que evitem que o CO₂ gerado nos processos industriais alcance a atmosfera.

Conforme já mencionado no item anterior, dentre as iniciativas internacionais mais importantes, pode-se citar os consórcios CCSI e CCSI2 (Carbon Capture Simulation Initiative – 1 e 2), que envolvem universidades, centros de pesquisa e a indústria dos Estados Unidos, e que recebem financiamentos governamentais e da iniciativa privada e são detalhadamente descritos no projeto, Anexo A.

Aqui no Brasil, a colaboração estabelecida entre a PUC do Rio Grande do Sul e o NEP, Núcleo de Energia e Síntese de Produtos, da SATC (criado por iniciativa da indústria carbonífera de Santa Catarina), contam com o apoio da REPSOL, empresa multinacional espanhola de energia e petroquímica. Nesta parceria PUC-RS, REPSOL e NEP-SATC, a

proposta é o desenvolvimento de materiais adsorventes de CO₂ para aplicação em DAC (*Direct Air Capture*), uma parceria que recebe recursos da REPSOL.

Aqui no Brasil, como já citado acima, há o *Research Center for Greenhouse Gas Innovation* (Centro de Pesquisa para Inovação em Gases de Efeito Estufa) da POLI-USP, sob comando do Professor Julio Romano Meneghini, que desenvolve projetos em captura e utilização de carbono, gases do efeito estufa e descarbonização, em parceria e com apoio de empresas como a Braskem, REPSOL-Sinopec Brasil, Shell, Eneva, Petronas, dentre outras.

A presente proposta de pesquisa visa desenvolver ferramenta de análise teórica voltada para captura de carbono com objetivo de contribuir para acelerar o desenvolvimento e otimização de tecnologias de captura de carbono, e propõe ainda, estudos experimentais da cinética química da carbonatação mineral; duas propostas que compõem pontos de interesse dos esforços atuais para contenção do efeito estufa, e assim, conta com grande potencial para estabelecimento de parcerias e apoios financeiros.

5. Publicações e divulgação de resultados de pesquisa

Os resultados de pesquisa obtidos ao longo dos trabalhos desenvolvidos na vigência deste processo Professor visitante serão divulgados através da produção de relatórios e publicações de trabalhos em congressos e revistas científicas especializadas.

O tema proposto é bem atual e as pesquisas propostas são bastante desafiadoras. Ao final do trabalho, o aluno terá obtido uma boa formação em Engenharia Térmica e Fluidos, e também em cinética química. Modelagem matemática em captura de carbono constitui ferramenta teórica útil no sentido de acelerar o desenvolvimento de tecnologias de captura de CO₂, e é exatamente nessa linha que se inserem as iniciativas CCSI e CCSI2 do governo norte americano. Com relação às investigações experimentais da cinética da carbonatação mineral, a literatura carece de informações específicas sobre os sorbentes que se irá estudar, e informação útil sobre a cinética de reação e modelagem de microescala podem ser obtidas deste trabalho. Assim, ambas as partes do projeto tem potencial para publicações em periódicos como:

- Physics of Fluids
- Chemical Engineering Science
- Industrial & Engineering Chemistry Research
- AIChE Journal
- Powder Technology
- Canadian Journal of Chemical Engineering
- Applied Mathematical Modeling
- Computational & Applied Mathematics

por exemplo, onde esta pesquisadora vem já publicando ao longo dos anos, e também para publicações e apresentações de trabalhos em eventos como:

- NETL Virtual Workshop on Multiphase Flow Science
- AIChE Annual Meetings
- ICMF - International Conference on Multiphase Flow
- ISTP - International Symposium on Transport Phenomena
- ICCHMT - International Conference on Computational Heat, Mass and Momentum
- CFB - International Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidized Bed Technology
- FLUIDIZATION - International Conference on Fluidization
- CILAMCE - Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering
- COBEM - ABCM International Congress of Mechanical Engineering
- ENCIT - Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering
- COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química
- ENEMP - Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados
- CNMAC - Congresso Nacional de Matemática Aplicada

eventos que esta proponente tem frequentado e onde tem publicado trabalhos.

6. Possibilidade de colaboração junto à graduação em Engenharia Mecânica da UFSCAR

Caso venha a se tornar de interesse, a proponente pode ministrar aulas à graduação da Engenharia Mecânica da UFSCAR, como colaboradora ou responsável, em alguma disciplina pertencente à sub-área Engenharia Térmica e Fluidos.

Cita-se aqui que, no ano de 2023, a proponente ministrou as aulas da disciplina FT5, para os alunos do quarto ano do curso de Engenharia Mecânica da UFSCAR.

ANEXO A Projeto de Pesquisa – abordagem numérico computacional.

Título: “Captura de carbono dos gases de exaustão de câmaras de combustão: Uma abordagem multiescala em modelagem de dois fluidos.”

Proponente: [Christian L C C Milioli](#)

Projeto de pesquisa a ser desenvolvido no DEMEC-UFSCAR

	pg
1. Relevância do tema para a área em que o projeto proposto está inserido.....	14
2. Exequibilidade do projeto.....	15
3. Resumo da proposta.....	16
4. Introdução.....	17
5. Objetivos.....	20
6. Detalhamento e fundamentação teórica.....	20
6.1. A natureza multiescala dos escoamentos gás-sólido desenvolvidos em <i>risers</i>	21
6.2. Modelos de turbulência.....	27
6.3. Modelos de arrasto.....	29
6.4. Efeitos friccionais.....	31
6.5. Reação de captura de carbono por sorbente sólido em LFCs.....	34
7. Proposta de pesquisa.....	36
8. Metodologia.....	38
9. Procedimento numérico.....	42
10. Procedimento de filtragem.....	42
11. Simulações computacionais/Infraestrutura computacional.....	43
12. Simulações altamente resolvidas/cluster de computadores dedicado.....	44
13. Simulações de grandes escalas/plataforma multiusuários.....	46
14. Motivação para abordagem multiescala neste projeto.....	47
15. Lista de símbolos.....	49
16. Equacionamento.....	51
17. Propostas de orientação de trabalhos de Doutorado, Mestrado, IC/TCC.....	61
17.1. Proposta de pesquisa 1.....	61
17.2. Proposta de pesquisa 2.....	62
17.3. Proposta de pesquisa 3.....	62
17.4. Proposta de pesquisa 4.....	63
17.5. Proposta de pesquisa 5.....	63
17.6. Proposta de pesquisa 6.....	64
17.7. Proposta de pesquisa 7.....	65
17.8. Proposta de pesquisa 8.....	65
18. Cronograma físico de execução.....	66
19. Orçamento e cronograma financeiro.....	66
19.1. Orçamento/Justificativa.....	66
20. Bibliografia.....	68

1.Relevância do tema para a área em que o projeto proposto está inserido

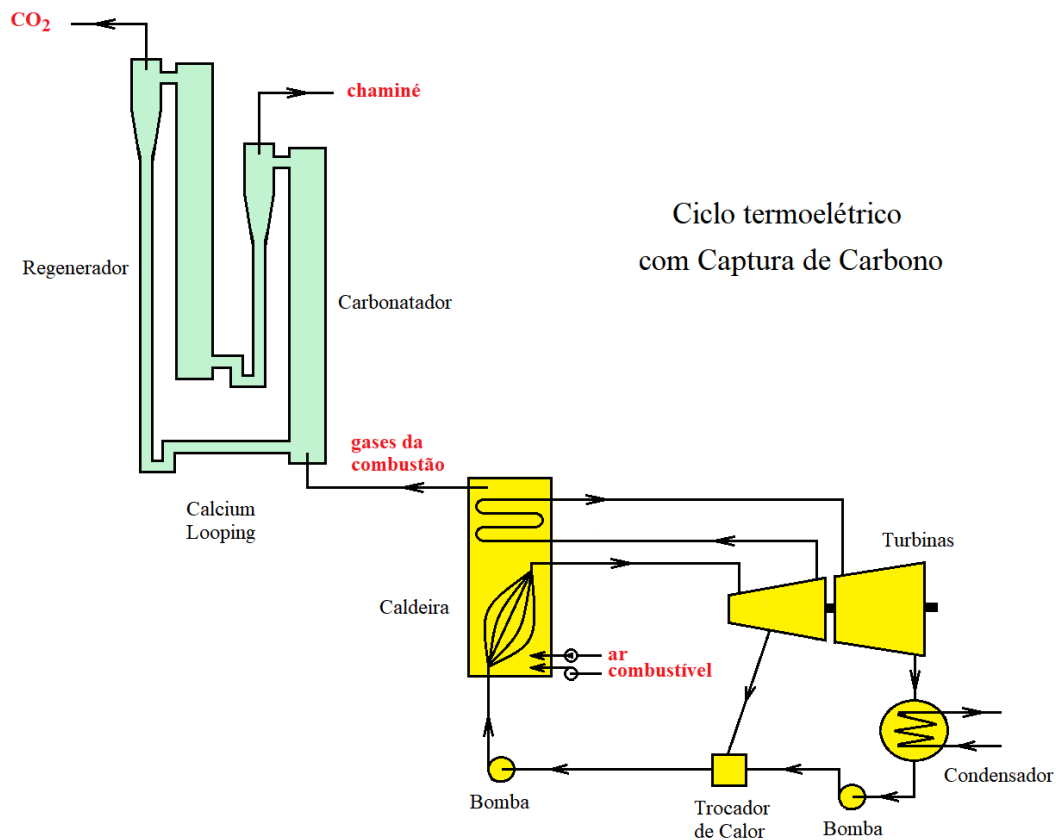


Figura 1. Desenho esquemático de um ciclo de geração termoelétrica e ciclo Calcium Looping acoplado

Nas câmaras de combustão de caldeiras de ciclos termoelétricos queimam-se combustíveis e dióxido de carbono é gerado dentre os produtos de combustão devendo então ser contido para evitar que atinja a atmosfera. Propõe-se estudar a captura de carbono, CO₂, em reatores de leito fluidizado como os aplicados em ciclos *calcium looping*, via simulação numérico computacional. Todo embasamento teórico e metodologia a ser aplicada se encontram detalhadamente descritos nos diferentes itens, apresentados abaixo, no corpo deste projeto.

A presente proposta de pesquisa se aplica a ciclos de geração termoelétrica que pertencem ao universo da Termodinâmica e das Máquinas Térmicas. Ao mesmo tempo, esta proposta toca em um ponto nevrálgico da atualidade, o efeito estufa, que vem crescentemente causando preocupação a ponto de redefinir políticas de prospecção de combustíveis fósseis em países como os Estados Unidos.

O fato é que, mesmo sendo desejável, não é realista imaginar a curto ou médio prazos a eliminação completa do uso dos combustíveis fósseis, e plantas de potência como a ilustrada esquematicamente na figura 1 estarão presentes por muitos anos.

Ao longo da última década, apenas nos Estados Unidos, cerca de 40% da eletricidade consumida no país foi gerada utilizando plantas de potência à base de carvão pulverizado (Miller et al., 2014). A figura 2 ilustra o consumo atual de combustíveis fósseis nos

Estados Unidos e a projeção de consumo para 2040. Em vista disso muitas iniciativas para contenção de emissões de CO₂ tem sido tomadas, podendo-se citar as iniciativas denominadas CCSI e CCSI-2, *Carbon Capture Simulation Initiative* fases 1 e 2, que englobam simulação e modelagem avançada multi-escala voltadas para desenvolvimento de tecnologias de captura de carbono. É neste contexto que se insere a presente proposta que objetiva um tema atual de grande relevância, captura de carbono.

2. Exequibilidade do projeto

A presente proposta pode ser implementada de imediato.

Esta pesquisadora tem uma extensa experiência na linha de pesquisa que compreende a presente proposta sendo capaz de, prontamente, desenvolver os estudos propostos e orientar trabalhos de Pós-Doutorado, Doutorado, Mestrado, Iniciação Científica e de Conclusão de Curso na área.

Nos itens 9, 12, 13, 14 e 20 deste projeto são apresentados dados sobre metodologia, infraestrutura necessária e orçamento com descrições do CFD MFIX, de máquinas de alto desempenho e plataformas multiusuários que se aplicam na execução desta proposta de trabalho, mas é possível iniciar a pesquisa de imediato antes da montagem do laboratório de simulação *in loco*.

Plataformas multiusuários como o cluster Euler do ICMC-USP permitem acesso remoto via *softwares* como PUTTY ou MOBA que estabelecem conexões remotas seguras SSH (*secure socket shell*) de forma que, esta pesquisadora ou um aluno de IC/TCC ou Pós-Graduação pode acessar estes clusters, remotamente, de Guaratinguetá, fazendo *uploads* e *downloads*, disparando simulações, alterando arquivos no interior de suas áreas de usuário, etc. Para que tais acessos sejam permitidos é necessário entrar em contato com as administrações dos sistemas e pedir o acesso com criação de conta e área de usuário mediante comprovação por parte do pesquisador solicitante de pertencer a instituição de Ensino e Pesquisa do Estado de São Paulo aceitando, para tanto, a condição de fazer uso de área na plataforma com finalidade única de pesquisa. E, embora houvesse a intenção de que a utilização de tais plataformas se tornasse paga, elas permanecem de utilização gratuita.

O CFD a ser empregado nos estudos propostos é o *open source code* MFIX, disponibilizado pelo NETL – *National Energy Technology Laboratory* do Departamento de Energia dos Estados Unidos. O código MFIX é utilizado no mundo todo por importantes grupos de pesquisa como o *Multiphase Flow Research Group* da Universidade de Princeton. O MFIX, sendo um *open source code*, oferece ao usuário acesso livre e total ao seu código fonte, permitindo modificações de implementações já existentes e também novas implementações e, sendo usado no mundo todo, está em constante desenvolvimento. MFIX possui um *solver* muito robusto e suas últimas versões oferecem ferramentas flexíveis para geração de geometrias e malhas numéricas. Além disso, sua distribuição é gratuita, podendo ser baixado do *site* do NETL e prontamente instalado e utilizado.

Assim, esta pesquisa pode ser prontamente implementada em vista de imediato e gratuito acesso a CFD e máquina de alto desempenho.

Obviamente é desejável e necessária a busca de financiamentos para montagem, *in loco*, de laboratório de computação adequado à linha de pesquisa. Um laboratório próprio oferece flexibilidade e independência. Também é necessário buscar bolsas para alunos de Pós-Graduação e IC interessados em trabalhar na área. Mas, alunos de TCC, por exemplo, podem iniciar seus trabalhos de conclusão de curso imediatamente.

3. Resumo da proposta:

O trabalho proposto no presente projeto de pesquisa pretende desenvolver modelagem matemática para o processo de captura de carbono proveniente dos gases de exaustão de combustores de plantas termoelétricas, e assim contribuir para contenção de gases de efeito estufa. Será considerado processo desenvolvido em carbonatador de leite fluidizado circulante numa configuração de pós-combustão para a captura de dióxido de carbono.

A pesquisadora proponente tem desenvolvido pesquisa continuada em modelagem da fluidodinâmica de escoamentos complexos gás-sólido, o que inclui dois períodos como *visiting researcher* na Universidade de Princeton. Com relação a processos reativos, esta pesquisadora desenvolveu, ao longo dos quatro anos de seu doutorado, estudos de modelagem relativos ao processo de absorção de óxidos de enxofre por calcário.

Os estudos desenvolvidos por esta proponente, acima citados, contaram com apoios da CAPES, CNPq e da FAPESP (processos: 2003/00662-1; 2008/50876-1; 2009/05732-4; 2010/20083-0; 2011/06604-0; 2011/11278-4; 2013/03745-7; 2014/11359-2 e 2015/22224-3; 116142/2019-7).

Propõe-se estudar a captura de carbono pela aplicação de sorbentes sólidos e, propõe-se realizar estes estudos em duas etapas distintas; a primeira etapa consistindo de simulações altamente resolvidas, utilizando modelos microscópicos fluidodinâmico e reativo, visando obtenção de correlações sub-malha para coeficientes efetivos de taxa de reação na captura de CO₂. Tais correlações sub-malha, obtidas nesta primeira etapa do trabalho, deverão ser aplicadas a simulações de grandes escalas de plantas reais descritas na literatura, numa segunda etapa. Os resultados de simulação serão comparados a resultados experimentais reais, o que permitirá testar a acuracidade das correlações sub-malha com possibilidade de ajuste das mesmas. O sucesso na obtenção de correlações sub-malha realistas, fisicamente embasadas, poderá significar contribuição significativa para o estado da arte representando desenvolvimento de ferramenta de simulação passível de ser aplicada no sentido de acelerar desenvolvimentos industriais na captura de carbono.

4.Introdução:

Desde a revolução industrial, combustíveis fósseis tem promovido o crescimento da economia mundial o que conduziu a uma prosperidade generalizada. A vida moderna, como ela é hoje, com seus confortos e desenvolvimento, depende de ampla disponibilidade de energia. Os combustíveis fósseis ajudaram a construir o mundo como ele é hoje e não há perspectivas de inversão deste quadro em futuro previsível.

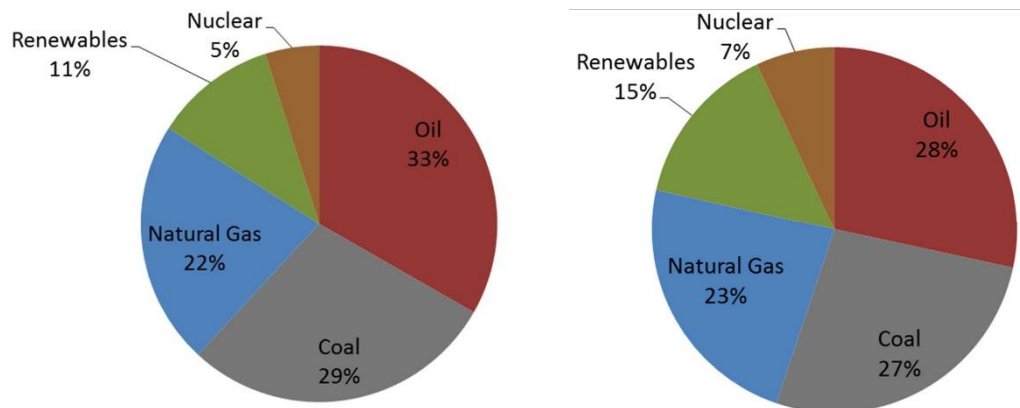


Figura 2. Importância de diferentes fontes de energia para geração termoeleétrica em 2011, à esquerda, e, projeção para 2040, à direita. U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook 2012, DOI/EIA-0484(2012)

Embora desejável, não é realista imaginar a eliminação do uso dos combustíveis fósseis a curto prazo, portanto. Ao longo da última década, apenas nos Estados Unidos, cerca de 40% da eletricidade consumida no país foi gerada utilizando plantas de potência à base de carvão pulverizado (Miller et al., 2014). A figura 2 ilustra esta situação, com previsão de continuada e intensa utilização de combustíveis fósseis ao longo das próximas décadas. Surge, assim, um desafio para a engenharia, conter o CO₂, principal causador do efeito estufa, liberado na queima dos combustíveis fósseis. O CO₂ deve ser capturado e armazenado ou contido de forma a impedir que alcance a atmosfera.

Embora o conceito de captura e armazenamento de carbono tenha sido primeiramente sugerido nos Estados Unidos em 1977, nada de realmente concreto foi realizado até os anos 90 (Marchetti, 1977; Miller et al., 2015). Devido à importância da contenção das emissões de CO₂, muitas iniciativas vem sendo tomadas nas duas últimas décadas a fim de minimizar ou mesmo eliminar tais emissões. Contudo, as correntes tecnologias de captura e armazenamento de carbono tem que ser melhoradas e devem amadurecer antes que possam efetivamente ser aplicadas em larga escala na indústria e efetivamente mitigar o problema. Um ponto importante é que tais tecnologias sejam economicamente viáveis, uma vez que a captura de carbono consome parte da energia gerada na planta o que consiste num *penalty* que em última análise pode levar à diminuição da eficiência das plantas de potência e a um aumento significativo do custo de energia elétrica. O projeto, mesmo em escala piloto, de sistemas para captura de carbono é extremamente desafiador pois não há abundância de dados experimentais sobre a eficiência de captura sob diferentes condições operacionais e uma abordagem via estrutura hierárquica de parâmetros relevantes e sistemas físicos tem sido adotada de forma sequencial a partir de diferentes unidades de captura de CO₂ em escala de

laboratório, tais resultados são utilizados para calibrar estatisticamente os parâmetros do modelo físico, e distribuições de parâmetros obtidas destas calibrações em escala de laboratório são usadas para facilitar a previsão de escalas maiores (Xu et al., 2017). Na prática a otimização do processo de *scale up* é vital para viabilidade comercial (Xu, et al., 2017; Abadie et al., 2014; Haszeldine, 2009).

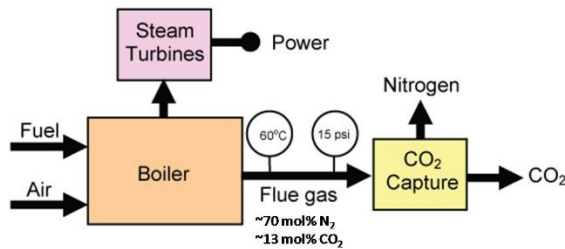
Diferentes configurações físicas de plantas de potência vem sendo estudadas havendo três opções básicas para captura de CO₂, a saber; captura em pós-combustão, oxí-combustão e captura em pré-combustão (Figura 3). Atualmente, o principal foco do Departamento de Energia do Estados Unidos em seu programa de captura de carbono, é a captura em pós combustão uma vez que, quase todas as instalações a gás natural e a carvão do país poderiam se beneficiar das tecnologias em desenvolvimento para esta configuração de captura, que também é extensível para outros tipos de instalações como refinarias e fábricas de cimento (Miller et al., 2015; U.S. Energy Information Administration. Table 4.3. Existing capacity by energy source, 2013).

Além disso, diferentes processos para captura do CO₂ foram desenvolvidos, como a aplicação de contadores de membrana que separaram o CO₂ da mistura gasosa que deixa um combustor (Akan et al., 2020), ou como o tratamento de gases via processo de *scrubbing* que aplica soluções de aminas como a monoetanolamina-MEA (Alie et al., 2005; Rochelle, 2009; Wang et al, 2017; Wang et al., 2018; Wang et al., 2018), ou ainda captura aplicando sorbentes sólidos e, mais recentemente, vem sendo estudados os chamados sorbentes micro-encapsulados (MECS), considerados promissores sorbentes para CO₂ por sua alta taxa de captura, baixos custos de fabricação e consumo eficiente de energia (Wang et al., 2019). Embora o processo de *scrubbing* aplicando aminas seja já considerado uma tecnologia madura, pronta para aplicação em escala industrial, tal processo pode causar problemas como corrosão levando à degradação do equipamento, fato que motivou a busca por tecnologias alternativas de contenção de CO₂ (Kittel et al., 2009; Soosaiprakasam e Veawab, 2008). Estudos realizados na última década mostraram que sorbentes sólidos baseados em metais alcalinos e alcalino-terrosos são uma promissora alternativa para eficiente captura de dióxido de carbono (Abbasi e Aratoopour, 2010; Hayashi et al., 1998; Ryu et al., 2005). Há muitos estudos aplicando óxido de cálcio como sorbente para CO₂ em ciclos *calcium looping* (Alonso et al., 2010; Diego et al., 2016) ou aplicando carbonatos de metais como sódio, potássio e magnésio, com sucesso.

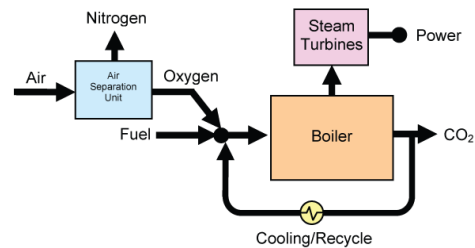
A tecnologia de fluidização que inclui os leitos fluidizados circulantes é largamente aplicada na indústria em diferentes áreas como a indústria química, petroquímica, farmacêutica, de alimentos e de geração de energia. A aplicação de reatores de leito fluidizado para captura de carbono num processo de pós-combustão aplicando sorbentes sólidos é relativamente nova. Esta aplicação inclui reatores carbonatadores, onde um sorbente sólido reage com o dióxido de carbono dos gases resultantes de combustão retirando o CO₂ da mistura gasosa que alcançará a atmosfera; e reatores calcinadores ou regeneradores que regeneram o sorbente sólido liberando CO₂ puro que pode ser, então, armazenado (Ghadirian, et al., 2019). Shimizu et al., 2010, estudaram diferentes configurações para um ciclo incluindo separação de dióxido de carbono para

verificar qual combinação, carbonatador borbulhante/circulante, regenerador borbulhante/circulante, apresentaria melhor performance.

Captura pós-combustão



Oxi-combustão



Captura pré-combustão

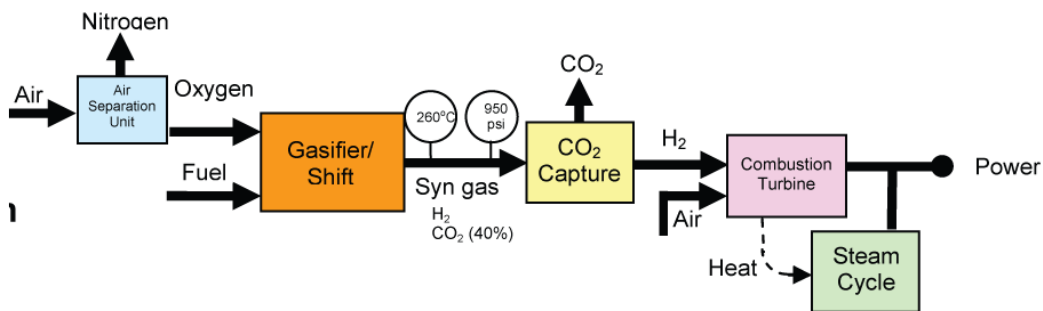


Figura 3. Opções para captura de carbono em plantas de potência. Syamlal, M. 23rd International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Bangkok, Thailand, 2014.

Neste contexto se inserem as iniciativas denominadas CCSI e CCSI-2, *Carbon Capture Simulation Initiative* fases 1 e 2, que englobam simulação e modelagem avançada multi-escala voltadas para desenvolvimento de tecnologias de captura de carbono. Estas iniciativas que reúnem laboratórios de pesquisa do governo Americano bem como Universidades e Indústria e cujo objetivo final é desenvolver ferramentas de simulação confiáveis que tem o potencial de diminuir drasticamente o tempo de desenvolvimento dessas tecnologias.

5. Objetivos:

Focando apenas no processo de captura de CO₂:

1. Contribuição para o desenvolvimento de modelos reativos sub-malha para simulação de grandes escalas.
2. Testes preliminares de modelos sub-malha, que venham a ser obtidos, em simulações de grandes escalas para validação.
3. Contribuição para desenvolvimento de ferramenta de simulação, modelo matemático, passível de ser aplicada no sentido de auxiliar a aceleração do desenvolvimento de tecnologias de captura de carbono, podendo funcionar, por exemplo, como ferramenta de apoio para scale-up.

6. Detalhamento e fundamentação teórica:

A configuração básica de um ciclo de leito fluidizado circulante (LFC) consiste de um reator ou *riser*, onde se desenvolve o escoamento gás-sólido, e onde as partículas são transportadas pelo gás do escoamento; de um ciclone alocado no topo do *riser* que separa o gás e o sólido; de um *stand pipe* para retorno do sólido separado no ciclone até a entrada do reator, e de equipamentos para controle de escoamento, como silos e a válvula L ou J (Ghadirian et al., 2019). Uma das grandes aplicações de *loops* LFC é a indústria de geração termoelétrica que é uma das grandes responsáveis pelas emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera. Considerando uma planta de potência LFC que inclua captura de carbono em pós-combustão aplicando sorbentes sólidos, reatores carbonatadores e regeneradores compõem o *loop*. O reator carbonatador é o equipamento no interior do qual o dióxido de carbono é retirado da mistura de gases da exaustão que deixa o combustor LFC. O regenerador é o reator onde o sorbente sólido é regenerado por calcinação, sendo o sólido regenerado devolvido à entrada do reator carbonatador e o CO₂ puro encaminhado para posterior armazenamento ou utilização.

A Figura 4 mostra o desenho esquemático de uma planta de potência incluindo captura de carbono numa configuração de captura em pós-combustão. O *boiler*, na figura 4, é um ciclo LFC, e esta figura também mostra, em seu bloco PCC (*post combustion capture*), a captura de carbono, que numa planta real compõe o loop LFC na forma de reatores de leito fluidizado adicionais. A Figura 5 mostra o desenho esquemático dos reatores carbonatador e regenerador correspondentes ao bloco PCC da Figura 4.

O trabalho de pesquisa, presentemente proposto, vai tratar unicamente do processo de captura de carbono por sorbente sólido que tem lugar num reator carbonatador em configuração de pós-combustão. No caso, o reator carbonatador considerado será um leito fluidizado circulante que é alimentado com sorbente fresco e/ou regenerado e com os gases de exaustão do combustor de uma planta de potência.

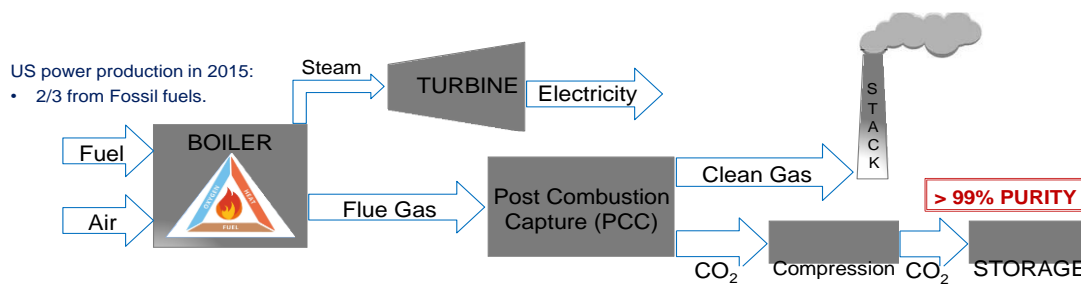


Figura 4. Diagrama esquemático de uma planta de potência a carvão pulverizado. O boiler é um ciclo LFC. (Zamarripa et al., 2017)

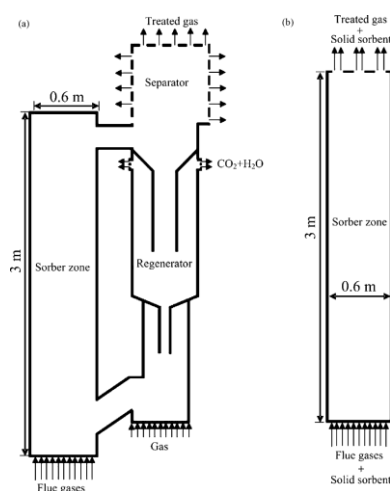


Figura 5. Desenho esquemático dos reatores carbonatador e regenerador à esquerda, à direita, reator carbonatador em detalhe. (Khongprom & Gidaspow, 2010).

6.1.A natureza multi-escala dos escoamentos gás-sólido desenvolvidos em risers

Reatores químicos multifásicos são um tema central na engenharia química pela multiplicidade e importância de suas aplicações. No interior de tais reatores se desenvolvem escoamentos complexos multi-escala que podem envolver fases diferentes da mesma substância, como um líquido e seu vapor, ou substâncias diferentes em diferentes estados físicos envolvendo a presença de bolhas ou aglomerados. De acordo com Prosperetti e Tryggvason, 2007, estima-se que mais da metade de tudo o que se produz na sociedade industrial moderna depende, em alguma extensão, de algum processo ou escoamento multifásico. Entre os reatores multifásicos de grande aplicação industrial figuram os reatores de leito fluidizado, que são intensamente utilizados nas indústrias química, petroquímica e de energia.

O presente estudo foca no escoamento multifásico gás-sólido desenvolvido no interior de um reator carbonatador de leito fluidizado circulante onde a fase gás é a mistura de gases de exaustão de um *boiler* para geração termoelétrica e o particulado é o sorbente

sólido que irá retirar o CO₂ da mistura gasosa para posterior armazenamento impedindo que o mesmo atinja a atmosfera.

Um fator preponderante para escoamentos multifásicos em geral e, também, para o escoamento gás-sólido desenvolvido no interior do LFC carbonatador, é uma boa mistura entre as fases, o que é essencial para promover adequadamente o transporte de espécies e energia. Contudo, este desejável contato entre o gás e o sólido é difícil de se alcançar uma vez que o estado de distribuição uniforme é instável, dando origem a estruturas não uniformes que abrangem um largo *range* de escalas de comprimento e tempo em escoamentos com elevados gradientes de concentrações de fases. Horio, 1997, cita o fato de, durante os primeiros estágios de pesquisa em fluidização, iniciados no final dos anos 30, pelo desenvolvimento dos primeiros processos de craqueamento catalítico fluido, os pesquisadores não conseguiram compreender os decepcionantes baixos valores das taxas de conversão dos processos; sendo que tais baixos valores de rendimento se deviam à heterogeneidade multi-escala dos escoamentos, à época, muito mal compreendida e não apropriadamente levada em conta em projetos.

De acordo com Sundaresan, 2000, escoamentos gás-sólido presentes em processos industriais aplicam particulados com um largo *range* de distribuição de tamanhos com diâmetros médios que variam entre 50 e 100 μm , e frações volumétricas de sólido que vão desde 0.01, em tubos reatores, até 0.50 em leitos fluidizados densos. Em tais escoamentos, observa-se então, largos ranges de números de Stokes e números de Froude, sendo que, para os casos mais diluídos, formam-se estruturas coerentes de partículas denominadas *clusters*, *streamers* ou *strends*, dependendo de sua forma, enquanto se observa o surgimento de bolhas nas suspensões gás-sólido densas.

Os escoamentos gás-sólido desenvolvidos no interior de LFCs carbonatadores são escoamentos rápidos com distribuição espacial de sólido altamente não uniforme que se desenvolve numa topologia a *clusters* que se formam e se desfazem, coalescem e se quebram em *clusters* menores ao longo de toda extensão do *riser* e ao longo de todo o tempo de funcionamento da máquina, com alta taxa de recirculação de sólido e escoamento descendente junto às paredes. Esta estrutura a *clusters* impõe valores elevados de velocidade de deslizamento entre o gás e o particulado, e a natureza instável das estruturas coerentes é o que torna a descrição fluidodinâmica dos escoamentos em LFCs, um grande desafio. Um outro fator importante a ser citado é que, enquanto em turbulência monofásica se assume a existência de uma cascata de escalas turbulentas numa clara separação de escalas que impõe uma rígida organização hierárquica de escalas de tempo, comprimento, energia, vorticidade e velocidade às estruturas turbulentas, desde as maiores escalas vinculadas à geometria do equipamento descendo até às escalas dissipativas de Komolgorov; em escoamentos gás-sólido não se pode supor a existência de qualquer tipo de separação de escalas e, até o presente, tudo indica que *clusters* pertencentes a diferentes escalas de tempo e comprimento interagem afetando-se livremente, de diferentes maneiras, sem obedecer a qualquer nível de hierarquia (Tan e Goldhirsch, 1998). Conforme observado por van der Hoef et al., 2006, as maiores estruturas em escoamentos gás-sólido e granulares, podem ser da ordem do metro e, ainda assim, são diretamente influenciadas por interações partícula-partícula e gás-partícula que ocorrem na escala do milímetro ou do micron. Esta falta de separação de

escalas característica destes escoamentos é outro fator que contribui imensamente para a dificuldade de sua descrição fluidodinâmica.

Uma vez que as menores escalas temporais das estruturas coerentes da fase sólido são ordens de magnitude maiores que os avanços de tempo praticados nas simulações, todas as escalas temporais de clusters são captadas nos procedimentos numéricos (Sharma et al., 2000). A dificuldade, portanto, repousa em capturar e resolver as escalas espaciais.

A denominada micro-escala espacial compreende todas as escalas inferiores à menor estrutura coerente do escoamento. Estas microestruturas compreendem tamanhos da ordem do micron. A macro-escala espacial compreende todas as estruturas coerentes de tamanhos superiores ao tamanho da célula numérica aplicada a uma simulação de grandes escalas (SGE) e inferiores às máximas dimensões do domínio físico. Macro-estruturas tem dimensões compreendidas no *range* entre centímetros e metros. A meso-escala se encontra, então, no *gap* entre micro e macro-escalas, com tamanhos superiores ao da menor estrutura coerente e inferiores ao tamanho da célula SGE, com ordens de grandeza entre milímetros e centímetros.

Agrawal et al., 2001, observaram que estruturas coerentes surgem em consequência de instabilidades associadas ao movimento relativo entre as fases gás e sólido e também, devido à dissipação de energia associada à flutuação no movimento das partículas causada por choques inelásticos e amortecimento viscoso. De acordo com Agrawal et al., 2001, as menores estruturas coerentes presentes num escoamento gás-sólido terão o tamanho médio de 10 diâmetros de partícula, considerando escoamento monodisperso.

Sundaresan et al., 2001, estudaram a origem e a hierarquia das instabilidades que levam à formação de meso-estruturas em escoamentos gás-sólido. No caso de leitos fluidizados densos ou borbulhantes, perturbações unidimensionais denominadas *traveling waves*, emergem do estado de fluidização uniforme quando os efeitos inerciais superam as tensões da fase sólido. As perturbações unidimensionais dão origem a perturbações bidimensionais consideradas reminiscências de bolhas de gás. Glasser et al., 1998, mostraram que estas perturbações também estão presentes em leitos fluidizados diluídos ou circulantes e Sundaresan et al., 2001, apontam que dois mecanismos são responsáveis pela origem das estruturas de meso-escala; as interações entre as duas fases e as colisões inelásticas entre as partículas sólidas.

As estruturas de macro-escala são as responsáveis pela mistura em larga escala no interior dos reatores. Sua formação, crescimento e propagação são diretamente influenciadas pelo tamanho do reator, por sua geometria, e pelas configurações das fronteiras físicas de entrada e de saída (van den Akker, 1998).

Conforme já mencionado, estas estruturas pertencentes a diferentes escalas espaciais se afetam mutuamente sem respeitar a qualquer hierarquia de escalas e ao longo de toda a extensão e por todo o tempo do funcionamento do reator.

O projeto e desenvolvimento de reatores de leito fluidizado são realizados através do empiricismo convencional e baseiam-se no escalonamento gradual de plantas de demonstração, o que incorre em altos custos e elevadíssimos tempos de execução. Pode-se citar como exemplo a planta de demonstração de combustão em leito fluidizado circulante do projeto Nucla nos Estados Unidos. A usina foi escalonada a partir de uma planta com capacidade de 36 MWe para 100 MWe. O valor despendido para construção, operacionalização e colocação em partida foi de 319 milhões de dólares (em valores atualizados) e seu desenvolvimento levou quatro anos e meio.

Em vista dos altos custos e elevados tempos de execução relacionados ao desenvolvimento empírico de reatores de leito fluidizado, há um crescente interesse tanto por parte da indústria quanto por parte da academia na utilização de simulação numérica como ferramenta de auxílio a projetos. Contudo, não é possível escrever um único modelo numérico que contenha em si todos os detalhes das interações partícula-partícula e gás-partícula para um equipamento em escala industrial. Em vista da natureza multi-escala dos escoamentos gás-sólido, é comum que se recorra a uma abordagem multi-escala para o equacionamento de sua modelagem matemática (van der Hoef, et al., 2006; Sundaresan et al., 2018). A idéia é construir uma descrição matemática do escoamento gás-sólido desenvolvido no interior do reator de leito fluidizado através de uma hierarquia de modelos escritos para as diferentes faixas de escalas espaciais que levem em conta diferentes níveis de detalhe a respeito das interações partícula-partícula e gás-partícula, de forma que resultados de modelos mais fundamentais alimentem simulações aplicando modelos para grandes escalas.

A abordagem multi-escala pode envolver diferentes níveis e tipos de modelagem baseadas em diferentes métodos. O denominado *Particle-Resolved direct numerical simulation* (PR-DNS) foi concebido buscando resolver todas as escalas de estruturas coerentes do escoamento, sendo as partículas rastreadas via aproximação Lagrangeana pela aplicação da segunda lei de Newton a cada partícula individual, sendo as interações entre partículas levadas em conta através de modelos tipo esfera-dura ou esfera-macia (Prosperetti e Tryggvason, 2009; Tem Cate e Sundaresan, 2006; Ladd, 1994; Ozel et al., 2017). Este modelo provê resultados que permitem equacionar interações partícula-partícula e gás-partícula na forma de modelos constitutivos (Beetstra et al., 2007) sendo capaz de resolver completamente as estruturas do escoamento sem necessidade de adoção de hipóteses simplificadores mas, pelo seu alto custo computacional permite simular sistemas com limitado número de partículas, algo em torno de 10^5 partículas.

Outra abordagem é o método Látice-Boltzmann, que fornece um nível bem detalhado de descrição das interações entre o gás e o sólido. Através deste método, o campo de escoamento de gás é modelado em escalas menores que o tamanho de partícula. As interações entre gás e sólido são incorporadas dispendo as partículas em látice e impondo condições de contorno de não deslizamento sobre a superfície de cada partícula. Este método permite medir muito bem a efetiva troca de momentum entre as duas fases e resolve em detalhes o campo de escoamento entre duas esferas vizinhas (Ladd, 1994; Ladd e Verberg, 2001). O objetivo de simulações Lattice-Boltzmann, do ponto de vista do projeto de reatores, é construir modelos de arrasto entre as fases a serem aplicados a simulações de grandes escalas de sistemas gás-sólido densos.

O *Computational Fluid Dynamics Discret Element Method* (CFD-DEM), representa um nível de abordagem em escala ligeiramente mais grosseira, numa abordagem Euler-Lagrange; Euleriana para o gás e Lagrangeana para o sólido. Este método aplica uma estrutura Euleriana de equações localmente médias para a fase gás e a segunda lei de Newton para cada partícula individual sendo capaz de lidar com sistemas incluindo milhões de partículas levando em conta diferentes interações entre as mesmas como efeitos eletrostáticos, de van der Waals ou pontes líquidas entre partículas molhadas (Tanaka et al., 1993; Capecelatro e Desjardins, 2013). Simulações CFD-DEM, no entanto, exigem modelos de fechamento para as forças de interação entre fases na interface e tensões efetivas da fase fluido. Seus resultados podem ser usados para equacionar tensões na fase partícula, arrasto para sistemas de escalas maiores, mistura e dinâmica de agregação.

O *Multiphase Particle-In-Cell* – MPPIC se aplica bem a simulações de plantas em escala de laboratório ($\approx 0.1 m$) (Snider, 2001; O'Rourke e Snider, 2010), enquanto que o método *Filtered Multiphase Particle-In-Cell* (FMP-PIC) é capaz de lidar bem com experimentos computacionais na escala comercial ($\approx 10 m$) (Patankar e Joseph, 2001; Lu et al., 2017). Ambos incorporam bem o efeito de distribuição de tamanhos de partículas. Contudo, ambos exigem modelos de fechamento constitutivos e não tratam bem com efeitos de forças entre partículas. Seus resultados podem ser diretamente aplicados em apoio a projetos de reatores.

O modelo de dois fluidos *Two Fluid Model* (TFM) ou *Microscopic Two Fluid Model* (MTFM), modelo de dois fluidos microscópico, baseado na Teoria Cinética dos Escoamentos Granulares (TCEG) (Lun, et al., 1984), é o modelo para o qual ambas as fases são tratadas como meios contínuos interpenetrantes em equilíbrio termodinâmico. As equações do modelo de dois fluidos foram estabelecidas por Johnson e Jackson nos anos 60 e este modelo simula desde escoamentos detalhados desenvolvidos em domínios fluidos reduzidos aplicando malhas numéricas refinadas na forma de simulações altamente resolvidas, até reatores em escala de laboratório e em escala piloto exigindo, em ambos os casos, fechamentos constitutivos para as escalas menores cujos detalhes são perdidos no procedimento de solução numérica. As chamadas High Resolved Simulations (HRS) ou, simulações altamente resolvidas, são utilizadas para levantar os denominados fechamentos sub-malha para simulações de grandes escalas de reatores de dimensões industriais.

Por fim, cita-se o modelo de dois fluidos filtrado, *Filtered Two-fluid Model* (FTFM) obtido do procedimento de passagem de médias às equações conservativas do modelo de dois fluidos. É aplicado para simular plantas de escala comercial, exigindo fechamentos constitutivos sub-malha para recuperar os efeitos físicos perdidos no processo de solução numérico-computacional. Seus resultados podem ser diretamente usados em apoio a projetos e *scale-up*, e ainda para análise de performance de unidades em escala comercial.

Numa abordagem multi-escala, tanto para a fase gás quanto para a fase partícula modelos do tipo contínuo (Euleriano), ou discreto (Lagrangeano) podem ser aplicados

dependendo das escalas espaciais consideradas; a idéia é que modelos matemáticos gerados para as escalas menores, que levam em conta interações gás-partícula e partícula-partícula de forma detalhada, sejam aplicados como fechamentos em simulações de escalas maiores fechando assim, a abordagem hierárquica de escalas.

Devido às atuais limitações computacionais, não é possível simular reatores em escala industrial aplicando malhas numéricas suficientemente refinadas, assim simulações numéricas de reatores de leito fluidizado reais são realizadas através de simulações de grandes escalas (SGEs) e perdem detalhes importantes dos escoamentos pertencentes à meso-escala, detalhes que são filtrados pelas malhas grosseiras fazendo que tais simulações produzam resultados qualitativamente corretos porém, quantitativamente distorcidos não podendo ser levados em conta em projetos. SGEs exigem, portanto, leis constitutivas sub-malha fechando o sistema de equações conservativas a fim de recuperar os efeitos da meso-escala que são filtrados pelo procedimento numérico-computacional aplicando malhas grosseiras. Do ponto de vista da fluidodinâmica, os fechamentos referentes à meso-escala necessários são para o arrasto entre as fases e fechamentos para as tensões efetivas de meso-escala para o gás e para o sólido, sendo o efeito de arrasto o mais importante por constituir o *driving force* do escoamento gás-sólido desenvolvido no interior de LFCs.

Um método muito utilizado por diferentes grupos de pesquisa para obtenção de modelos sub-malha (Igcy e Sundaresan, 2011; Milioli et al. 2013; Parmentier et al., 2012; Ozel et al. 2013; Schneiderbauer e Pirker, 2014; Capecelatro et al., 2014; Ozel et al., 2016; Fox, 2014; Capecelatro et al., 2016; Gu et al., 2016; Sarkar et al., 2016, dentre outros) consiste em aplicar o MTFM baseado na TCEG, a domínios fluidos de tamanhos reduzidos, impondo condições de contorno periódicas a todas as fronteiras, com aplicação de malhas numéricas bastante refinadas da ordem do décimo de milímetro. Tais simulações são capazes de captar as menores estruturas coerentes presentes nos escoamentos. Os resultados destas simulações são então filtrados e classificados em *gaps* de valores de variáveis independentes estabelecidas como marcadores (Igcy e Sundaresan, 2008) e, então, das estatísticas obtidas são equacionados os modelos de fechamento sub-malha a serem aplicados a simulações de grandes escalas de reatores fluidizados em conjunto com as equações do FTFM. Esta metodologia de obtenção de fechamentos sub-malha tem sido muito bem sucedida e, cita-se aqui, como exemplos, o *Igcy sub-grid model* e o *Milioli sub-grid model* disponíveis no código CFD MFIX disponibilizado pelo departamento de energia dos Estados Unidos.

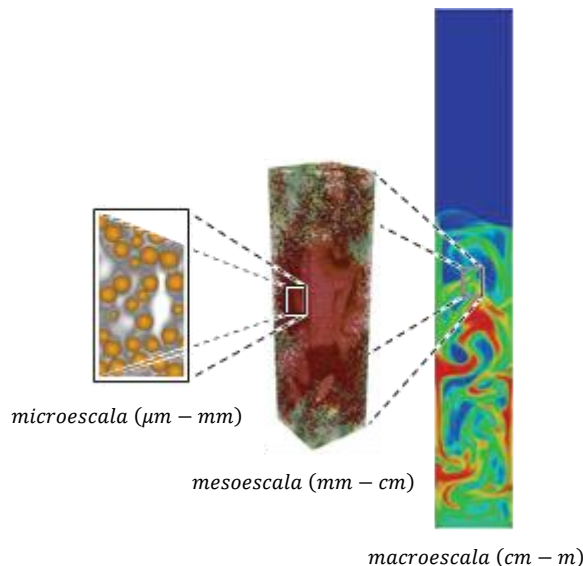


Figura 6. Hierarquia de escalas na modelagem matemática para escoamentos gás-sólido desenvolvidos em risers (Sundaresan et al., 2018)

6.2. Modelos de Turbulência

A turbulência é um fenômeno que se desenvolve em escoamentos fluidos de diferentes naturezas, sempre que os efeitos inerciais, geradores de energia, suplantam em certa razão os efeitos dissipativos viscosos. Quando o número de Reynolds do escoamento se torna suficientemente alto, o escoamento será portador de grande quantidade de energia cinética e a introdução de algum nível de perturbação poderá fazê-lo transicionar e degenerar em turbulência. O quanto os efeitos inerciais devem ser superiores aos efeitos viscosos para que o escoamento transicione e se torne turbulento dependerá de diferentes fatores como propriedades físicas do fluido considerado e geometria envolvida.

Em muitos casos, a turbulência é indesejada, como no movimento de aeronaves pela atmosfera, onde a presença de turbulência implica na necessidade de maior entrega de combustível ao motor para realização de um mesmo deslocamento a fim de vencer a resistência adicional imposta pela turbulência. Em outros casos, contudo, a turbulência não somente será desejável como terá papel importante. No interior de reatores químicos, por exemplo, os vórtices promoverão uma maior mistura, aumentando o contato entre espécies, favorecendo as reações.

A aplicação de interesse no presente estudo envolve a reação de captura de carbono por sorbente sólido no interior de um LFC. LFCs são reatores químicos no interior dos quais se desenvolvem regimes de fluidização rápida, onde a velocidade superficial do gás se encontra no *range* entre 3 e 16 m/s (Grace, Avidan & Knolton, 1997) e onde a turbulência está presente. Ao simular um problema de engenharia, para que os resultados obtidos sejam realistas e possam vir a ser utilizados em projetos, é necessário levar em conta todos os mecanismos físicos presentes no caso em estudo, de forma que ao simular o LFC carbonatador, é preciso levar em conta a turbulência presente no escoamento gás-sólido estudado, tanto no que se refere às simulações altamente resolvidas,

pertencentes à primeira etapa deste estudo, como ao que se refere às simulações de grandes escalas a serem realizadas na segunda etapa. Assim, a fim de levar em conta a turbulência e seus efeitos, em ambas as etapas do projeto serão considerados modelos de turbulência. A segunda etapa aplicará o bem conhecido modelo $k - \varepsilon$, baseado no conceito de viscosidade turbulenta, μ_t , sendo k a energia cinética turbulenta e ε , a dissipação da mesma, e que consiste de duas equações de transporte, uma para a geração de energia cinética turbulenta e outra, para sua dissipação, sendo feito, ao final, um balanço. Pela aplicação do modelo $k - \varepsilon$, a viscosidade dinâmica nas equações de Navier-Stokes será uma viscosidade efetiva, resultado da soma da viscosidade turbulenta e da viscosidade molecular do fluido.

Às simulações altamente resolvidas, será implementado um modelo microscópico estocástico que introduz uma perturbação randômica ao escoamento. Tal procedimento é largamente aplicado em turbulência monofásica e o modelo estocástico em questão é denominado *forcing function*.

Em turbulência monofásica há o dogma que, para números de Reynolds suficientemente altos, nas menores escalas o comportamento do campo de velocidades turbulento é universal (Eswaran e Pope, 1987). De acordo com esta hipótese, escoamentos turbulentos diferentes serão iguais nas menores escalas, e ainda, ao estudar as menores escalas do escoamento turbulento mais simples, um campo de escoamento com turbulência homogênea e isotrópica, as conclusões obtidas deverão ser válidas para as menores escalas de qualquer escoamento turbulento. Assim, aplica-se *forcing function* quando se deseja estudar as menores escalas turbulentas consideradas universais (Orszag, 1980; Rogallo, 1981; Pope, 2000; Eswaran e Pope, 1988; Boivin et al., 1998; Février et al., 2005; Alvelius, 1999; Moin et al., 1991; Constantin et al., 1994; Overholt e Pope, 1996; dentre outros). Estes estudos são realizados via simulação numérica direta partindo-se de condições iniciais com níveis de turbulência desejados pré-estabelecidos e impondo-se fronteiras periódicas aos domínios fluidos. A condição de contorno periódica remove do escoamento o *driving force* que naturalmente existiria com aplicação de condição de contorno de entrada convencional. Sem o *driving force* não há injeção de energia no escoamento e os vórtices turbulentos somem ao longo das sucessivas iterações, por efeito de dissipação viscosa de energia. Desta forma, a introdução da *forcing function* alimenta estes escoamentos com energia mantendo os vórtices turbulentos e permitindo seu estudo por tempo indeterminado.

Em turbulência assume-se a existência de separação de escalas de forma que a *forcing function* pode ser gerada de forma a alimentar com energia as maiores escalas presentes e a energia desce, então, pelas sucessivas escalas de vórtices, indo alimentar as menores escalas. Nestas aplicações, as equações conservativas são resolvidas no campo espectral e a *forcing function* é gerada para os mais baixos números de onda presentes e é então somada às equações de Navier-Stokes como um termo fonte adicional. Para impedir que qualquer tipo de padrão possa ser imposto pela *forcing function* aos escoamentos, ela é gerada como um processo de Uhlenbeck-Ornstein, baseado no movimento de uma partícula Browniana e que é descrito matematicamente pela equação de Langevin, ou seja, através de uma equação diferencial que possui um termo randômico (Einstein, 1905; Langevin, 1908; Uhlenbeck e Ornstein, 1930), assumindo um valor randômico

diferente a cada iteração convergida, alimentando a turbulência com energia pelo tempo desejado, sendo que essa energia chega às menores escalas através da cascata turbulenta sem qualquer identidade, incapaz de alterar o campo de escoamento inicialmente imposto (Pope, 2000).

Embora não seja, de fato, um modelo de turbulência, a *forcing function* introduz uma perturbação controlada de micro-escala no escoamento desenvolvido em simulações altamente resolvidas que gera o efeito desejado de mistura.

Comparadas às instabilidades inerentes ao próprio escoamento gás-sólido, as instabilidades inseridas pela *forcing function* são tênues e, apesar disso, a inclusão de *forcing function* às simulações pode acarretar dificuldades numéricas significativas que podem mesmo levar à divergência. Uma forma de contornar este problema é a implementação de filtros passa baixa ou passa banda tipo FIR (*finite impulse response*) aos *arrays* de *forcing function* gerados num *time-step*. Tais filtros podem ter seus coeficientes gerados em *softwares* como MATLAB. Pode-se aplicar um filtro simples triangular ou um filtro de Gauss com 51 coeficientes, por exemplo. O processo de filtragem é feito pela implementação do produto de convolução entre os coeficientes de filtro e o *array* de *forcing function* recém gerado. O produto de convolução é implementado via transformada rápida de Fourier que pode, por sua vez, ser implementada através do lema de Danielson e Lanczos que em 1942 expuseram uma das mais claras deduções para o algoritmo que implementa a transformada rápida de Fourier. A aplicação de um filtro passa baixa elimina as altas frequências do array de perturbação facilitando, assim, a convergência. Um filtro passa banda permite que permaneçam as frequências pertencentes a uma banda de interesse.

No presente estudo, a *forcing* será gerada no espaço físico e será introduzida nas simulações através do termo gravitacional da fase gás ou através do termo de arrasto (Andrews, 2006; Loezos, 2003; Andrews et al., 2005) na forma de um processo estocástico de Uhlenbeck-Ornstein, conforme já mencionado, e aplicando um algoritmo de geração de números aleatórios com distribuição de probabilidade Gaussiana, como o algoritmo de Ziggurat ou o algoritmo de Park-Miller presentemente adotado (Marsaglia e Tsang, 1984; Marsaglia e Tsang, 2000, Park e Miller, 1988; L'Ecuyer, 1988; Devroye, 1986; Bratley, Fox, Schrage, 1983; Knuth, 1981).

6.3. Modelos de Arrasto

Dentre todos os efeitos físicos que ocorrem no escoamento desenvolvido no interior de um leito fluidizado gás-sólido, o arrasto é o mais importante. É a força de arrasto do gás sobre o particulado que se opõe ao efeito gravitacional gerando o efeito de fluidização. Assim, a força de arrasto é, de fato, a *driving force* de escoamentos multifásicos fluidizados. Desta forma, quando estudos sobre fluidização são realizados via experimentação computacional, a acuracidade dos resultados das simulações depende diretamente da acuracidade do modelo de arrasto entre fases empregado.

O processo de modelagem da força de arrasto num escoamento gás-sólido leva em conta as interações entre o fluido e as partículas sempre sobre *ranges* de fração volumétrica

de sólido e números de Reynolds (Rubinstein et al., 2016). Dentre outros, há dois modelos de micro-escala na literatura largamente utilizados em simulações de escoamentos gás-sólido de *risers*; são eles, os modelos de Wen-Yu (Wen & Yu, 1966) e de Beestra-van der Hoef-Kuipers (Beestra et al., 2007), ambos descrevendo situações de distribuição de sólido homogêneas. O modelo de Wen-Yu é um modelo empírico e foi deduzido baseado em experimentos de fluidização líquido-sólido onde a distribuição do particulado é completamente homogênea não havendo presença de estruturas coerentes. O modelo de van der Hoef foi deduzido com base em resultados de simulações altamente resolvidas desenvolvidas segundo o método Lattice-Boltzmann, onde o fluido circula ao redor de partículas esféricas para *arrays* de esferas em configurações mono e bi-dispersas. Tanto o modelo de van der Hoef como o modelo de Wen-Yu, quando aplicados a escoamentos gás-sólido do tipo desenvolvido no interior de *risers*, entregam como resultado valores de arrasto irreais, superestimados, pois foram obtidos a partir de distribuições homogêneas de partículas enquanto que no interior de um *riser*, o escoamento se desenvolve numa topologia a clusters, apresentando ao longo de todo o reator estruturas coerentes de partículas, pertencentes a diferentes escalas, separadas por grandes regiões de *by-pass* de gás o que resulta num efeito de arrasto menor do que ocorreria numa situação de distribuição homogênea. Fazendo-se uma análise paramétrica comparativa entre estes dois modelos, Rubinstein et al., 2016, verificaram que o modelo de van der Hoef provê resultados ainda mais superestimados para o arrasto que o modelo de Wen-Yu para um mesmo escoamento gás-sólido em estudo. O motivo disso é que o primeiro foi baseado em simulações Lattice-Boltzmann que, por um lado, são capazes de levar em conta de forma muito detalhada interações entre as fases e, em princípio, são capazes de estimar com grande acuracidade a troca de momentum entre elas, por outro lado, este método de simulação fixa as partículas em látice, presas em seus lugares elas não podem rotacionar ou transladar o que resulta num elevado número de Stokes e num efeito de arrasto como de leito fixo. Embora o modelo de Wen-Yu também descreva, a priori, um sistema homogêneo, em seu experimento, as partículas sólidas estavam livres para se mover linearmente e rotacionar o que resulta em valores de números de Stokes menores. Ambos são modelos de micro-escala utilizados alternativamente um ao outro; Igci & Sundaresan, 2011; Milioli et al., 2013 e Ozel et al., 2013; aplicaram o modelo de Wen-Yu em suas simulações, enquanto que Pepiot & Desjardins, 2012 e Radl & Sundaresan, 2014 aplicaram o modelo de van der Hoef.

Rubinstein et al., 2016, deduziram um modelo de arrasto para baixos valores de números de Reynolds e para os ranges totais de números de Stokes e frações volumétricas de sólido. O modelo de Rubinstein et al. foi obtido de resultados de simulações Lattice-Boltzmann permitindo, contudo, que as partículas transladassem e rotacionassem livremente sob efeito do gás circundante de forma que este modelo faz uma ponte entre as situações extremas, no que diz respeito a valores de números de Stokes, representadas pelos modelos de Wen-Yu, baixos números de Stokes, e van der Hoef, altos números de Stokes.

Sendo os modelos de Wen-Yu, van der Hoef, e Rubinstein, modelos de micro-escala, podem ser prontamente aplicados às simulações altamente resolvidas do presente estudo. O modelo de Rubinstein et al., pode, a princípio, ser aplicado a SGEs uma vez

que foi desenvolvido para toda a faixa de concentrações de sólido e números de Stokes. Ao se utilizar modelos como o de van der Hoef ou de Wen-Yu em simulações SGE de escoamentos gás-sólido, é necessário aplicar correções sobre a força de arrasto a fim de captar as heterogeneidades sub-filtro presentes nestes casos. O CFD MFIX tem implementados o Igci *sub-grid model* e o Milioli *sub-grid model* com correções para o coeficiente de arrasto de Wen-Yu que o tornam prontamente aplicável às simulações de grandes escalas a serem desenvolvidas na segunda etapa deste trabalho de pesquisa.

No que diz respeito à segunda etapa deste projeto, cumpre dizer que a literatura faz largo uso do modelo de arrasto EMMS (Yang et al., 2004), aplicável a SGEs. O modelo EMMS inclui um coeficiente denominado fator de heterogeneidade, cuja forma matemática muda de acordo com a concentração de sólido local, embutindo uma correção para situações diferentes de concentração de sólido, semelhante à correção provida pelos *sub-grid models* de Igci e Milioli.

Também, no que diz respeito às simulações de grandes escalas da segunda etapa do estudo aqui proposto; Milioli, 2006, aplicou com sucesso o modelo de arrasto de Gidaspow às suas simulações de grandes escalas de absorção de dióxido de enxofre por calcário. O modelo de Gidaspow consiste em aplicar a equação de Wen & Yu a regiões com valores de fração de vazio locais altas e a lei de Ergun para regiões com altas concentrações de sólido.

Devido à importância do efeito de arrasto, é possível que no início de cada etapa desta pesquisa seja feito um estudo paramétrico para testar a performance dos diferentes modelos; conforme já dito acima, o modelo de arrasto aplicado irá afetar diretamente a acuracidade dos resultados das simulações.

6.4.Efeitos friccionais

Há uma gama de outros diferentes efeitos físicos que se desenvolvem em escoamentos gás-sólido de *risers* CFB industriais e que, a rigor, sempre deveriam ser levados em conta, nas simulações, em benefício da acuracidade dos resultados, mas que, dependendo da aplicação, são desprezados visando a simplificação dos casos em estudo o que pode encurtar tempos de simulação de forma significativa e/ou minimizar recursos computacionais necessários. Pode-se citar, aqui, o efeito de massa virtual que nasce da condição de não escorregamento na superfície das partículas sólidas fluidizadas e que é comumente desprezado nas simulações gás-sólido de *risers* por representar, em casos como o do presente estudo, um efeito de secundária importância (Enwald et al., 1996; Zhang & van der Hidden, 2002). Não confundir aqui, resistência de camada de filme com massa virtual; esta última é um efeito fluidodinâmico resultante da fluidização das partículas pelo gás, já a primeira é uma resistência a reações químicas, também causada pelo efeito de não escorregamento, mas que aparece mesmo em situações onde o particulado não é fluidizado, como experimentos em balança termogravimétrica. Outro efeito a ser citado é o efeito eletrostático que aparece em diferentes situações pelo surgimento de cargas elétricas nas partículas sólidas devido ao atrito entre as mesmas e das mesmas com as paredes do reator, ou pela presença de umidade (Ozel et al., 2017); tal efeito pode levar ao aparecimento de centelhas e que, em casos extremos, causam

explosões que podem acarretar grandes danos materiais e humanos. Pelo bem da simplicidade, também não se pretende incluir efeitos de Coulomb num primeiro momento dos presentes estudos, uma vez que a literatura não evidencia sua preponderância na aplicação de interesse. Por outro lado, no interior de reatores carbonatadores, assim como acontece nos escoamentos gás-sólido de LFCs em geral, ocorrem, durante todo o tempo e ao longo de toda a extensão do reator, regiões com valores elevados de fração volumétrica de sólido devido à natureza de sua topologia a *clusters*. Em tais regiões efeitos friccionais se tornam importantes e a inclusão de fechamentos matemáticos que levem em conta tais efeitos pode, evidentemente, melhorar as previsões dos resultados de simulação.

A abordagem Euler-Euler de simulações de escoamentos gás-sólido de LFCs, com aplicação do modelo de dois fluidos para ambas as fases, leva a fase sólido a ser tratada como um meio contínuo e, por conseguinte, leva à necessidade da obtenção de valores de parâmetros de *continuum*, como viscosidades e pressão, para o particulado. A modelagem de *continuum* de escoamentos granulares e de escoamentos gás-sólido geralmente envolve modelos de Teoria Cinética (TC) para descrição microscópica do particulado e obtenção de propriedades de *continuum* para as partículas. Há uma quantidade de modelos de TC disponíveis na literatura envolvendo, inclusive, efeitos de turbulência como os modelos de Simonin e Ahmadi disponíveis no CFD MFIX. No entanto, a maioria dos modelos de TC disponíveis incluindo aqueles aplicados com maior sucesso em experimentação computacional, foram deduzidos para situações de escoamento diluído e, geralmente, para particulado constituído de esferas lisas e africcionais partindo do pressuposto que o principal mecanismo para o transporte de propriedades como momentum e energia dentro do sólido é a colisão entre partículas, o que é verdade para condições de escoamento diluído onde domina o caos molecular. Tais teorias cinéticas tem suas bases na teoria cinética dos gases densos de Chapman e Enskog (Chapman e Cowling, 1970), e que por sua vez tem suas bases na teoria cinética clássica de Boltzmann (Boltzmann, edição 1995). Pode-se citar aqui trabalhos como de Ogawa et al., 1980; Shen, 1981; Savage & Jeffrey, 1981; Jenkins & Savage, 1983 e ainda os trabalhos de Lun et al., 1984 e Lun & Savage, 1986, sendo que nestes dois últimos se apresenta a teoria e equação de transporte para energia pseudotérmica de Lun et al., que calcula o campo de temperatura granular para a fase sólido. O CFD MFIX inclui as teorias cinéticas de Lun em suas formas diferencial e algébrica, sendo a forma algébrica uma simplificação, onde se assume que a energia cinética granular é localmente gerada e dissipada, desprezando efeitos de transporte. O modelo de Lun é muito acurado para situações de escoamento diluído, mas falha terrivelmente em situações de concentrações de sólido densa e intermediária sendo capaz de, tão somente, descrever pobremente o comportamento microscópico geral de fases sólido. Na verdade, partículas reais são friccionais e seus escoamentos podem se tornar densamente empacotados, surgindo daí uma outra classe de modelos deduzida para descrever situações de escoamento extremamente densas cujas deduções foram baseadas em situações como esvaziamento de silos. Aqui pode-se citar os modelos de Schaeffer (Schaeffer, 1987) e o modelo de PRINCETON (Srivastava & Sundaresan, 2003), que fornecem excelentes previsões para situações densas chegando até o regime plástico.

A rheologia de materiais granulares tem sido tópicos de estudos já há muitas décadas na tentativa de se compreender o comportamento dos materiais granulares em diferentes condições de escoamento. Escoamentos granulares e escoamentos gás-sólido podem apresentar grandes gradientes de fração de sólido em seu interior. De acordo com Chialvo e Sundaresan, 2013, dependendo da fração de sólido local e do valor do *scalar shear rate*, pode-se observar um de três regimes de escoamento; quando a fração volumétrica de sólido excede um valor crítico denominado ponto de rigidez cisalhante, uma partícula, no interior do escoamento, só poderá ser cisalhada se houver desenvolvimento de forças em cadeia que se expandam por todo o domínio causando um movimento geral, neste tipo de escoamento tanto a pressão quanto as tensões de cisalhamento se tornam independentes do *scalar shear rate*; o segundo tipo de regime se dá abaixo da fração volumétrica crítica de sólido e se denomina regime inercial, dentro deste regime tanto a pressão do sólido quanto as tensões de cisalhamento serão proporcionais ao quadrado do *scalar shear rate*; e há o terceiro regime estabelecido numa estreita janela de valores de fração de sólido abaixo do ponto de rigidez cisalhante denominado regime intermediário dentro do qual a pressão e as tensões cisalhantes são proporcionais ao *scalar shear rate* elevado a um expoente que pode variar entre 0.5 e a unidade. Se as partículas que formam o sólido forem infinitamente rígidas, apenas o regime inercial poderá ser observado.

Há ainda um ponto importante dentro do regime inercial que ocorre quando a fração de sólido alcança o valor de 0.49, denominado ponto de congelamento. Este ponto divide o regime inercial em dois *ranges*, o regime inercial denso, para valores de concentração de sólido superiores a 0.49 e o regime inercial diluído para concentrações de sólido inferiores a 0.49. Abaixo do ponto de congelamento existe o caos molecular, onde as colisões entre duas partículas são não correlacionadas e, acima deste ponto, o caos molecular é quebrado. Os modelos de teoria cinética tradicionais são baseados em análises análogas às de Boltzmann mas aplicando distribuições de probabilidade ad hoc ou Gaussianas para as velocidades, enquanto a análise de Boltzmann aplica distribuições de Maxwell. Estas teorias cinéticas tradicionais são muito bem sucedidas em descrever o regime inercial abaixo do ponto de congelamento, falhando em diferentes graus acima do mesmo. No regime inercial denso as partículas interagem com suas vizinhas muitas vezes e, às vezes, através de interações duradouras o que resulta em distribuições de velocidades que não são Gaussianas e cuja forma é difícil de prever.

Dentro desta variedade de comportamentos fica clara a necessidade de se estabelecer um modelo reológico que seja uma ponte que una os comportamentos desde uma situação muito diluída até a situação densa, indo até o limite de empacotamento. Há teorias cinéticas deduzidas com esta finalidade, buscando uma descrição abrangente de comportamentos granulares. Cita-se aqui a teoria cinética modificada de Chialvo e Sundaresan (Chialvo e Sundaresan, 2013), e a teoria cinética estendida de Berzi e Vescovi (Berzi e Vescovi, 2015).

A teoria cinética de Chialvo e Sundaresan parte da teoria cinética tradicional de Garzó e Dufty (Garzó e Dufty, 1999), que se aplica a escoamentos granulares diluídos. Os autores comparam resultados de simulações de continuum aplicando a TC de Garzó e Dufty com resultados de simulações DEM desenvolvidas no software LUMMPS para conjuntos de

até 2000 partículas, e pela comparação dos resultados, vão propondo modificações à TC de Garzó e Dufty no sentido de estendê-la até que todo *range* de frações de sólido seja coberto. Os pontos chave desta TC modificada são a determinação de uma equação para o cálculo da temperatura granular dividida em duas equações nos ranges denso e diluído, e do estabelecimento de uma nova função de distribuição radial de sólido no contato. Com base nestas duas modificações são propostas novas correlações para a pressão do sólido e para a tensão de cisalhamento. Já a teoria cinética estendida de Berzi e Vescovi usa a função de distribuição radial de sólido no contato de Vescovi e se aplica apenas acima do limite denso, equivalente ao valor de fração de sólido igual a 0.40. Abaixo deste limite, propõem-se aplicar um modelo de teoria cinética tradicional. Quando o limite denso é alcançado, aplica-se o modelo de Berzi e Vescovi que consiste, além da função de distribuição radial de sólido de Vescovi, de equações para a pressão do sólido, tensão de cisalhamento e para a taxa de dissipação de energia. Ambos os modelos aplicam uma propriedade do material particulado denominada coeficiente de fricção que leva em consideração a rugosidade superficial do material particulado através de coeficientes de restituição efetivos. Esta pesquisadora implementou ambas as teorias cinéticas, modificada e estendida, no CFD MFIX, para testes (relatório FAPESP-BEPE processo 2014/1359-2). A teoria cinética modificada tem excelente desempenho no range denso falhando no range diluído. Os próprios autores mostram discrepâncias em valores de temperatura granular para a banda baixa de frações de sólido o que pode ser resultado de se ter assumido distribuição de probabilidade Gaussiana para as velocidades nesta banda, lembrando que a bem sucedida teoria cinética tradicional de Lun usa uma distribuição de velocidades ad hoc de Jeffrey e Savage (Jeffrey e Savage, 1981). Já a teoria cinética estendida, que se baseou em resultados obtidos por Chialvo e Sundaresan, foi desenvolvida apenas para a banda alta de frações de sólido, acima do limite denso de 0.40, onde apresenta excelentes resultados.

É possível que a inclusão de um destes dois modelos de teoria cinética abrangente melhore os resultados de simulação altamente resolvida de captura de carbono e, assim, devem ser testadas.

6.5.Reação de captura de carbono por sorbente sólido em LFCs

O presente estudo foca na reação química de captura de carbono por sorbente sólido num processo também conhecido como *dry scrubbing*. A primeira etapa do presente trabalho exige, portanto, um modelo matemático para a taxa de reação de captura de dióxido de carbono, que compõe a mistura dos gases de exaustão de um *boiler* para geração termoelétrica, por um reagente sólido que está contido em partículas sólidas sendo um dos componentes das mesmas, tornando-se necessário, assim, partir de um modelo para uma reação química heterogênea gás-sólido.

Reações não catalíticas gás-sólido acontecem em muitos processos industriais importantes como a calcinação de calcário, a produção de aço em alto fornos, a regeneração de catalisadores, etc. Os quatro tipos de formas básicas para modelos matemáticos comumente usados na descrição de reações químicas como as acima citadas são; o modelo homogêneo, o *sharp interface moving reaction zone model*, o *finite thickness moving reaction zone model* e o modelo de *pellet of particles*. Destes

quatro modelos, os três primeiros consideram o sólido como uma fase contínua sendo que, os modelos *sharp interface moving reaction zone* e homogêneo podem ser vistos como casos limites do modelo *finite thickness moving reaction zone*. Na prática, contudo, o reagente sólido é formado de um aglomerado de partículas sólidas porosas e esta conformação física do sólido é reconhecida pelo modelo do *pellet of particles*. Há um conjunto de artigos clássicos que discutem a natureza e aplicação de tais formas matemáticas à descrição de reações químicas como a de presente interesse; Szekely e Evans, 1901; Walker et al., 1959; Yagi e Kunii, 1953; Calvelo e Smith, 1970, dentre outros.

Sorbentes sólidos à base de metais alcalinos e alcalino terrosos tem-se mostrado eficientes e economicamente viáveis para remoção de CO₂ de gases de combustão, possuindo resistência ao atrito superior, alta capacidade de sorção de dióxido de carbono e alta densidade bulk (Yi et al., 2007; Park et al., 2009; Abbasi e Arastoopour, 2010; Hayashi et al., 1998; Ryu et al., 2005; Lee et al., 2009; dentre outros). O mecanismo da reação de carbonatação do carbonato de um metal alcalino, por exemplo, com CO₂ sob certas condições de umidade para formar o bicarbonato do metal alcalino em questão, só pode ser equacionado via experimentação convencional pela aplicação de equipamentos como analisadores termogravimétricos que permitem obter uma taxa de carbonatação inicial para a cinética de reação de sorção de dióxido de carbono. Posteriores balanços baseados em resultados experimentais obtidos de sistemas fluidizados como leitos fixos, podem ser usados para refinamento de uma forma final do modelo de taxa de reação para a carbonatação num processo de validação.

Em processos de transferência de massa que acompanham reações químicas, o mecanismo de difusão pode ter efeitos importantes sobre a reação. Os mais simples e mais comumente usados modelos para reações não catalíticas heterogêneas gás-sólido são o modelo homogêneo, que pertence à classe de modelos homogêneos, o modelo *shrinking-core*, que pertence à classe dos modelos *sharp interface moving reaction zone* e o modelo de desativação, que pertence à classe dos modelos de *pellets of particles*. A literatura faz grande uso de formas matemáticas equacionando taxas de reação baseadas nestes três modelos para simular a sorção de CO₂ por sorbentes sólidos baseados em metais alcalinos.

O modelo *shrinking-core* mede a taxa de reação do sólido pela porcentagem de superfície reagida, ele é restrito a sólidos não porosos com limitações de difusão de poros desprezível. Neste modelo a taxa de movimento do gás entre a superfície reagida da partícula e seu núcleo não reagido pode ser relacionada à taxa de reação através de um balanço estequiométrico.

O modelo homogêneo considera situações quando a porosidade do sólido não é desprezível e a taxa de difusão do gás é alta. O gás, então, penetra pelo sólido em toda parte, podendo surgir gradientes locais de difusão o que cria graus diferentes de reação no sólido.

Na verdade, conforme os reagentes sólido e gasoso se consomem, forma-se sobre a partícula sólida uma coroa reagida que cria dificuldades adicionais à difusão do gás pelos poros uma vez que muda a estrutura dos mesmos pela formação de uma camada reagida

em seus interiores. A coroa reagida também afeta a área ativa da superfície da partícula e a atividade por unidade de área do sólido com relação à extensão da reação, e todos estes fatores combinados levam a um decaimento de atividade do sólido reagente com o tempo. O modelo de desativação leva em conta todos estes efeitos na diminuição da taxa de captura de carbono num termo denominado taxa de desativação.

Há modelos mais sofisticados que levam em conta, separadamente, diferentes fatores limitantes da reação em diferentes coeficientes como, por exemplo, taxas de difusão de filme, taxas de difusão em coroa reagida, taxas de difusão cinética, taxas de área de superfície ativa, etc, e todos estes coeficientes são levados em conta numa taxa de reação final.

Os modelos matemáticos para taxas de reação acima descritos, são modelos microscópicos e que só podem ser obtidos por experimentação convencional. Eles descrevem a reação química de interesse na escala microscópica do escoamento, desde a partícula individual até as menores escalas de estruturas coerentes. No trabalho presentemente proposto, tais modelos virão da literatura e serão diretamente aplicados nas simulações altamente resolvidas na primeira etapa desta pesquisa. Dos resultados obtidos desta primeira etapa, deverá ser obtido modelo de meso-escala para a taxa de reação de captura de carbono a ser aplicado a SGEs de carbonatadores LFC em escala industrial, o que se enquadra dentro da presente proposta de modelagem multiescala. É importante lembrar que toda modelagem fluidodinâmica de escoamentos gás-sólido vem sendo realizada em escalas sucessivas até obtenção de modelagem a ser aplicada a SGEs. A abordagem multiescala permite levar em conta efeitos importantes que acontecem nas diferentes escalas de tempo e comprimento dos escoamentos gás-sólido e que são perdidos no processo de passagem de médias dos métodos numéricos de solução. Tais efeitos de escalas intermediárias certamente afetam as reações químicas, uma vez que afetam toda a fluidodinâmica no interior da qual as reações químicas acontecem e, a abordagem de modelagem multiescala pode levar a melhorias significativas de resultados de SGEs de reatores carbonatadores LFC. O detalhamento da abordagem multiescala para modelagem do processo de carbonatação pode ser visto na sessão; “Proposta de pesquisa”.

7.Proposta de pesquisa

Propõe-se estudar via experimentação computacional, aplicando uma abordagem multiescala, e em duas etapas, a captura de carbono, CO₂, por sorbente sólido desenvolvida em LFC carbonatador.

A primeira etapa da pesquisa consistirá de simulações altamente resolvidas de escoamentos gás-sólido, do tipo desenvolvido em *risers*, aplicando coeficientes de taxa de reação intrínsecos, ou de microescala, provenientes da literatura. Esta primeira etapa de pesquisa deve gerar coeficientes de taxa de reação efetivos a serem aplicados, numa segunda etapa, a simulações de grandes escalas de reatores industriais para validação.

Modelos para taxas de reação intrínsecos só podem ser obtidos via experimentação convencional aplicando equipamentos como analisadores termogravimétricos e

porosimétricos. Tais coeficientes intrínsecos ou microscópicos são funções de parâmetros relativos ao sólido sorbente estudado, e a condições como pressão parcial de CO₂ na mistura de gases, temperatura, tempo, etc.

Já os coeficientes efetivos ou de mesoescala são obtidos a partir das estatísticas geradas nas simulações altamente resolvidas e são funções de parâmetros marcadores.

No que diz respeito à segunda etapa do trabalho proposto, os testes de validação para os coeficientes de taxa de reação efetivos obtidos na primeira etapa, também virão da literatura, serão comparados resultados de SGEs com fechamento sub-malha reativo obtido com dados experimentais expostos na literatura o que permitirá verificação de performance de modelo permitindo ajustes e validação.

A abordagem multiescala tem gerado com sucesso modelos submalha fluidodinâmicos que, aplicados a simulações de grandes escalas, aumentam a acuracidade dos resultados de tais simulações, uma vez que reintroduzem nas SGEs, os efeitos das escalas intermediários que são perdidos pelas usuais malhas grosseiras. Desde que as reações químicas em *risers* se desenvolvem no interior de sua fluidodinâmica, é de se esperar que as escalas espaciais e temporais sub-malha também afetem grandemente tais reações o que justifica a abordagem multiescala presentemente proposta.

A figura 7 abaixo, compara o processo de modelagem do coeficiente de taxa de reação da captura de carbono por calcário, em abordagem multiescala, via experimentação computacional e via experimentação convencional. No caso, o sorbente sólido aplicado como exemplo é o calcário mas o processo de modelagem é o mesmo para qualquer sorbente sólido considerado.

Coeficiente de taxa de reação para modelo reativo

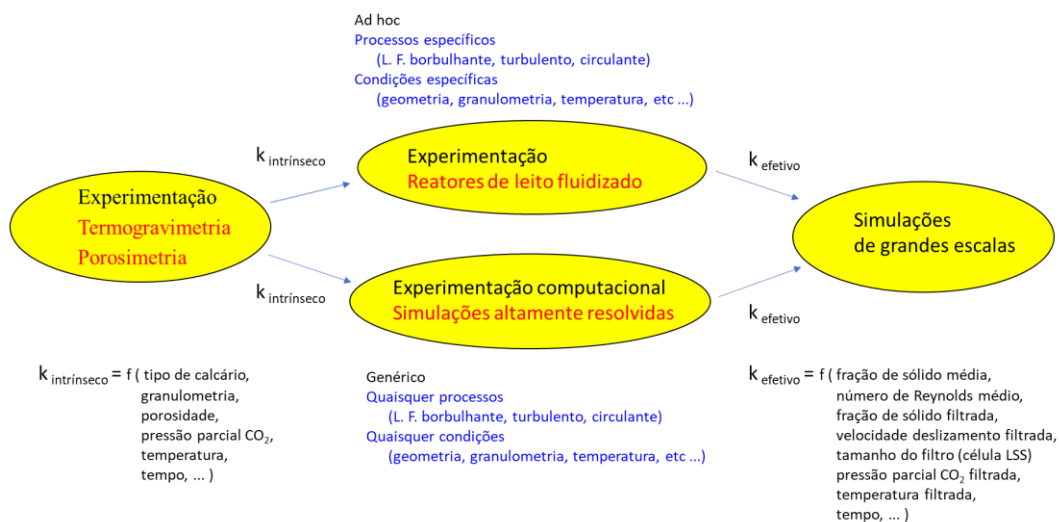


Figura 7. Comparação entre modelagem matemática do coeficiente de taxa de reação efetivo via experimentação computacional e experimentação convencional em abordagem multiescala.

O processo de modelagem via experimentação computacional, além de envolver custos e tempos de execução reduzidos quando comparados à experimentação convencional, é capaz de produzir modelos de meso-escala para configuração genérica e para um dado sorbente sólido considerado.

Embora muitos trabalhos de pesquisa disponíveis na literatura tragam em seus títulos menções a abordagens multiescala, no melhor do nosso conhecimento nenhum trabalho da literatura trata o problema como aqui se propõe tratar.

Esta pesquisadora vem trabalhando com simulação e modelagem multiescala ao longo dos anos e, com co-autores, deduziu fechamento sub-malha para o termo de arrasto e parâmetros viscosos de escoamentos gás-sólido de risers típicos de LFCs para craqueamento catalítico de petróleo. Tal modelo sub-malha se encontra implementado e disponível no CFD MFIX, e considerações pertinentes ao mesmo são disponibilizadas no manual deste código que pode ser obtido diretamente da página do NETL-DOE-USA e/ou em Milioli et al., 2013. Desta forma, esta pesquisadora tem experiência com este tipo de abordagem de modelagem matemática e, do mesmo modo que a aplicação de fechamento sub-malha a SGEs para recuperação de efeitos de meso-escala fluidodinâmicos perdidos pelas malhas grosseiras melhora grandemente a acuracidade de resultados de simulação de grandes escalas, faz sentido pensar que tal abordagem dará bons resultados no que diz respeito à modelagem de taxas de reação efetivas sub-malha, uma vez que as reações químicas desenvolvidas em *risers* LFC, como já observado acima, acontecem no interior da fluidodinâmica e certamente também são influenciadas pelas escalas temporais e espaciais intermediárias.

8. Metodologia

A presente proposta de pesquisa visa estudar a captura de carbono, CO₂, por sorbente sólido desenvolvida em LFC carbonatador através de experimentação computacional. A análise pretendida se dará em duas etapas consecutivas, a primeira das quais constando de simulações altamente resolvidas dos escoamentos de interesse objetivando a obtenção de modelo sub-malha para o coeficiente de taxa de reação efetiva da cinética de captura de carbono na reação heterogênea gás-sólido de interesse; a segunda etapa constará de simulações de grandes escalas para testes de correlações sub-malha obtidas na primeira etapa objetivando ajuste e validação de modelos. O que se pretende aqui, portanto, é adotar uma abordagem de modelagem matemática multiescala, donde os resultados da primeira etapa do trabalho deverão alimentar a segunda etapa. Ambas as etapas utilizarão abordagem Euleriana para ambas as fases, gás e sólido e serão realizadas aplicando o CFD MFIX, um *software* com código aberto disponibilizado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos, DOE-USA. O MFIX é um código dedicado à simulação de reatores de leito fluidizado gás-sólido em diferentes configurações. É intensamente utilizado pela comunidade internacional, em aplicações acadêmicas e também industriais, pela robustez de seu *solver* numérico e, sendo um código aberto, apresenta a grande flexibilidade de permitir a implementação de novos modelos que já não se encontrem nele implementados, e também, por ser aberto, robusto e intensamente utilizado pela comunidade internacional, o MFIX está em constante desenvolvimento e aprimoramento.

As denominadas simulações altamente resolvidas ou, *highly resolved simulations* (HRS), que serão desenvolvidas na primeira etapa do trabalho, se realizam em domínios computacionais reduzidos, cujas dimensões devem equivaler, aproximadamente, às dimensões de uma célula computacional SGE. Num domínio assim reduzido, é possível aplicar-se malhas numéricas refinadas, da ordem do milímetro ou décimo de milímetro e, ainda, a todas as fronteiras do domínio fluido, aplica-se condições de contorno periódicas. Deste modo, a prática destas HRSs equivale a simular pequenas janelas de um escoamento SGE de um *riser* de dimensões industriais, como se um microscópio fosse colocado sobre uma pequena região do escoamento de um LFC industrial, permitindo captar e analisar escalas temporais e espaciais das estruturas coerentes de partículas que são completamente invisíveis às malhas grosseiras passíveis de serem aplicadas a SGEs. É importante ressaltar que tais simulações permitem um estudo detalhado no que diz respeito à fase sólido. No que tange ao gás, um estudo com este nível de detalhe só seria possível pela aplicação de simulação numérica direta utilizando malhas refinadíssimas, o que está completamente fora do escopo desta pesquisa e, na realidade, o estudo de pequenas estruturas turbulentas ainda se encontra mesmo fora do alcance do atual estado da arte do *hardware*. As HRSs permitem, portanto, estudar os importantes parâmetros do escoamento gás-sólido de *risers* diretamente na meso-escala das estruturas coerentes de partículas, permitindo observar e estudar detalhes destas menores escalas que serão incorporados aos modelos sub-malha a serem obtidos.

HRSs aplicam-se e captam a meso-escala destes escoamentos necessitando, portanto, de descrição matemática para a micro-escala dos mesmos. A fluidodinâmica de micro-escala, implementada no CFD MFIX para abordagem Euler-Euler, é descrita pelo modelo de dois fluidos microscópico, cuja formulação foi apresentada por Anderson e Jackson em 1967, e inclui uma ampla variedade de fechamentos que se encontra descrita em Agrawal et al., 2001. Para o gás se aplicam valores moleculares de propriedades físicas. O sólido, sendo visto como um “gás granular” pela abordagem Euleriana, passa a necessitar de propriedades de *continuum* que são providas, na micro-escala, pela teoria cinética dos escoamentos granulares que, em analogia à termodinâmica molecular dos gases, descreve através de uma “termodinâmica granular” a “temperatura granular” da fase sólido, calculada através de um balanço de energia pseudo-térmica, e provê, também, valores para “pressão e viscosidades granulares”.

No que diz respeito a reações químicas, a presença de turbulência é importante uma vez que promove mistura e aumenta o contato entre espécies. Na micro-escala a turbulência será introduzida na forma de uma perturbação randômica denominada *forcing function* já descrita em detalhes em tópicos anteriores deste projeto.

A troca de momentum entre as fases, que no escoamento de interesse, é bem representada pelo efeito de arrasto, sem que seja necessário levar em conta efeitos adicionais de interface, será introduzida pelo modelo de micro-escala de Wen-Yu (Wen & Yu, 1966).

A reação química de captura de dióxido de carbono por sorbente sólido será introduzida nas HRSs através de algum modelo reativo de micro-escala. Aqui, denomina-se modelo reativo de micro-escala, a modelos obtidos de experimentação convencional pela aplicação de equipamentos tais como analisadores termogravimétricos e porosimétricos. Tais modelos descrevem a reação química entre as partículas e a mistura gasosa que as

circundam, sendo as espécies químicas partes constituintes de suas respectivas fases. Não se pretende neste trabalho de pesquisa cumprir qualquer etapa de experimentação convencional, assim o modelo reativo de micro-escala será obtido da literatura que oferece diferentes modelos para diferentes sorbentes sólidos como carbonatos de metais alcalinos ou o óxido de cálcio aplicado à sorção de dióxido de carbono em processos *calcium-looping*. Cita-se aqui, a título de exemplo, o modelo de captura de CO₂ apresentado em Abbasi e Arastoopour, 2011, que apresenta o coeficiente de taxa de reação de sorção de dióxido de carbono por carbonato de potássio. No caso o coeficiente de taxa de reação é modelado aplicando um modelo de desativação. Nosso objetivo aqui não é produzir um modelo microscópico empírico, mas um modelo de meso-escala via experimentação computacional.

Tempos de simulação requeridos às HRSs permanecem por ser estabelecidos. A concentração inicial de CO₂ na mistura gasosa, por exemplo, será estabelecida através de condições iniciais impostas às simulações, este tipo de dado provirá da literatura. A sorção de dióxido de carbono seguirá através das fronteiras periódicas até que o tempo de residência necessário tenha sido alcançado. Mas o tempo de simulação também dependerá que estatísticas robustas tenham sido geradas e armazenadas.

Os resultados das simulações altamente resolvidas passarão por um processo de filtragem em pós-processamento. A descrição em detalhes do processo de filtragem pode ser encontrada em Igci et al., 2008. Neste processo, as estatísticas baseadas nas HRSs serão classificadas em *gaps* de variáveis marcadoras a serem definidas. Milioli et al., 2013, aplicaram a fração volumétrica de sólido filtrada e a velocidade de deslizamento entre fases filtrada como marcadores. Mouallem et al., 2018 acrescentaram a este grupo um terceiro marcador, a saber, a energia cinética das flutuações de velocidade da fase sólido filtrada. O alvo aqui é o coeficiente de taxa de reação de captura de carbono efetivo. É intuitivo que concentrações de espécie filtradas sejam variáveis marcadoras importantes. A determinação do número de marcadores e a identificação das variáveis marcadoras são objetos do presente trabalho de pesquisa. Procedimentos de regressão matemática serão aplicados para obtenção dos modelos sub-malha reativos desejados.

A segunda etapa de pesquisa envolverá modelagem matemática que descreve a macro-escala do escoamento em questão. O sistema de equações conservativas a ser aplicado nesta abordagem Euler-Euler é o modelo de dois fluidos filtrado implementado no MFIX com fechamentos adequados. A descrição da turbulência envolvida será feita aplicando-se o modelo K- ϵ , com equações de balanço para geração e dissipação de energia cinética turbulenta, e a troca de *momentum* na interface entre as fases será descrita pelo modelo de Wen-Yu corrigido pelo Milioli sub-grid model, disponível no código MFIX desde 2013, que ajusta os valores do coeficiente de arrasto de microescala de Wen-Yu para a topologia macroscópica a clusters caracterizada por grandes *bypasses* de gás, corrigindo também parâmetros viscosos gerados pela teoria cinética dos escoamentos granulares. Modelos físicos adicionais ou alternativos aos citados que venham a ser aplicados, como por exemplo, a teoria cinética modificada, para levar em conta efeitos fricionais, o serão conforme se mostre necessário.

Esta segunda etapa consistirá de SGEs para teste e ajuste de modelos sub-malha reativos da cinética química de captura de CO₂, obtidos na primeira etapa. Modelos sub-malha

para coeficientes de taxa de reação da captura de carbono por sorbente sólido guardarão em si informações e detalhes da meso escala dos escoamentos, que são perdidos pelos procedimentos numéricos de solução aplicados às malhas grosseiras passíveis de se utilizar em SGEs. Tais modelos sub-malha deverão alimentar testes realizados via simulações de grandes escalas de reatores reais descritos na literatura. O próprio NETL – National Energy Technology Laboratory, laboratório do DOE-USA, responsável pelo desenvolvimento e disponibilização do CFD MFIX, possui em suas instalações um número de plantas em diferentes escalas de reatores de leito fluidizado, inclusive dedicados à captura de carbono e resultados de trabalhos experimentais realizados no NETL podem ser encontrados na literatura e podem ser utilizados nesta segunda etapa de estudos. Geometrias e condições de funcionamento de tais reatores reais podem ser replicadas em SGEs. O teste de correlações se faz por comparação de resultados experimentais publicados e resultados obtidos das simulações SGE alimentadas com as correlações obtidas das HRSs, o que permite, inclusive, identificação de problemas e ajuste de correlações.

Ambas as etapas a serem cumpridas nesta pesquisa serão desenvolvidas na forma de corridas 2D o que diminui tempos e recursos computacionais exigidos.

Geometrias e dimensões relativas às duas etapas deste trabalho são ilustradas na figura 8 mostrada abaixo.

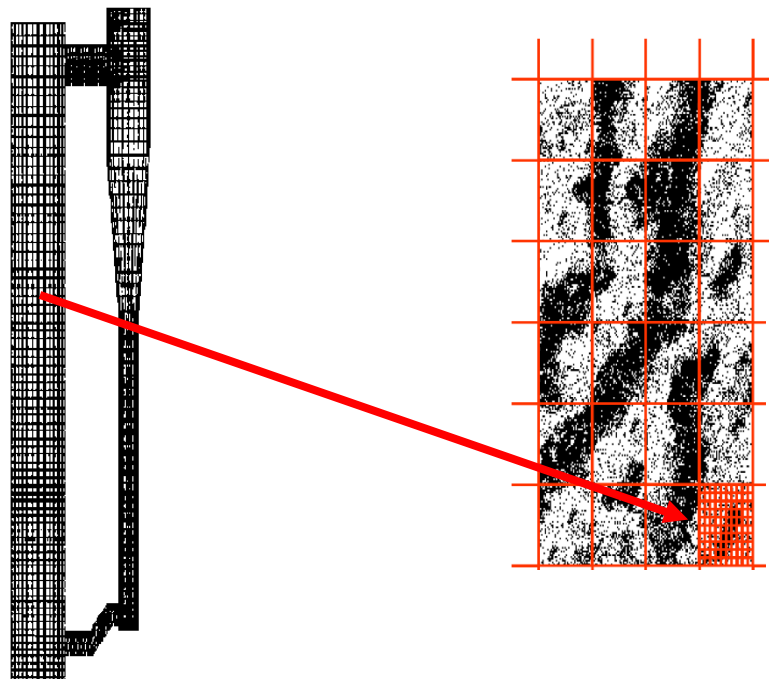


Fig 8. À esquerda, malha numérica aplicada a SGE, à direita, domínio fluido para simulação altamente resolvida, com dimensões que correspondem aos de uma célula SGE, aplicando malha numérica refinada capaz de captar a meso-escala espacial das estruturas coerentes.

9.Procedimento numérico

Neste trabalho de pesquisa será utilizado o código numérico implementado no CFD MFIX. Trata-se de um CFD aberto, disponibilizado pelo NETL (National Energy Technology Laboratory) do Departamento de Energia dos Estados Unidos cujo código paralelizado é escrito em FORTRAN. As equações governantes são discretizadas aplicando o método dos volumes finitos. O modelo numérico resultante é resolvido aplicando a técnica de solução ponto por ponto. Os termos difusivos são discretizados em diferenças centrais de segunda ordem. Para os termos advectivos dispõe-se de diferentes alternativas de discretização, desde os métodos *upwind* de primeira e segunda ordens até os procedimentos TVD de ordens superiores como van Leer, Minmod, Muscl e Superbee (neste projeto aplica-se o esquema Superbee, seguindo literatura anterior). Avanços temporais de primeira e segunda ordens estão disponíveis (neste projeto aplica-se o esquema de Euler de primeira ordem seguindo literatura anterior). O acoplamento pressão-velocidade é resolvido pelo método SIMPLE. O código MFIX tem seu modelo numérico detalhadamente descrito em Syamlal, 1998.

10.Procedimento de filtragem

Partindo-se dos resultados de simulação, obtem-se os resultados filtrados para diferentes tamanhos de filtro e para diferentes combinações de variáveis marcadoras. Igci e Sundaresan, produziram uma primeira geração de modelos sub-malha baseados na aplicação de uma única variável marcadora de mesoescala, a fração volumétrica de sólido filtrada, além do próprio tamanho de filtro (Igci & Sundaresan, 2011). Uma segunda geração de modelos sub-malha foi apresentada por Milioli et al., 2013, aplicando a fração volumétrica de sólido filtrada como primeiro marcador e a velocidade de deslizamento entre as fases filtrada como segundo marcador de mesoescala. O acréscimo deste segundo marcador introduziu informação adicional sobre a heterogeneidade da topologia a *clusters* do escoamento em estudo provendo assim uma descrição mais acurada do mesmo. Ozel et al., 2017 também aplicaram dois diferentes marcadores de mesoescala, a saber, a variância escalar da fração volumétrica de sólido filtrada como primeiro marcador e a *drift velocity* filtrada como segundo marcador objetivando levar em conta efeitos de Coulomb. Mouallem et al., 2018, e Niaki et al., 2020, propuseram a introdução de uma terceira variável independente; a energia cinética das flutuações da velocidade da fase sólido filtrada que, junto com a fração de sólido filtrada e a velocidade de deslizamento entre fases filtrada, compõem um conjunto a três marcadores de mesoescala. Mouallem et al. 2018 e Niaki et al., 2020, ainda, propuseram a introdução de dois marcadores de grandes escalas; a fração volumétrica de sólido e o número de Reynolds da fase gás médios no escoamento, levando em conta que escoamentos gás-sólido de *risers* não apresentam qualquer separação de escalas espaciais ou temporais e estruturas pertencentes a diferentes escalas se afetam sem que qualquer relação hierárquica seja respeitada. Tanto o terceiro marcador de mesoescala quanto os dois marcadores de macroescala mostraram efeitos importantes sobre os parâmetros do escoamento a serem equacionados sendo que, os marcadores de macroescala claramente afetam diretamente a própria topologia dos escoamentos, modificando a forma das estruturas coerentes.

Os resultados filtrados são classificados em *gaps* de variáveis independentes marcadoras (Igci & Sundaresan, 2008)., e os *gaps* das diferentes variáveis independentes de mesoescala definem *bins* de filtragem que podem ser lineares ou logarítmicos e cujo refinamento pode variar. Igci & Sundaresan aplicaram um refinamento de 64 bins enquanto que, Sarkar et al., 2016 aplicaram refinamento de 64 X 80 e Mouallem et al., 2018 utilizaram um refinamento de 64 X 80 X 80.

Descrição detalhada sobre o procedimento de filtragem pode ser encontrado em van der Hoef et al., 2006 e em Igci et al., 2008. Pode-se descrever, em termos gerais, que dentro do regime estatisticamente permanente são tomados *snapshots* para um intervalo de tempo adequado. Define-se, então, uma janela de filtragem que varre o domínio fluido ao longo dos *snapshots* considerados calculando os valores filtrados que são então classificados nos bins de filtragem para posterior análise. É usual aplicar janelas com diferentes dimensões para avaliar seu efeito sobre os resultados assim como observar em que ponto se obtém independência de filtro.

11. Simulações computacionais / infraestrutura computacional necessária

O projeto presentemente proposto foi dividido em duas etapas assim, são previstas duas diferentes classes de simulações computacionais. A primeira classe de simulações considerada, envolve experimentos computacionais para estudo da mesoescala dos escoamentos de interesse objetivando desenvolvimento de modelagem sub-malha. Tais simulações são denominadas simulações altamente resolvidas ou, do inglês, Highly Resolved Simulations – HRS. A segunda classe de simulações a serem realizadas na segunda etapa do trabalho, será alimentada com modelos sub-malha desenvolvidos na primeira etapa com a finalidade de testes, ajustes, aperfeiçoamento e validação dos mesmos. Tais simulações denominam-se Simulações de Grandes Escalas ou SGE. Em ambos os casos será aplicada modelagem de dois fluidos em abordagem Euler-Euler, cuja formulação envolve grande número de equações diferenciais parciais não lineares acopladas e diversos modelos de fechamento de considerável complexidade. Nestas condições, elaborados procedimentos de solução numérica se fazem necessários. Neste projeto será aplicado o CFD MFIX (Multiphase Flow with Interphase eXchanges), código aberto desenvolvido especificamente para simulações de escoamentos gás-partícula, disponibilizado pelo NETL-DOE-USA e que é largamente utilizado pelas comunidades científica e de engenharia internacionais. Em particular, serão utilizadas as estruturas básicas dos modelos de dois fluidos do MFIX para simulações da mesoescala (modelo microscópico de dois fluidos) e para simulação das grandes escalas (modelo filtrado de dois fluidos), as quais serão modificadas para inclusão de efeitos de turbulência (*forcing function*), friccionais (teoria cinética modificada), e reativos (captura de carbono).

As duas classes de simulações a serem desenvolvidas, HRS e SGE, apresentam características próprias e demandam recursos computacionais diferentes. Esta pesquisadora possui considerável experiência com ambas as linhas de desenvolvimento, em HRS, tanto com estudos fluidodinâmicos quanto com transferência de calor em escoamentos gás-sólido fluidizados, e em SGEs para captura de dióxido de enxofre por calcários em reatores de leito fluidizado circulantes. Esta experiência é brevemente descrita a seguir visando definir infraestruturas computacionais necessárias aos desenvolvimentos propostos neste projeto.

12. Simulações altamente resolvidas / cluster de computadores dedicado

Esta pesquisadora vem desenvolvendo HRS ao longo dos últimos 10 anos (2 dos quais junto ao Multiphase Flow Research Group (MFRG) da Universidade de Princeton-USA; 8 anos junto ao Grupo de Modelagem de Escoamentos Gás-Sólido (GMEGS) da eesc-usp). Cita-se treinamento e aperfeiçoamento na utilização do código MFIX realizado em Morgantown-WV-USA no NETL. Ao longo de todo este período realizou centenas de simulações HRS, sempre visando análises de mesoescala ou sub-malha, de escoamentos gás-sólido fluidizados incluindo estudos fluidodinâmicos e de transferência de calor. Tais estudos foram realizados aplicando-se o código CFD CFX da ANSYS Inc., e o código MFIX disponibilizado pelo NETL-DOE-USA (Milioli & Milioli, 2011; Milioli et al., 2013; Agrawal et al., 2013; Ozarkar et al., 2015; Ozel et al., 2017; Mouallem et al., 2018 a e b e 2019; Niaki et al., 2020).

Ao longo destes desenvolvimentos, múltiplas e incontáveis dificuldades surgiram e foram resolvidas na busca por convergência dos processos iterativos em malhas numéricas e em tempos computacionalmente viáveis. Tais estudos via HRS foram realizados em diferentes infraestruturas em clusters do GMEGS (primeiro em um cluster Beowulf montado *in loco* com computadores *desktop*, cada um dos quais com dois processadores XEON INTEL, em máquina de alto desempenho *Silicon Graphics Altix 450* com processadores INTEL ITANIUM2, em cluster de servidores DELL POWER EDGE R630), nos clusters do NETL cujos dados de configuração podem ser encontrados em: <https://hpc.netl.doe.gov/about/supercomputer/>, e no cluster de servidores do MFRG de Princeton; em processamentos tanto seriais quanto paralelos, aplicando os códigos MFIX e CFX. Mostraram-se exequíveis, simulações 2D com independência de malha para refinamentos em torno de 1mm. Como exemplo, cita-se simulações HRS aplicando fração volumétrica de sólido média de 15%, e números de Reynolds característicos de suspensões gás-sólido e sob configurações usuais da aplicação craqueamento catalítico de petróleo, com particulado de 75 microns, em domínios computacionais com dimensões de 16 X 16 cm e refinamento de malha de 1.25 X 1.25 mm. Tempos de simulação de 30 segundos de escoamento, para geração de estatísticas robustas dentro do regime estatisticamente permanente sob as condições acima descritas levaram, aproximadamente, 3 semanas de processamento com a aplicação de 10 cores de processador INTEL XEON-2650. A inclusão de efeitos adicionais que incorporam mecanismos físicos típicos dos escoamentos gás-sólido reais, como números de Reynolds com valores superiores, frações volumétrica de sólido médias maiores, diferentes números de Froude e Stokes para verificação de efeitos de mecanismos físicos sobre o *range* de diâmetros de partícula característico de reatores reais, efeitos de transferência de calor, fricção inter-partículas, turbulência da fase gás, efeitos eletrostáticos, etc, representa, em média, acréscimos de 30% nos tempos de processamento computacional para cada efeito individual. Uma composição simultânea de todos estes efeitos leva a tempos de processamento que podem atingir em média, até $(1.3)^7 \times 3 \approx 18.82$ semanas, para simular 30 segundos de escoamento. Impondo-se a limitação que, até 3 destes efeitos sejam analisados simultaneamente, os tempos médios de processamento ficam em torno de 6.5 semanas.

Com relação às pesquisas anteriores, no presente projeto acrescenta-se uma significativa formulação adicional na forma de equações de conservação de espécie para cada espécie química nas fases gás e sólido, sendo que, tais equações são equações diferenciais parciais não-lineares acopladas, além de modelos de fechamento pertinentes tal como o modelo

reativo para captura de carbono. Experiências anteriores com modelo de dois fluidos para simulações envolvendo captura de enxofre por calcário em reatores de leito fluidizado circulante (ver próxima sessão), embora de grandes escalas, provêm uma estimativa razoável sobre o impacto de acréscimo de modelos reativos sobre tempos de processamento para as pretendidas HRS incluindo modelos para captura de carbono. Naquelas simulações pode-se observar que a inclusão de formulação adicional para conservação de espécies em ambas as fases para captura de SO₂ (processo reativo semelhante com o processo de captura de CO₂), implicou num aumento de tempo de processamento de 35%. Três efeitos adicionais deverão, ainda, ser considerados e investigados; valor do coeficiente intrínseco de taxa de reação, concentração média de CO₂ na fase gás e concentração média da espécie ativa na fase sólido. Como a literatura não apresenta resultados de processamento de HRSs incluindo tais efeitos será assumido que estes tenham impacto semelhante aos dos efeitos antes citados, ou seja, que elevem os tempos de simulação em 30% ao menos. Desta forma, estima-se que uma HRS reativa configurada para as mesmas condições físicas e numéricas antes consideradas, levaria algo em torno de $(1.3)^5 \times 1.35 \times 3 \approx 15$ semanas para atingir 30 segundos de simulação aplicando 10 cores de processador; isso considerando 5 diferentes efeitos, os três efeitos reativos citados e dois efeitos fluidodinâmicos como a turbulência de meso-escala da fase gás e efeito friccional inter-partículas.

Das ponderações acima, o tempo estimado para que uma HRS como as que se pretende desenvolver na primeira etapa deste projeto, aplicando 10 cores de processador, produza 30 segundos de simulação, é de 15 semanas. Considerando 5 efeitos a serem estudados, impondo-se 5 diferentes intensidades para cada um destes efeitos para análise de impacto, seriam necessárias; $5 \times 5 \times 5 \times 5 \times 5 = 3125$ simulações para se investigar o efeito; turbulência sub-malha do gás e outras 3125 simulações para se investigar efeitos friccionalis. A experiência mostra que esse número de simulações é inviável. Então, considerando-se uma única temperatura, a temperatura ótima para a reação química de interesse e considerando-se dois dos efeitos adicionais a serem investigados, os tempos de simulação caem para algo, em média, igual a $(1.3)^3 \times 1.35 \times 3 \approx 8.9$ semanas, reduzindo o número de simulações a serem realizadas para 125 simulações, em cada caso, totalizando 250 simulações, cada uma das quais, aplicando 10 processadores.

Assim, cada simulação deve se estender por 8.9 semanas aplicando 10 cores cada uma. Caso apenas 10 cores sejam disponíveis, as 250 simulações se estenderiam por um prazo de 2225 semanas (46.3 anos). Para realizar todas as simulações num prazo de 168 semanas ou 3.5 anos seriam necessários $(2225/168) \times 10 \approx 133$ cores. A este montante se soma um número de simulações adicionais que se somam para testes pontuais dos demais efeitos, a princípio esconderados (a experiência mostra que, tais testes podem se tornar altamente relevantes em etapas de análise de resultados). Com base em experiências anteriores, estima-se que algo em torno de 60 cores de processador possam garantir, com boa margem de segurança, a realização das necessárias verificações pontuais ao longo de 3,5 anos.

Em vista do que se expõem acima, a seguinte infraestrutura é necessária: um cluster de servidores dedicado com 192 cores de processador INTEL XEON ou similar para realização do trabalho de pesquisa presentemente proposto.

Como alternativa, seria possível considerar realizar os propostos estudos utilizando plataformas multiusuários remotas de grande poder computacional já disponibilizadas

via projetos de maior abrangência como CEPIDs e EMUs. Contudo, esta não é uma opção desejável pelas características particulares das simulações a serem realizadas. A experiência adquirida nestas áreas de pesquisa, ao longo de todos estes anos, mostra claramente que o acesso local, instantâneo e flexível ao processamento computacional é condição necessária para que as investigações possam avançar em tempo hábil.

Os modelos matemáticos a serem resolvidos neste trabalho a ser realizado via experimentação computacional são bastante complexos e modificações no código computacional necessárias a estes estudos também o são. Inúmeras modificações de código estão previstas, uma única modificação pode conduzir a inúmeras inconsistências que deverão ser esclarecidas e resolvidas com celeridade. Em muitos casos, cadeias de testes são necessárias a fim de produzir resultados para suprir outras simulações em extensos procedimentos de realimentação.

Dadas as naturezas operacional e de gerenciamento típicas de máquinas remotas de grande poder computacional, controles e acompanhamentos de simulações individuais tornam-se proibitivos, cabendo aos usuários tão somente submeter as simulações e depois receber os resultados (sempre tendo limitações de números de processadores a serem utilizados, com tempo de processamento limitado e áreas de armazenamento no interior das máquinas também limitada). Este é um cenário inflexível, que não permite qualquer nível de interatividade que permita agilidade na realização das simulações. Assim, infraestruturas remotas de grande poder computacional não oferecem as condições necessárias de acessibilidade local instantânea e flexível, não atendendo portanto às necessidades do projeto presentemente proposto.

Embora as plataformas multiusuários com alto poder computacional sejam completamente inadequadas para realização de estudos via HRSs, elas são muito adequadas para realização de SGEs. Isso será exposto na sessão a seguir.

13. Simulações de grandes escalas / plataforma multiusuários

Esta pesquisadora desenvolveu pesquisas em simulações de grandes escalas de captura de SO₂ por calcários em leito fluidizado circulante em seu doutorado realizado no NETF-Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos da EESC-USP no período de 2002 a 2006. Um número significativo de simulações SGE foi realizado utilizando modelagem de dois fluidos e simulando tanto a fluidodinâmica do escoamento gás-sólido em reatores de leito fluidizado circulante, quanto casos envolvendo o processo reativo de captura de dióxido de enxofre por calcários (Milioli, 2006; Milioli & Milioli, 2006^a; b; 2009 e 2010). Tais simulações aplicaram o CFD CFX-ANSIS em cluster beowulf e em máquina *Silicon Graphics Altix 450* com processadores INTEL ITANIUM2. Simulações SGE simulando a fluidodinâmica de reatores de leito fluidizado circulante também foram realizadas aplicando CFD MFX nos clusters do NETL-DOE-USA.

Simulações fluidodinâmicas e reativas foram realizadas com 20 cores de processador em domínios tridimensionais com malhas numéricas grosseiras com aresta média de 4.5 cm e para condições físicas usuais de captura de enxofre, condições muito semelhantes às de captura de carbono exceto pela temperatura do processo que é mais elevada no caso de captura de enxofre. Nestas condições, para gerar 1 segundo de processo real, as simulações fluidodinâmicas exigiam 24 dias enquanto que, as reativas demandaram cerca de 33 dias. Simulações típicas, realizadas para obter 30 segundos de fluidização,

exigiriam cerca de 103 semanas no caso fluidodinâmico e 142 semanas no caso reativo, sempre aplicando 20 *cores*. De acordo com Agrawal et al. 2001, uma simulação 3D será 100 vezes mais pesada, computacionalmente falando, que sua equivalente 2D de modo que, as simulações SGE pretendidas, realizadas como corridas 2D devem ser realizáveis em intervalos de tempo entre 1 semana e uma semana e meia. Neste caso, contudo, pretende-se empregar às SGEs (2D) malhas numéricas menos grosseiras, com arestas médias entre 1.5 e 2.0 cm, sendo razoável estender o tempo de processamento para 2 e 3 semanas, respectivamente.

Neste estudo, serão realizadas simulações SGE, tanto fluidodinâmicas como reativas, para verificação, teste e otimização de correlações sub-malha para coeficiente efetivo de taxa de reação a serem obtidos das simulações HRS. Diversos parâmetros relevantes em SGEs poderão ser variados, incluindo parâmetros geométricos como altura e diâmetro do reator, parâmetros físicos como a granulometria do particulado, tipos de sorbentes sólidos, concentração de CO₂ na fase gás, além de parâmetros numéricos como o refinamento de malha.

Pretende-se realizar todas as simulações SGE na plataforma multiusuários Euler, financiada instalada no ICMC-USP. Embora, atualmente, a utilização do cluster Euler seja gratuita, exigindo apenas que o pesquisador se cadastre comprovando seu vínculo com instituição de pesquisa para ter acesso ao cluster, a administração do sistema informa que, futuramente, quando o *software* de contagem de tempo de processamento estiver pronto e instalado, a utilização do cluster será cobrada e o custo de simulações em processamento paralelo está estimado em R\$ 0.20 (vinte centavos) por *core* de processador e por hora de processamento. Assim, uma única simulação usando 20 cores de processador, com duração de duas semanas, no caso hidrodinâmico, custará R\$ 1344,00 (hum mil trezentos e quarenta e quatro reais), e com duração de 3 semanas, caso reativo, custará R\$ 2016,00 (dois mil e dezesseis reais).

Considerando a realização de algo em torno de 20 simulações fluidodinâmicas (explorando, por exemplo, 5 diferentes números de Froude, duas diferentes alturas para a coluna, 2 refinamentos de malha), e outras 120 simulações reativas (explorando por exemplo, 5 diferentes números de Froude, 2 alturas de coluna, 2 diferentes refinamentos de malha, 3 diferentes concentrações de CO₂ na mistura de gases e dois diferentes tipos de sorbente), obtém-se um custo de R\$ 268800,00 (duzentos e sessenta e oito mil e oitocentos reais).

Em vista do que foi exposto acima, neste projeto, verbas para pagamentos de serviços no cluster Euler ou similares, se farão necessárias conforme descrito.

14. Motivação para abordagem multiescala neste projeto

Embora a experimentação computacional constitua, de fato, uma alternativa barata, segura e rápida à experimentação convencional, no caso de reatores químicos multifásicos, que pela sua importância e multiplicidade de aplicações são um tema central da indústria moderna, o atual estado da arte da modelagem matemática dos mecanismos físicos e químicos que tem lugar no interior da fluidodinâmica dos escoamentos desenvolvidos em tais reatores impede que resultados de simulação sejam, atualmente, aplicados diretamente em apoio a projetos e processos de *scale up*. Há um esforço internacional com intuito de criar ferramentas de simulação efetivas que possam de fato

acelerar o desenvolvimento de tais tecnologias, e no que diz respeito à captura de carbono, pode-se citar as iniciativas CCSI e CCSI2 que unem indústria, academia e laboratórios do governo nos Estados Unidos visando o desenvolvimento de ferramentas de simulação dedicadas ao problema de captura de CO₂ a fim de mitigar o crescente problema ambiental.

De fato, quando se diz que a experimentação computacional é mais barata que a experimentação convencional se está falando numa diferença de centenas de milhões de dólares. A comparação entre as duas abordagens no tocante a tempo se refere à redução de anos para meses, em processos de construção, operacionalização e tomada de dados da experimentação convencional que a experimentação computacional dispensa. No quesito segurança, a experimentação computacional não polui e não explode, não causa danos materiais ou humanos. Cita-se, anteriormente, nesta proposta de trabalho, o projeto NUCLA, a fim de ilustrar tais diferenças.

Mas a experimentação computacional tem, como um “calcanhar de Aquilis”, o atual estado da arte da modelagem matemática de processos. É importante citar neste ponto, que os modelos matemáticos podem ser obtidos de resultados de simulação e também de resultados de experimentação convencional. As dificuldades relacionadas à modelagem são resultado da limitação humana em compreender os mecanismos físicos e químicos presentes nos processos de interesse. Se um processo é bem compreendido, então ele pode ser traduzido para uma forma matemática adequada e quanto mais fiéis à realidade forem os modelos obtidos, mais acurados serão os resultados provenientes de sua aplicação.

O atual estado da arte do *hardware* impõe limitações ao refinamento de malha que se pode aplicar em SGEs de grandes geometrias. Ao simular instalações reais com grandes diâmetros e vários metros de altura, a imposição de malhas refinadas implicaria na solução de milhões de nós, o que é inviável em termos de tempo e recursos computacionais. Desta forma, SGEs, necessariamente, aplicarão malhas grosseiras. Procedimentos de solução numérica aplicados a malhas grosseiras perdem informações das menores escalas dos escoamentos gás-sólido em questão o que leva à produção de resultados qualitativamente bons mas quantitativamente distorcidos, sendo impossível aplica-los diretamente em apoio a projetos e processos de *scale-up*.

Por outro lado, a abordagem multiescala tem se mostrado poderosa no que tange à modelagem fluidodinâmica dos escoamentos gás-sólido fluidizados, uma vez que a mesma se aplica progressivamente, a diferentes níveis de escalas espaciais gerando em cada nível modelos que deverão alimentar simulações de níveis mais elevados, o que recupera efeitos que seriam perdidos por malhas crescentemente grosseiras até o nível final de SGEs. A abordagem multiescala vem, efetivamente, aumentando a acuracidade e confiabilidade de resultados de simulação de grandes geometrias. Assim sendo, uma vez que as reações químicas de LFCs se desenvolvem no interior de sua fluidodinâmica, é de se esperar que a abordagem que confere maior acuracidade à modelagem fluidodinâmica, também o faça no tocante à modelagem matemática relativa à parte reativa.

É importante citar que, embora a literatura traga o termo “multiescala” em diferentes títulos, o faz com significado diverso do aqui utilizado. Para a elaboração da presente proposta de pesquisa, foi realizada uma extensa e detalhada revisão bibliográfica e, no melhor do nosso conhecimento, a abordagem multiescala, como aqui se propõe, ainda

não foi aplicada para captura de carbono de modo que, esta pesquisa pode trazer resultados significativos ainda não vistos e representar contribuição efetiva para o estado da arte.

15. Lista de símbolos

B'	flutuação da força de empuxo gás-sólido (N m ⁻³)
C_D	coeficiente de arrasto de partícula individual (nd)
c_f	coeficiente de fricção partícula-partícula (nd)
c_p	calor específico (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
c_t	coeficiente de ajuste da turbulencia sub-malha da fase gás (nd)
C_{press}	coeficiente relacionado à pressões (nd)
C_{visc}	coeficiente relacionado à viscosidades (nd)
d_p	diâmetro de partícula (m)
D	coeficiente de difusão mássica gás-gás (kg m ⁻¹ s ⁻¹)
e	coeficiente de restituição em colisões partícula-partícula (nd)
f	variável randômica de forcing (nd)
g	aceleração da gravidade (m s ⁻²)
g_0	função distribuição radial (nd)
H	coeficiente de correção do arrasto filtrado (nd)
I	tensor unitário (nd)
I_t	transferência de calor inter-fases (J m ⁻³ s ⁻¹)
J_{coll}	taxa de dissipação de energia granular por colisões inelásticas (J m ⁻³ s ⁻¹)
J_{vis}	taxa de dissipação de energia granular por amortecimento viscoso (J m ⁻³ s ⁻¹)
J'	fluxo de massa residual (kg m ⁻² s ⁻¹)
k	coeficiente de condutividade térmica (J m ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)
K	coeficiente intrínseco de taxa de reação (m ³ kmol ⁻¹)a(s ⁻¹)
K_{ef}	coeficiente de taxa de reação efetivo, ou de meso-escala (m ³ kmol ⁻¹)a(s ⁻¹)
M	força de arrasto (N m ⁻³)
P	pressão (N m ⁻²)
P_{res}	pressão residual, ou de meso escala (N m ⁻²)
Q'	fluxo de energia residual (J m ⁻² s ⁻¹)

Re_p	número de Reynolds de partícula (nd)
R'	geração de momentum residual devido a reação química ($kg\ m^{-2}\ s^{-2}$)
r	taxa de reação molar ($kmol\ m^{-3}\ s^{-1}$)
s	tensor taxa de deformação devido a efeitos viscosos e de pressão (s^{-1})
t	tempo (s)
T	temperatura (K)
v	vetor velocidade ($m\ s^{-1}$)
α	coeficiente estequiométrico molar (kmol)
w	taxa de reação mássica ($kg\ m^{-3}\ s^{-1}$)
W	massa molar ($kg\ kmol^{-1}$)
Y	fração mássica (nd)

Letras gregas

α	coeficiente estequiométrico molar (kmol)
β	coeficiente de arrasto gás-sólido de micro-escala ($kg\ m^{-3}\ s^{-1}$)
β_{ef}	coeficiente de arrasto gás-sólido efetivo, ou de meso-escala ($kg\ m^{-3}\ s^{-1}$)
γ	coeficiente de troca de calor inter-fases ($J\ m^{-3}\ s^{-1}\ K^{-1}$)
γ_{ef}	coeficiente de troca de calor inter-fases efetivo, ou de meso-escala ($J\ m^{-3}\ s^{-1}\ K^{-1}$)
Γ_{slip}	taxa de geração de energia granular devido ao deslizamento gás-sólido ($J\ m^{-3}\ s^{-1}$)
Δ_f	tamanho de filtro (m)
ε_p	esfericidade de partícula (nd)
Θ	temperatura granular ($m^2\ s^{-2}$)
κ_s	condutividade térmica granular ($kg\ m^{-1}\ s^{-1}$)
λ	viscosidade volumétrica ($N\ s\ m^{-2}$)
μ	viscosidade dinâmica ($N\ s\ m^{-2}$)
μ_{res}	viscosidade dinâmica residual, ou de meso-escala ($N\ s\ m^{-2}$)
ρ	densidade ($kg\ m^{-3}$)
σ	tensor das tensões deviatório ($N\ m^{-2}$)
τ'	tensões residuais, semelhantes à tensões de Reynolds ($N\ m^{-2}$)

ϕ fração em volume (nd)

Subscritos

fil filtrado

g fase gás

I interface

k relativo à teoria cinética colisional de Lun et al. (1984)

ℓ fase genérica, s ou g

max máximo

ef efetivo, ou de meso-escala

res residual

s fase sólida

Outros

– filtrado como média volumétrica, \bar{f}

~ filtrado como média de Favre ou ponderada pela massa, $\tilde{f} = \overline{\phi f} / \bar{\phi}$

$\langle \rangle$ médio no domínio

16. Equacionamento

Modelo microscópico de dois fluidos

As equações conservativas de continuidade, espécies, momentum e energia do modelo microscópico de dois fluidos são (Agrawal et al, 2001, 2013, C. Milioli, 2006 - Thesis, Milioli & Milioli, 2011- Cap.7):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g \phi_g) + \nabla \cdot (\rho_g \phi_g \mathbf{v}_g) = \sum w_{i,g} \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s \phi_s) + \nabla \cdot (\rho_s \phi_s \mathbf{v}_s) = \sum w_{i,s} \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g \phi_g Y_{i,g}) + \nabla \cdot (\rho_g \phi_g Y_{i,g} \mathbf{v}_g) = \nabla \cdot (\phi_g D_{i,g} \nabla Y_{i,g}) + w_{i,g} \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s \phi_s Y_{i,s}) + \nabla \cdot (\rho_s \phi_s Y_{i,s} \mathbf{v}_s) = w_{i,s} \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g \phi_g \mathbf{v}_g) + \nabla \cdot (\rho_g \phi_g \mathbf{v}_g \mathbf{v}_g) = -\phi_g \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_g - \mathbf{M}_I + (1+c_t f) \rho_g \phi_g \mathbf{g} + \mathbf{v}_g \sum w_{i,g} \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s \phi_s \mathbf{v}_s) + \nabla \cdot (\rho_s \phi_s \mathbf{v}_s \mathbf{v}_s) = -\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_s - \phi_s \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_g + \mathbf{M}_I + \rho_s \phi_s \mathbf{g} + \mathbf{v}_s \sum w_{i,s} \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g c_{pg} \phi_g T_g) + \nabla \cdot (\rho_g c_{pg} \phi_g T_g \mathbf{v}_g) = \nabla \cdot (\phi_g k_g \nabla T_g) - I_t \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s c_{ps} \phi_s T_s) + \nabla \cdot (\rho_s c_{ps} \phi_s T_s \mathbf{v}_s) = \nabla \cdot (\phi_s k_s \nabla T_s) + I_t - \sum \frac{w_{i,s} \bar{h}_{fi,s}^o}{W_{i,s}} \quad (8)$$

A continuidade volumétrica entre as fases requer que:

$$\phi_g + \phi_s = 1 \quad (9)$$

O modelo microscópico de dois-fluidos também requer a solução da equação de conservação de energia granular ou pseudo-térmica (Gidaspow, 1994; Agrawal et al., 2001):

$$\frac{3}{2} \left[\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s \phi_s \Theta) + \nabla \cdot (\rho_s \phi_s \mathbf{v}_s \Theta) \right] = -\boldsymbol{\sigma}_s : \nabla \mathbf{v}_s + \nabla \cdot (\kappa_s \nabla \Theta) + \Gamma_{slip} - J_{coll} - J_{vis} \quad (10)$$

onde:

$$\kappa_s = \frac{\gamma^*}{g_0} \left\{ \left(1 + \frac{12}{5} \eta \phi_s g_0 \right) \left(1 + \frac{12}{5} \eta^2 (4\eta - 3) \phi_s g_0 \right) + \frac{64}{25\pi} (41 - 33\eta) \eta^2 \phi_s^2 g_0^2 \right\} \quad (11)$$

$$\Gamma_{slip} = \frac{81 \phi_s \mu_g^2 |\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_s|^2}{g_0 d_p^3 \rho_s (\pi \Theta)^{1/2}} \quad J_{coll} = J_{coll,k} = \frac{48}{\pi^{1/2}} \eta (1 - \eta) \frac{\rho_s \phi_s^2}{d_p} g_0 \Theta^{3/2} \quad J_{vis} = 3\beta \Theta \quad (12)$$

$$\gamma^* = \frac{\gamma}{1 + \frac{6\beta\gamma}{5(\rho_s \phi_s)^2 g_0 \Theta}} \quad \gamma = \frac{75 \rho_s d_p (\pi \Theta)^{1/2}}{48 \eta (41 - 33\eta)} \quad \eta = \frac{1+e}{2} \quad (13)$$

$$g_0 = \frac{1}{1 - \left(\frac{\phi_s}{\phi_{s,\max}} \right)^{1/3}} \quad \phi_{s,\max} = 0,65 \quad (14)$$

O coeficiente de difusão molecular gás/gás na equação de conservação de espécies para a fase gás, obtido de Field et al. (1967), é dado por (para faixa de T do processo de captura de carbono):

$$D_{i,g} = 2,17 \times 10^{-4} \rho_g \left(\frac{T_g}{1200} \right)^{1,75} \quad (T_g = [K]) \quad (15)$$

A força de arrasto de interface da fase gás sobre a fase sólida é definida como:

$$\mathbf{M}_I = \beta (\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_s) \quad (16)$$

onde:

$$\beta = \frac{3}{4} C_D \frac{\rho_g \phi_s \phi_g |\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_s|}{(d_p \varepsilon_p)} (\phi_g)^{-2,65} \quad (\text{Wen \& Yu, 1966}) \quad (17)$$

$$C_D = \begin{cases} \frac{24}{\text{Re}_p} (1 + 0,15 \text{Re}_p^{0,687}) & \text{para } \text{Re}_p < 1000 \\ 0,44 & \text{para } \text{Re}_p \geq 1000 \end{cases} \quad (\text{Rowe, 1961}) \quad (18)$$

$$\text{Re}_p = \frac{|\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_s| d_p \rho_g \phi_g}{\mu_g} \quad (19)$$

As tensões deviatóricas das fases são dadas por:

$$\boldsymbol{\sigma}_\ell = \left[P_\ell - \left(\lambda_\ell + \frac{2}{3} \mu_\ell \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}_\ell) \right] \mathbf{I} - 2\mu_\ell \mathbf{s}_\ell \quad \text{para } \ell = g, s \quad (20)$$

onde:

$$\mathbf{s}_\ell = \frac{1}{2} \left[\nabla \mathbf{v}_\ell + (\nabla \mathbf{v}_\ell)^T \right] - \frac{1}{3} (\nabla \cdot \mathbf{v}_\ell) \mathbf{I} \quad \text{para } \ell = g, s \quad (21)$$

$$\mu_g = \text{constante} \quad \lambda_g = 0 \quad (22)$$

$$\mu_s = \mu_{s,k} = \frac{(2+\alpha)}{3} \left\{ \frac{\xi^*}{g_0 \eta (2-\eta)} \left(1 + \frac{8}{5} \phi_s \eta g_0 \right) \left(1 + \frac{8}{5} \eta (3\eta - 2) \phi_s g_0 \right) + \frac{6}{5} \eta \mu_b \right\}$$

$$\lambda_s = \eta \mu_b - \frac{2}{3} \mu_s \quad (23)$$

$$\mu_b = \frac{256 \xi \phi_s^2 g_0}{5\pi} \quad \xi^* = \frac{\xi}{1 + \frac{2\beta\xi}{(\rho_s \phi_s)^2 g_0 \Theta}} \quad \xi = \frac{5\rho_s d_p (\pi\Theta)^{1/2}}{96} \quad \alpha = 1,6 \quad (24)$$

A pressão da fase sólida é dada por:

$$P_s = P_{s,k} = \rho_s \phi_s (1 + 4\eta \phi_s g_0) \Theta \quad (25)$$

Os coeficientes de condutividade térmica são dados por:

$$k_g = \text{constante} \quad k_s = \frac{\rho_s c_{ps} d_p \pi^{3/2} \sqrt{\Theta}}{32 g_0} \quad (26)$$

Assume-se valores específicos constantes:

$$c_{pg} = \text{constante} \quad c_{ps} = \text{constante} \quad (27)$$

A transferência de calor inter-fases e o coeficiente de troca de calor inter-fases são dados por:

$$I_t = \gamma (T_s - T_g) \quad \gamma = \frac{6k_g \phi_s Nu}{d_p^2} \quad (28)$$

$$Nu = (7 - 10\phi_g + 5\phi_g^2) \left(1 + 0,7 Re_p^{0,2} Pr_g^{1/3} \right) + (1,33 - 2,4\phi_g + 1,2\phi_g^2) Re_p^{0,7} Pr_g^{1/3} \quad Pr_g = \frac{c_{pg} \mu_g}{k_g} \quad (29)$$

Considerando uma reação de captura de carbono genérica, dada por $a A_{(s)} + 1 CO_2 \xrightarrow{K} b B_{(s)}$, a taxa de reação pode ser escrita como

$$r = K \left(\frac{\rho_s \phi_s Y_{A,s}}{W_A} \right)^a \left(\frac{\rho_g \phi_g Y_{CO_2,g}}{W_{CO_2}} \right)^1 \quad (\text{C. Milioli, 2006}), \quad \text{e segue que}$$

$$w_i = \alpha_i W_i K \left(\frac{\rho_s \phi_s Y_{A,s}}{W_A} \right)^a \left(\frac{\rho_g \phi_g Y_{CO_2,g}}{W_{CO_2}} \right)$$

O coeficiente intrínseco de taxa de reação, K , deve ser obtido de correlações empíricas, e.g. $K = f(t, T, d_p, Y_{CO_2,g}, Y_{A,s}, \text{porosidade}, \dots)$. Assim, as taxas de reação para as várias espécies resultam:

$$w_{\text{CO}_2,\text{g}} = -1 W_{\text{CO}_2} \mathbf{K} \left(\frac{\rho_s \phi_s Y_{\text{A},s}}{W_{\text{A}}} \right)^a \left(\frac{\rho_g \phi_g Y_{\text{CO}_2,\text{g}}}{W_{\text{CO}_2}} \right) \quad (30)$$

$$w_{\text{A},s} = -a W_{\text{A}} \mathbf{K} \left(\frac{\rho_s \phi_s Y_{\text{A},s}}{W_{\text{A}}} \right)^a \left(\frac{\rho_g \phi_g Y_{\text{CO}_2,\text{g}}}{W_{\text{CO}_2}} \right)$$

$$w_{\text{B},s} = b W_{\text{B}} \mathbf{K} \left(\frac{\rho_s \phi_s Y_{\text{A},s}}{W_{\text{A}}} \right)^a \left(\frac{\rho_g \phi_g Y_{\text{CO}_2,\text{g}}}{W_{\text{CO}_2}} \right) \quad (31)$$

$$\sum w_{i,\text{g}} = w_{\text{CO}_2,\text{g}} \quad \sum w_{i,s} = w_{\text{A},s} + w_{\text{B},s} \quad (32)$$

Modelo friccional inter-partículas

As equações do modelo friccional são (Berzi & Vescovi, 2015):

$$P_s = \begin{cases} P_{s,k} & \text{for } \phi_s < 0,4 \\ P_{s,f} & \text{for } \phi_s \geq 0,4 \end{cases} \quad P_{s,f} = \rho_s \phi_s \Theta + \rho_s f_1 \Theta \quad (33)$$

$$\mu_s = \begin{cases} \mu_{s,k} & \text{for } \phi_s < 0,49 \\ \mu_{s,f} & \text{for } \phi_s \geq 0,49 \end{cases} \quad \mu_{s,f} = \rho_s d_p f_2 \Theta^{1/2} \quad (34)$$

$$J_{\text{coll}} = \begin{cases} J_{\text{coll},k} & \text{for } \phi_s < 0,4 \\ J_{\text{coll},f} & \text{for } \phi_s \geq 0,4 \end{cases} \quad J_{\text{coll},f} = \frac{\rho_s f_3}{d_p L} \Theta^{3/2} \quad (35)$$

$$f_1 = 2(1+e)\phi_s G \quad f_2 = \frac{8J^*}{5\pi^{1/2}} \phi_s G \quad f_3 = \frac{12}{\pi^{1/2}} \phi_s G (1-e_f^2) \quad L = \left[\frac{15(1-e_f^2)}{2J^*} \right]^{1/3} (L^*)^{2/3} \quad (36)$$

$$G = \phi_s g_0 \quad g_0 = f \frac{(2-\phi_s)}{2(1-\phi_s)^3} + (1-f) \frac{2}{(\phi_c - \phi_s)} \quad \phi_c = 0,58 + (0,636 - 0,58) \exp(-4,5c_f) \quad (36)$$

$$f = \begin{cases} 1 & \text{for } \phi_s < 0,4 \\ \frac{\phi_s^2 - 0,8\phi_s + \phi_c(0,8 - \phi_c)}{0,8\phi_c - 0,16 - \phi_c^2} & \text{for } \phi_s \geq 0,4 \end{cases} \quad J^* = \frac{(1+e)}{2} + \left(\frac{\pi}{4}\right) \frac{(3e-1)(1+e)^2}{[24 - (1-e)(11-e)]}$$

(38)

$$e_f = e - \frac{3}{2}c_f \exp(-3c_f) \quad L^* = \left(\frac{f_2}{f_3}\right)^{1/2} \left[\frac{26(1-e_f)}{15} \left(\frac{\phi_s - 0,49}{0,64 - \phi_s}\right) + 1 \right]^{3/2}$$

(39)

Modelo de turbulência sub-malha da fase gás

A função de forcing estocástica f é definida como (Pope, 2000; Eswaram & Pope, 1988):

$$f_{t+\Delta t} = \left(1 - \frac{\Delta t}{\tau^*}\right) f_t + \sqrt{\frac{2\Delta t \sigma^2}{\tau^*}} R_G$$

(40)

σ^2 representa a variância temporal de um parâmetro relevante do escoamento com distribuição Gaussiana (no caso corrente, o termo fonte gravitacional flutuante na equação de momentum da fase gás); τ^* representa uma escala de tempo característica associada à frequência dominante na série temporal do referido parâmetro relevante; Δt representa um intervalo de tempo entre sucessivos registros locais do parâmetro relevante (coincidente com o avanço de tempo nas simulações numéricas); R_G representa um número aleatório com distribuição Gaussiana, média zero e variância unitária. O parâmetro c_t na Eq. 3 de conservação de momentum da fase gás representa um ajuste aplicado para calibração das perturbações de forcing a um campo turbulento apropriado.

Modelo filtrado de dois fluidos

As equações do modelo filtrado são:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \bar{\phi}_g) + \nabla \cdot (\rho_g \bar{\phi}_g \tilde{\mathbf{v}}_g) = \sum \bar{w}_{i,g}$$

(41)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s \bar{\phi}_s) + \nabla \cdot (\rho_s \bar{\phi}_s \tilde{\mathbf{v}}_s) = \sum \bar{w}_{i,s}$$

(42)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \bar{\phi}_g \tilde{Y}_{i,g}) + \nabla \cdot (\rho_g \bar{\phi}_g \tilde{Y}_{i,g} \tilde{\mathbf{v}}_g) = \nabla \cdot (\bar{\phi}_g D_{i,gef} \nabla \tilde{Y}_{i,g} - \mathbf{J}'_{i,g}) + \bar{w}_{i,g}$$

(43)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s \bar{\phi}_s \tilde{Y}_{i,s}) + \nabla \cdot (\rho_s \bar{\phi}_s \tilde{Y}_{i,s} \tilde{\mathbf{v}}_s) = -\nabla \cdot (\mathbf{J}'_{i,s}) + \bar{w}_{i,s}$$

(44)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g \bar{\phi}_g \tilde{\mathbf{v}}_g) + \nabla \cdot (\rho_g \bar{\phi}_g \tilde{\mathbf{v}}_g \tilde{\mathbf{v}}_g) = -\bar{\phi}_g \nabla \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}}_g - \nabla \cdot \mathbf{r}'_g - (\mathbf{B}'_{gs} + \bar{\mathbf{M}}_I) + \rho_g \bar{\phi}_g \mathbf{g} + \tilde{\mathbf{v}}_g \sum \bar{w}_{i,g} + \sum \mathbf{R}'_{i,g} \quad (45)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s \bar{\phi}_s \tilde{\mathbf{v}}_s) + \nabla \cdot (\rho_s \bar{\phi}_s \tilde{\mathbf{v}}_s \tilde{\mathbf{v}}_s) = -\nabla \cdot \bar{\boldsymbol{\sigma}}_s - \nabla \cdot \mathbf{r}'_s - \bar{\phi}_s \nabla \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}}_g + (\mathbf{B}'_{gs} + \bar{\mathbf{M}}_I) + \rho_s \bar{\phi}_s \mathbf{g} + \tilde{\mathbf{v}}_s \sum \bar{w}_{i,s} + \sum \mathbf{R}'_{i,s} \quad (46)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g c_{pg} \bar{\phi}_g \tilde{T}_g) + \nabla \cdot (\rho_g c_{pg} \bar{\phi}_g \tilde{T}_g \tilde{\mathbf{v}}_g) = \nabla \cdot (\bar{\phi}_g k_g \nabla \tilde{T}_g - \mathbf{Q}'_g) - \bar{I}_t \quad (47)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s c_{ps} \bar{\phi}_s \tilde{T}_s) + \nabla \cdot (\rho_s c_{ps} \bar{\phi}_s \tilde{T}_s \tilde{\mathbf{v}}_s) = \nabla \cdot (\bar{\phi}_s k_{sef} \nabla \tilde{T}_s - \mathbf{Q}'_s) + \bar{I}_t - \sum \frac{\bar{w}_{i,s} \bar{h}_{fi,s}^o}{W_{i,s}} \quad (48)$$

A continuidade volumétrica estabelece:

$$\bar{\phi}_g + \bar{\phi}_s = 1 \quad (49)$$

Nas equações acima, $\bar{\mathbf{M}}_I$ representa a força de arrasto filtrada da fase gás sobre a fase sólida, dada por:

$$\bar{\mathbf{M}}_I = \overline{\beta(\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_s)} \quad (50)$$

\mathbf{B}'_{gs} representa a flutuação na força de empuxo da fase gás sobre a fase sólida, dada por (onde os termos viscosos são usualmente desprezados como de ordem inferior):

$$\mathbf{B}'_{gs} = - \left[\overline{\phi_s \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_g} - \bar{\phi}_s \nabla \cdot \bar{\boldsymbol{\sigma}}_g \right] \approx - \left[\overline{\phi_s \nabla P_g} - \bar{\phi}_s \nabla \bar{P}_g \right] \quad (51)$$

Usualmente define-se uma força efetiva generalizada de interface entre fases definida pela composição das forças de arrasto filtrada e de flutuação na força de empuxo da fase gás sobre a fase sólida, ou seja:

$$\beta_{ef}(\tilde{\mathbf{v}}_g - \tilde{\mathbf{v}}_s) = \mathbf{B}'_{gs} + \bar{\mathbf{M}}_I \quad (52)$$

Desta equação, o coeficiente efetivo (usualmente denominado coeficiente de arrasto efetivo devido a predominância do arrasto em escoamentos gás-sólido) resulta:

$$\beta_{ef} = \frac{\overline{\beta(\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_s)}}{(\tilde{\mathbf{v}}_g - \tilde{\mathbf{v}}_s)} - \frac{\left[\overline{\phi_s \nabla P_g} - \bar{\phi}_s \nabla \bar{P}_g \right]}{(\tilde{\mathbf{v}}_g - \tilde{\mathbf{v}}_s)} \quad (53)$$

Define-se ainda o coeficiente de correção do arrasto filtrado, relacionando-se o coeficiente de arrasto efetivo ao coeficiente de arrasto filtrado $\bar{\beta} = \beta(\bar{\phi}_s, \bar{\phi}_g, \tilde{\mathbf{v}}_s, \tilde{\mathbf{v}}_g)$, como:

$$H = 1 - \frac{\beta_{ef}}{\bar{\beta}} \quad (54)$$

Assim, tem-se:

$$\mathbf{B}'_{gs} + \bar{\mathbf{M}}_I = (1-H)\bar{\beta}(\tilde{\mathbf{v}}_g - \tilde{\mathbf{v}}_s) \quad (55)$$

Os tensores deviatóricos filtrados e tensores residuais (frequentemente denominados tensores de Reynolds por serem tensões análogas às de Reynolds predominantes em sua composição), para ambas as fases, são dados por:

$$\tilde{\boldsymbol{\sigma}}_g = \left[\tilde{P}_g - \left(\lambda_g + \frac{2}{3}\mu_g \right) (\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_g) \right] \mathbf{I} - 2\mu_g \tilde{\mathbf{s}}_g = P_{\text{fil},g} \mathbf{I} - 2\mu_{\text{fil},g} \tilde{\mathbf{s}}_g \quad (56)$$

$$\bar{\boldsymbol{\sigma}}_s = \left[\bar{P}_s - \overline{\left(\lambda_s + \frac{2}{3}\mu_s \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}_s)} \right] \mathbf{I} - 2\bar{\mu}_s \tilde{\mathbf{s}}_s = P_{\text{fil},s} \mathbf{I} - 2\mu_{\text{fil},s} \tilde{\mathbf{s}}_s \quad (57)$$

$$\mathbf{r}'_\ell = \rho_\ell \bar{\phi}_\ell \tilde{\mathbf{v}}_\ell \tilde{\mathbf{v}}_\ell - \rho_\ell \bar{\phi}_\ell \tilde{\mathbf{v}}_\ell \tilde{\mathbf{v}}_\ell = P_{\text{res},\ell} \mathbf{I} - 2\mu_{\text{res},\ell} \tilde{\mathbf{s}}_\ell \quad \text{para } \ell = g, s \quad (58)$$

onde, assumindo condições isotrópicas (e $\lambda_g = 0$), tem-se:

$$P_{\text{fil},g} = \tilde{P}_g - \frac{2}{3}\mu_g (\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_g) \quad \mu_{\text{fil},g} = \mu_g \quad (59)$$

$$P_{\text{fil},s} = \bar{P}_s - \overline{\left(\lambda_s + \frac{2}{3}\mu_s \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}_s)} \quad \mu_{\text{fil},s} = \bar{\mu}_s \quad (60)$$

$$P_{\text{res},\ell} = \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{r}'_\ell) \quad \mu_{\text{res},\ell} = \frac{|\mathbf{r}'_{\text{shear},\ell}|}{2|\tilde{\mathbf{s}}_{\text{shear},\ell}|} \quad \text{para } \ell = g, s \quad (61)$$

O tensor taxa de deformação filtrado devido a efeitos viscosos e de pressão (i.e. devido à tensões deviatóricas), é dado por:

$$\tilde{\mathbf{s}}_\ell = \frac{1}{2} \left[\nabla \tilde{\mathbf{v}}_\ell + (\nabla \tilde{\mathbf{v}}_\ell)^T \right] - \frac{1}{3} (\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\ell) \mathbf{I} \quad \text{para } \ell = g, s \quad (62)$$

Note-se nas equações anteriores que, para um tensor simétrico \mathbf{E} , tem-se:

$$|\mathbf{E}| = \sqrt{\frac{1}{2} \mathbf{E} : \mathbf{E}^T} = \sqrt{\frac{1}{2} \sum (E_{i,j} E_{i,j})} \quad |\mathbf{E}_{\text{shear}}| = \sqrt{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (E_{i,j} E_{i,j})} \quad (63)$$

As taxas de reação química filtradas, dadas por $\bar{w}_i = \alpha_i W_i K \left(\frac{\rho_s \phi_s Y_{A,s}}{W_A} \right)^a \left(\frac{\rho_g \phi_g Y_{CO_2,g}}{W_{CO_2}} \right)$,

podem ser expressas como $\bar{w}_i = \alpha_i W_i K_{ef} \left(\frac{\rho_s \bar{\phi}_s \tilde{Y}_{A,s}}{W_A} \right)^a \left(\frac{\rho_g \bar{\phi}_g \tilde{Y}_{CO_2,g}}{W_{CO_2}} \right)$, com um coeficiente

de taxa de reação efetivo dado por:

$$K_{ef} = \frac{\alpha_i W_i K \left(\frac{\rho_s \phi_s Y_{A,s}}{W_A} \right)^a \left(\frac{\rho_g \phi_g Y_{CO_2,g}}{W_{CO_2}} \right)}{\alpha_i W_i \left(\frac{\rho_s \bar{\phi}_s \tilde{Y}_{A,s}}{W_A} \right)^a \left(\frac{\rho_g \bar{\phi}_g \tilde{Y}_{CO_2,g}}{W_{CO_2}} \right)} = \frac{K (\phi_s Y_{A,s})^a (\phi_g Y_{CO_2,g})}{(\bar{\phi}_s \tilde{Y}_{A,s})^a (\bar{\phi}_g \tilde{Y}_{CO_2,g})} \quad (64)$$

Assim, para as várias espécies, as taxas de reação filtradas tornam-se:

$$\bar{w}_{CO_2,g} = -1 W_{CO_2} K_{ef} \left(\frac{\rho_s \bar{\phi}_s \tilde{Y}_{A,s}}{W_A} \right)^a \left(\frac{\rho_g \bar{\phi}_g \tilde{Y}_{CO_2,g}}{W_{CO_2}} \right) \quad (65)$$

$$\bar{w}_{A,s} = -a W_A K_{ef} \left(\frac{\rho_s \bar{\phi}_s \tilde{Y}_{A,s}}{W_A} \right)^a \left(\frac{\rho_g \bar{\phi}_g \tilde{Y}_{CO_2,g}}{W_{CO_2}} \right)$$

$$\bar{w}_{B,s} = b W_B K_{ef} \left(\frac{\rho_s \bar{\phi}_s \tilde{Y}_{A,s}}{W_A} \right)^a \left(\frac{\rho_g \bar{\phi}_g \tilde{Y}_{CO_2,g}}{W_{CO_2}} \right) \quad (66)$$

$$\sum \bar{w}_{i,g} = \bar{w}_{CO_2,g} \quad \sum \bar{w}_{i,s} = \bar{w}_{A,s} + \bar{w}_{B,s} \quad (67)$$

O coeficiente de difusão de massa efetivo da espécie i na fase gás é dado por:

$$D_{i,gef} = \frac{\overline{\phi_g D_{i,g} \nabla Y_{i,g}}}{\bar{\phi}_g \nabla \tilde{Y}_{i,g}} \quad (68)$$

Os coeficientes de condutividade térmica efetivos são dados por:

$$k_{sef} = \frac{\overline{\phi_s k_s \nabla T_s}}{\bar{\phi}_s \nabla \tilde{T}_s} \quad (69)$$

Define-se a transferência de calor inter-fases filtrada como:

$$\bar{I}_t = \overline{\gamma (T_s - T_g)} = \gamma_{ef} (\tilde{T}_s - \tilde{T}_g) \quad (70)$$

Assim, o coeficiente efetivo de troca de calor inter-fases resulta:

$$\gamma_{\text{ef}} = \frac{\overline{\gamma(\overline{T_s - T_g})}}{(\overline{T_s} - \overline{T_g})} \quad (71)$$

Os fluxos de massa residuais nas equações filtradas de conservação e espécies são dados por:

$$\mathbf{J}'_{i,\ell} = \rho_\ell \overline{\phi}_\ell \widetilde{Y}_{i,\ell} \widetilde{\mathbf{v}}_\ell - \rho_\ell \overline{\phi}_\ell \widetilde{Y}_{i,\ell} \widetilde{\mathbf{v}}_\ell \quad \text{para } \ell = \text{g,s} \quad (72)$$

Os termos de geração de momentum residual devido a reação química nas equações filtradas de conservação de momentum são dados por:

$$\mathbf{R}'_{i,\ell} = \overline{\mathbf{v}_\ell w_{i,\ell}} - \widetilde{\mathbf{v}}_\ell \overline{w_{i,\ell}} \quad \text{para } \ell = \text{g,s} \quad (73)$$

Os fluxos de energia residuais nas equações filtradas de conservação de energia são dados por:

$$\mathbf{Q}'_\ell = \rho_\ell c_{p\ell} \overline{\phi}_\ell \widetilde{T}_\ell \widetilde{\mathbf{v}}_\ell - \rho_\ell c_{p\ell} \overline{\phi}_\ell \widetilde{T}_\ell \widetilde{\mathbf{v}}_\ell \quad \text{para } \ell = \text{g,s} \quad (74)$$

Marcadores de correlação:

Em trabalhos recentes considerou-se a fração volumétrica de sólido filtrada ($\overline{\phi}_s$), a velocidade de deslizamento filtrada adimensional ($\widetilde{v}_{\text{slip},y}/v_t$), e a energia cinética de flutuações de velocidade filtrada da fase sólida adimensional (k_s/v_t^2). A velocidade de deslizamento filtrada é definida como:

$$\widetilde{v}_{\text{slip},y} = \widetilde{v}_{\text{g},y} - \widetilde{v}_{\text{s},y} \quad (75)$$

A energia cinética de flutuações de velocidade filtrada para ambas as fases ($\ell = \text{g,s}$) é definida como:

$$k_\ell = \frac{1}{2} \overline{v''_{\ell,i} v''_{\ell,i}} \cong \frac{1}{2} \frac{\text{tr}(\overline{\tau'_\ell})}{\rho_\ell \overline{\phi}_\ell} \quad (76)$$

onde

$$v''_{\ell,i} = v_{\ell,i} - \widetilde{v}_{\ell,i} \quad (77)$$

17. Propostas de orientações de trabalhos de Doutorado, Mestrado e IC/TCC

Abaixo, são apresentados 8 exemplos de possíveis temas de pesquisa correlatos ao presente projeto e que podem ser estudados em diferentes níveis de profundidade e com diferentes abrangências em trabalhos de Pós-Doutorado, Doutorado, Mestrado e Iniciação Científica/Trabalhos de Conclusão de Curso.

Num trabalho de Doutorado qualquer um destes temas pode ser investigado objetivando obtenção de modelagem matemática. Num trabalho no nível de iniciação científica um mesmo tema pode ser abordado de forma superficial procedendo por exemplo a uma análise paramétrica.

17.1. Proposta de pesquisa 1

Título: Investigação do efeito da turbulência da fase gás sobre o coeficiente de taxa de reação sub-malha da reação de captura de carbono por sorbente sólido.

Resumo: O estudo presentemente proposto pretende modelar o coeficiente de taxa de reação submalha da reação heterogênea de captura de dióxido carbono por sorbente sólido aplicando simulações altamente resolvidas do escoamento gás-sólido desenvolvido no interior de LFCs carbonatadores.

No interior de reatores químicos, a turbulência tem um papel importante, os vórtices turbulentos promovem a mistura aumentando a superfície de contato, favorecendo as reações. LFCs são reatores químicos no interior dos quais se desenvolvem regimes de fluidização rápida com velocidades superficiais da fase gás no range entre 3 e 16 m/s (Grace, Avidan & Knolton, 1997) e onde a turbulência está presente.

Pretende-se introduzir o efeito de turbulência nas simulações altamente resolvidas implementando-se um processo estocástico denominado forcing function, baseado no movimento Browniano de partículas e modelado matematicamente como um processo de Uhlenbeck-Ornstein.

A forcing function pode ser introduzida nas simulações através de diferentes termos fonte da equação de balanço de momentum e com diferentes intensidades correspondentes ao range de velocidades característico de LFCs. Espera-se que este efeito, semelhante à turbulência, impacte diretamente a reação de captura de carbono afetando o coeficiente de taxa de reação sub-malha a ser obtido.

Propõe-se, assim, neste trabalho, fazer o estudo do impacto da turbulência sub-malha sobre o coeficiente de taxa de reação de captura de carbono por sorbente sólido a ser obtido via simulações altamente resolvidas aplicando-se para tanto o modelo de dois fluidos microscópico baseado na teoria cinética dos escoamentos granulares a domínios computacionais reduzidos aplicando-se malhas numéricas refinadas. Neste trabalho será utilizado o Código CFD MFIX disponibilizado pelo NETL-DOE-USA.

17.2.Proposta de pesquisa 2

Título: Investigação do efeito friccional inter-partículas sobre o coeficiente de taxa de reação sub-malha da reação de captura de carbono por sorbente sólido.

Resumo: Efeitos friccional são preponderantes em escoamentos granulares densos. Escoamentos gás-sólido como os desenvolvidos em risers apresentam grandes gradientes de concentração de sólido em toda a sua extensão, durante todo o tempo de funcionamento do reator. No interior de tais reatores, portanto, a todo instante surgem regiões de alta concentração de particulado onde efeitos friccional podem ter efeito significativo sobre a reação química presentemente em estudo. A fricção entre partículas pode, por exemplo, afetar resistências de filme que se formam ao redor das partículas.

O modelo de dois fluidos microscópico, a ser aplicado nas simulações altamente resolvidas da primeira etapa da presente proposta de pesquisa, é fechado, na microescala da fase sólido, pela teoria cinética dos escoamentos granulares de Lun e co-autores. Tal fechamento de microescala para o sólido provê uma boa descrição física para regiões diluídas de partículas, onde efeitos colisionais são dominantes. Regiões de escoamento com concentrações de sólido altas ou intermediárias não são adequadamente descritas pela teoria cinética de Lun (Lun et al., 1984). Em regiões com altas densidades de particulado o efeito colisional deixa de ser o mecanismo físico que rege as interações entre as partículas e, na verdade, para concentrações de sólido superiores a 49%, o “caos molecular” é quebrado e outros efeitos se tornam mais importantes e passam a reger o movimento da fase sólido. Em tais casos o efeito friccional passa a ter um papel importante, partículas movimentando-se no interior de regiões com alta densidade de particulado se atritam, e este efeito pode ter um importante impacto sobre a reação de captura de carbono por sorbente sólido.

Há modelos de teoria cinética que se propõem a descrever o movimento do sólido em regiões densas e ainda fazer uma ponte entre a condição de escoamento denso e de escoamento diluído. Este é o caso da teoria cinética estendida de Berzi (Berzi & Vescovi, 2014). E há modelos de teoria cinética abrangentes, que propõe a descrição do movimento do particulado em todo o *range* de frações volumétricas de sólido que ocorre no interior de um LFC como é o caso da teoria cinética de Chialvo e Sundaresan (Chialvo & Sundaresan, 2013).

Neste estudo, propõe-se estudar os efeitos friccional partícula-partícula, sobre a reação química de captura de carbono. Tal estudo será realizado via simulações altamente resolvidas do escoamento gás-sólido em questão aplicando o Código MFIx.

17.3.Proposta de pesquisa 3

Título: Simulação de grandes escalas da captura de carbono em LFC; validação de fechamentos submalha reativos obtidos de simulações altamente resolvidas.

Resumo: A proposta de trabalho apresentada no projeto de pesquisa principal pretende, numa primeira etapa, produzir fechamento de meso-escala para o coeficiente de taxa de reação efetivo que deverá ser testado numa segunda etapa do trabalho.

A literatura apresenta resultados experimentais de captura de carbono por sorbentes sólidos como carbonatos de metais alcalinos. Neste trabalho de pesquisa propõe-se reproduzir na forma de simulações de grandes escalas, experimentos apresentados na literatura, implementando o modelo de meso-escala de coeficiente de taxa de reação efetiva obtido das simulações altamente resolvidas para teste de performance e validação. Este trabalho permitirá não apenas avaliar a acuracidade do modelo sub-malha obtido na primeira etapa da pesquisa proposta, para a taxa de reação como permitirá que sejam feitos ajustes ao modelo, caso necessário.

17.4.Proposta de pesquisa 4

Título: Estudos sub-malha de escoamentos gás-sólido via experimentação computacional aplicando uma abordagem CFD-DEM e levando em conta efeitos de Coulomb gerados por *tribocharging* e seus efeitos sobre o coeficiente de taxa de reação sub-malha na captura de carbono por sorbente sólido.

Resumo: Neste trabalho de pesquisa, propõe-se estudar a reação química de absorção de dióxido de carbono por sorbente sólido no interior de um reator LFC carbonatador e como efeitos de Coulomb que surgem naturalmente tanto em escoamentos granulares como em escoamentos fluidizados gás-sólido podem afetar o coeficiente de taxa de reação submalha de tal reação química.

Efeitos de Coulomb surgem em escoamentos granulares e também em escoamentos gás-sólido por efeito de um mecanismo físico denominado tribocarregamento ou, do inglês, *tribocharging* e que consiste no aparecimento de grandes quantidades de carga eletrostática decorrente das interações entre partículas e das partículas com as paredes de seu container.

De forma mais ampla, deseja-se investigar como o mecanismo de *tribocharging* afeta a reação heterogênea de captura de carbono em escoamentos gás-sólido rápidos.

As investigações propostas serão realizadas via experimentação computacional através de uma abordagem CFD-DEM aplicando o *software* MFIX de código aberto disponibilizado pelo NETL-DOE-USA.

17.5.Proposta de pesquisa 5

Título: Estudo de variáveis independentes de correlação voltadas para estudo de coeficientes efetivos de taxa de reação de captura de carbono por sorbente sólido.

Resumo: Reatores químicos multifásicos são um tema central na engenharia química pela multiplicidade e importância de suas aplicações. No interior de tais reatores se desenvolvem escoamentos complexos multiescala envolvendo mecanismos físicos

ainda não completamente compreendidos e no interior desta complexa fluidodinâmica tem lugar reações químicas como a reação de presente interesse, captura de carbono por sorbente sólido. O estudo de tais escoamentos e projeto de reatores ainda estão fortemente ligados à experimentação convencional embora a experimentação computacional represente uma alternativa barata, rápida e segura à experimentação convencional. Isto se deve ao atual estado da arte da modelagem matemática dos escoamentos que se desenvolvem no interior de tais reatores.

A natureza multiescala do escoamento gás-sólido rápido desenvolvido no interior de LFCs, torna a abordagem multiescala uma forma eficiente de buscar maior compreensão dos fenômenos relativos a tais escoamentos. Esta abordagem multiescala busca produzir modelos descritivos de escalas menores que alimentem simulações de escalas maiores. Assim, propõe-se obter modelos de meso-escala a serem aplicados a simulações de grandes escalas de reatores de tamanho industrial.

A obtenção de fechamentos acurados de meso-escala depende da seleção de variáveis independentes adequadas que em conjunto consigam bem descrever reações químicas de interesse.

Propõe-se, assim, neste trabalho de pesquisa um estudo de conjuntos de possíveis variáveis independentes para descrição do coeficiente efetivo de taxa de reação da reação heterogênea de absorção de CO₂ por sorbentes sólidos.

17.6. Proposta de pesquisa 6

Título: Análises de incertezas em processos de filtrações.

Resumo: Esta investigação visa avaliar a qualidade de possíveis marcadores.

O processo de modelagem matemática depende prioritariamente da compreensão dos mecanismos físicos e químicos a serem modelados. Neste contexto se insere a necessidade da compreensão de quais devem ser as variáveis independentes em relação às quais tais modelos matemáticos devem ser escritos considerando os parâmetros físicos dos escoamentos em estudo e, também, parâmetros químicos das reações de interesse.

No procedimento de filtração obtém-se médias estatísticas de variáveis dentro de cada bin. Obviamente, os desvios padrão dos marcadores são mantidos baixos pela imposição prévia das faixas praticadas em cada bin (refinamento de bins). Por outro lado, os desvios padrão de parâmetros que não são marcadores (como H, por exemplo) podem assumir quaisquer valores, e estes valores podem ser utilizados como indicadores da qualidade dos marcadores aplicados. Estima-se que melhores marcadores causarão menores espalhamentos de dados filtrados (menores desvios padrão) dentro de cada bin.

17.7. Proposta de pesquisa 7

Título: Avaliação do efeito do número de Froude baseado no diâmetro de partícula sobre coeficiente de taxa de reação de captura de carbono por sorbente sólido.

Resumo: O modelo de dois fluidos microscópico trata a fase partícula como um meio contínuo, um gás granular e, de acordo com Milioli & Milioli, 2022 (partes 1 e 2), considerando diferentes valores do número de Froude e densidade constante, a topologia dos escoamentos gás-sólido muda consideravelmente, e parâmetros filtrados e residuais chegam a apresentar inversões de comportamento nas bandas diluídas e densas dos escoamentos gás-sólido para os diferentes números de Froude graças à mudança nas topologias correspondentes aos diferentes Froudes.

A complexa topologia dos escoamentos multifásicos gás-sólido é o que torna a fluidodinâmica de tais escoamentos tão complexa e esta topologia certamente afeta reações químicas que aconteçam em seu interior, assim, propõe-se investigar o efeito do número de Froude baseado no diâmetro de partícula sobre o coeficiente de taxa de reação da reação química heterogênea de captura de carbono por sorbente sólido.

Tal investigação deve ser conduzida via experimentação computacional incluindo o novo modelo sub-malha baseado no número de Froude de partícula desenvolvido por Milioli & Milioli e presentemente submetido ao AIChE Journal.

17.8. Proposta de pesquisa 8

Título: Aplicação de *forcing function* à fluidodinâmica de escoamentos gás-sólido de *risers* induzindo valores controlados de *scalar shear rate* na fase sólido para modelagem de parâmetros viscosos do particulado.

Resumo: É intuitivo que o *scalar shear rate* seja um marcador natural para parâmetros viscosos. Mas para se poder desenvolver modelos matemáticos para tais parâmetros em função deste marcador é necessário que seja possível induzir, na fluidodinâmica das simulações altamente resolvidas, valores desejados e controlados de *scalar shear rate* de modo a ser possível proceder a uma subsequente análise sistemática de resultados.

Tal intento pode ser alcançado pela imposição de diferentes níveis de perturbação estocástica via aplicação de *forcing function* através de diferentes termos fonte das equações de Navier-Stokes da fase gás ou de ambas as fases.

Escoamentos gás-sólido desenvolvem naturalmente instabilidades muito mais preponderantes que aquelas introduzidas pelo mecanismo de *forcing function*. Então, a fim de efetivamente impactar os escoamentos gás-sólido, é necessário introduzir valores de *forcing function* mais intensos que aqueles praticados em simulação numérica direta de turbulência monofásica. Contudo, as componentes de alta frequência em tais níveis de *forcing function* causam instabilidades numéricas tais que impedem as simulações de seguir em frente. Assim, no presente estudo, se pretende utilizar análise de Fourier via aplicação de filtros FIR passa baixa ou passa banda aos *arrays* de *forcing function* antes que eles sejam aplicados ao escoamento, restando assim as altas frequências causadoras de instabilidades, e dando, então, prosseguimento às análises desejadas.

18. Cronograma físico de execução

O cronograma de execução deste projeto é como segue:

Desenvolvimentos	Etapa 1												Etapa 2											
	1						2						3						4					
	b1	b2	b3	b4	b5	b6	b1	b2	b3	b4	b5	b6	b1	b2	b3	b4	b5	b6	b1	b2	b3	b4	b5	b6
Estudos teóricos e de estado da arte - - - -	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx
Formulações e implementações - - - - -	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx
Simulações - - - - -	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx
Redução de dados - - - - -	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx
Análises de resultados - - - - -	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx
Produção científica, relatórios - - - - -	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	

19. Orçamento e cronograma financeiro

Sendo a linha de pesquisa em captura de carbono implementada junto ao PPGEMec da UFSCAR, apresenta-se a seguir uma estimativa de gastos com infraestrutura e bolsas com as respectivas justificativas.

19.1. Orçamento/Justificativa

Propõe-se realizar esta pesquisa em duas partes, uma parte inicial na qual serão desenvolvidas simulações altamente resolvidas detalhadamente descritas no item 11 e para esta etapa pretende-se adquirir um Servidor Power Edge Dell no qual as simulações previstas devem ser realizadas. A instalação do Servidor Power Edge exige um *nobreak* adequado, *Nobreak Expert On Line Dupla Conversão (C10000VA/20b9Ah/Bifás/Iso/Eth)* e exige a contratação de mão de obra especializada. Além disso, ainda relativamente a esta etapa do trabalho, pretende-se adquirir desktops com configuração tal que permitam a execução de simulações teste cujos resultados proverão informação para a configuração das *production runs* a serem executadas no Servidor Power Edge. O montante estimado incluindo o Servidor Power Edge com todos os seus componentes, o nobreak com a especificação adequada e a contratação de técnico especialista para instalação e operacionalização do sistema é de R\$750000,00.

A segunda etapa deste trabalho consiste em simulações de grandes escalas (SGE) para testes, ajustes e validação de correlações obtidas na primeira etapa. As simulações a serem realizadas na segunda etapa estão descritas no item 14 deste projeto e tais simulações devem correr em estações multiusuários como o cluster Euler do ICMC-USP.

Há uma previsão de que a utilização destas plataformas de alto desempenho deverá se tornar paga, conforme exposto no item 14, contudo não há previsão de quando isso deve ocorrer e o acesso de tais instalações permanece gratuito sem qualquer previsão de quando tal situação será revertida. Então, valores estimados para as simulações que devem compor a segunda etapa deste trabalho são apresentados no item 15 deste projeto mas não serão incluídos no presente orçamento porque, no momento, não há certeza de que os serviços das plataformas multiusuários venham a ser cobrados em algum momento no futuro.

Considerando-se bolsas de Doutorado, Mestrado e Iniciação Científica para alunos que venham a compor o grupo. Imaginando 4 alunos de Doutorado Direto, 2 alunos de Mestrado e 2 de IC, imaginando que cada aluno de IC trabalhe por 12 meses, e com base em valores atualizados da tabela de bolsas da Fapesp, estas 6 bolsas somam; R\$901879,20

Tais recursos serão buscados junto a agências de fomento à pesquisa nacionais, FAPESP, CNPq e CAPES, e também, pretende-se submeter esta proposta junto à Petrobrás, talvez numa forma mais estendida.

Cabe observar que em caso de real implementação deste projeto, os valores apresentados deverão ser atualizados e, logicamente, o número de alunos em cada modalidade que de fato venham a compor o time de pesquisa é impossível de se estimar neste momento e os valores relativos a bolsas apresentados acima são os pretendidos.

20. Bibliografia

- Abadie, L. M., Galarraga, I., Rubbelke, D., 2014, *Environment Model Softw.*, Vol. 54, pp. 182.
- Abrahamson Abbasi, E., Arastoopour, H., 2011, "CFD simulation of CO₂ sorption in a circulating fluidized bed using deactivated kinetic model", *CFB10*, edited by in: T. M. Knowlton (Ed.), *Eng. Conf. International*, pp. 736-743.
- Abbasi, E., Abbasian, J., Arastoopour, H., 2015, "CFD-PBE numerical simulation of CO₂ capture using MgO-based sorbent", *Powder Tech.*, pp. 616-628.
- Abrahamson, J., 1975, "Collision rates of small particles in a vigorously turbulent fluid", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 30, pp. 1371-1379.
- Agrawal, K., Holloway, W., Milioli, C.C., Milioli, F.E. & Sundaresan, S., 2013, "Filtered models for scalar transport in gas-particle flows", *Chem. Eng. Science*, Vol. 95, pp. 291-300.
- Agrawal, K., Loezos, P.N., Syamlal, M. & Sundaresan, S., 2001, "The role of meso-scale structures in rapid gas-solid flows", *J. Fluid Mech.*, Vol. 445, pp. 151-185.
- Akan, A. P., Chau, J., Sirkar, K. K., 2020, "Post-combustion CO₂ capture and recovery by pure activated methyldiethanolamine in crossflow membrane contactors having coated hollow fibers", *Separation and Purification Technology*, Vol. 244, pp. 1-11.
- Alie, C., Backham, L., Croiset, E., Douglas, P. L., 2005, "Simulation of CO₂ capture using MEA scrubbing: a flowsheet decomposition method", *Energy Convers. Manage.* Vol. 46, No. 3, pp. 475-487.
- Alonso, M., Rodriguez, N., Gonzalez, B., Grasa, G., Murillo, R., Abanades, J. C., 2010, "Carbon dioxide capture from combustion flue gases with a calcium oxide chemical loop. Experimental results and process development", *Int. J. Greenhouse Gas Control*, Vol. 4, pp. 167-173.
- Alvelius, K., 1999, "Random forcing of three-dimensional homogeneous turbulence.", *Physics of fluids*, Vol. 11, No 7, pp.1880-1889.
- Anderson, T.B. & Jackson, R., 1967, "Fluid Mechanical Description of Fluidized Beds. Equations of Motion", *Indust. Engng. Chem. Fundam.*, Vol. 6, pp. 527-539.
- Anderson, T. B. & Jackson, R., 1969, "Comparison of theory and experiment", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 8, pp. 137-144.
- Andrews IV, A.T., Loezos, P.N. & Sundaresan, S., 2005, "Coarse-grid simulation of gas-particle flows in vertical risers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, No. 16, pp. 6022-6037.
- Andrews IV, A.T., "Filtered models for gas-particle flow hydrodynamics", 2007, PhD Thesis, Princeton University, NJ-USA
- Avidan, A.A., 1997, "Fluid catalytic cracking", In *Circulating Fluidized Beds*, ed. J.R. Grace et al., Chapman & Hall. Cap. 13, p.466-488.
- Beeststra, R., van der Hoef, M. A., Kuipers, J. A. M., 2007, "Drag force of intermediate Reynolds number flow past mono- and bidisperse arrays of spheres", *AIChE J.*, Vol. 53, pp. 489-501.
- Berzi, D. & Vescovi, D., 2015, "Different singularities in the functions of extended kinetic theory at the origin of the yield stress in granular flows", *Phys. Fluids*, Vol. 27, pp. 013302-1-7.
- Boivin, M. & Simonin, O., 1998, "Direct numerical simulation of turbulence modulation by particles in isotropic turbulence.", *J. Fluid Mech.*, Vol. 375, pp. 235-263.
- Boltzmann, L., 1995, "Lectures on gas rheology", Dover Publications, NY.
- Bratley, P., Fox, B. L., Schrage, E. L., "A guide to simulation ", New York, Springer-Verlag.
- Calvelo, A., Smith, J. M., 1970, *Chemica*.
- Capecelatro, J., Desjardins, O, 2013, "An Euler-Lagrange strategy for simulating particle-laden flows", *J. Comput. Phys.*, Vol. 238, pp. 1-31.
- Capecelatro, J., Desjardins, O, Fox, R. O., 2014, "Numerical study of collisional particle dynamics in cluster-induced turbulence", *J. Fluid Mech.*, 747:R2.
- Capecelatro, J., Pepiot, P., Desjardins, O., 2014, "Numerical characterization and modeling of particle clustering in wall-bounded vertical risers", *Chem. Eng. J.* VOL. 319, pp. 245-295.
- Campbell, C.S., 1990, "Rapid granular flows", *Annu. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 22, pp. 57-92.
- Chalermsoonsin, B., Piumsomboon, P., Gidaspow, D., 2010, "A computational fluid dynamics design of a carbon dioxide sorption circulating fluidized bed", *AIChE J.*, Vol. 56, No. 11.
- Chapman, S., Cowling, T. G., 1970, "The mathematical theory of non-uniform gases", 3rd edn. Cambridge University Press.

- Charitos, A., Hawthorne, C., Bidwe, A. R., Korovesis, L., Schuster, A., Scheffknecht, G., 2010, *Powder Technology*, Vol. 200, pp. 117-127.
- Chavez-Cussy, N., 2016, "Effects of Reynolds number on the meso-scale hydrodynamics of fluidized gas-solid flows", *Relatório de Qualificação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, EESC-USP*.
- Chen, C.P. & Wood, P.E., 1985, "A turbulence closure model for dilute gas-particle flows", *The Canadian J. of Chem. Engng.*, Vol. 63, No. 3, pp. 349-360.
- Chialvo, S. & Sundaresan, S., 2013, "A modified kinetic theory for frictional granular flows in dense and dilute regimes", *Phys. Fluids*, Vol. 25, pp. 070603-1-20.
- Constantin, P., Foias, C., Manley, O.P.; 1994, "Effects of the forcing function spectrum on the energy spectrum in 2D turbulence.", *Phys. Fluids*, Vol. 6, pp. 427-429.
- Crowe, C. T., Troutt, T. R. & Chung, J. N., 1996, "Numerical models for two-phase turbulent flows", *Annu. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 28, pp. 11-43.
- da Cruz, F., Emam, S., Prochnow, M., Roux, J-N and Chevoir, F., 2005, "Rheophysics of dense granular materials: Discrete simulation of plane shear flows", *Phys. Rev. E*, Vol. E, pp. 021309-1-17.
- Danielson & Lanczos Lemma, 1992, in Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Flannery, B. P., "Numerical Recipes in Fortran, Cambridge University Press, pp.499.
- Devroye, L., 1986, "Non-uniform random variate generation", New York, Springer-Verlag.
- Diego, M. E., Arias, B., Mendez, A., Lorenzo, M., Diaz, L., Biezna, A. S., "Experimental testing of a sorbent reactivation process in la pareda 1.7 MWth calcium looping pilot plant", *Int. J. Greenhouse Gas Control*, Vol. 50., pp. 14-22.
- DOE/NETL Advanced Carbon Dioxide Capture R&D Program: Technology Update, 2009, <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/ewr/index.html>
- Drew, D.A., 1971, "Averaged field equations for two-phase media", *Studies in Applied Mathematics*, Vol. 50, pp. 133-166.
- Dudukovic, M.P., Larachi, F. & Mills, P.L., 1999, "Multiphase reactors – revisited", *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, pp. 1975-1995.
- Einstein, A., 1905, "Investigations on the theory of the Brownian movement-on the movement of small particles suspended in a stationary liquid demanded by molecular kinetic theory of heat.", *Ann.d.Phys.*, Vol. 17, pp. 549-560.
- Enwald, H., Peirano, E., Almstedt, A. E., 1996, "Eulerian two-phase flow theory applied to fluidization", *Int. J. of Multiphase Flow*, Vol. 22, pp. 21-66.
- Eswaran, V. & Pope, S.B., 1988, "An examination of forcing in direct numerical simulations of turbulence", *Computers & Fluids*, Vol. 16-3, pp.256-278.
- Fede, P. & Simonin, O., 2006, "Numerical study of the subgrid fluid turbulence effects on the statistics of heavy colliding particles", *Physics of Fluids*, Vol. 18, 045103.
- Février P., Simonin, O. & Squires, K. D., 2005, "Partitioning of particle velocities in gas-solid turbulent flows into a continuous field and a spatially uncorrelated random distribution: theoretical formalism and numerical study", *J. Fluid Mech.*, Vol. 533, pp. 1-46.
- Fox, R.O., 2012, "Large-Eddy-Simulation Tools for Multiphase Flows", *Annu. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 44, pp. 47-76.
- Fox, R.O., 2014, "On multiphase turbulence models for collisional fluid-particle flows", *J. Fluid Mech.*, Vol. 742, pp. 368-424.
- Ghadirian, E., Abbasian, J., Arastoopour, H., 2019, "CFD simulation of gas and particle flow and a carbon capture process using a circulating fluidized bed (CFB) reacting loop", *Powder Tech.*, Vol. 344, pp. 27-35.
- Garzó, V. & Dufty, J., 1999, "Homogeneous cooling state for a granular mixture", *Phys. Rev. E*, Vol. 60, pp. 5706-5713.
- Gidaspow D., 2001, Current research in hydrodynamics of fluidization by Professor D. Gidaspow at IIT, www.chee.iit.edu/faculty/gidaspow.htm.
- Gidaspow, D., 1994, "Multiphase Flow and Fluidization", Academic Press, San Diego, CA, 407p.
- Glasser, B. J., Sundaresan, S., Kevrekidis, I. G., 1998, "From bubbles to clusters in fluidized beds", *Phys. Rev. Lett.* Vol. 81, pp. 1849-1852.
- Goldhirsch, I., 2003, "Rapid granular flows", *Annu. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 35, pp. 267-293.

- Goldhirsch, I., Noskovicz, S.H. & Bar-Lev, O., 2005, "Theory of granular gases: some recent results and some open problems", *J. of Physics: Condensed Matter*, Vol. 17, pp. S2591-S2608.
- Goldhirsch, I., Tan, M. -L. & Zanetti, G., 1993, "A molecular dynamical study of granular fluids I: the unforced granular gas in two dimensions", *Journal of Scientific Computing*, Vol. 8, No. 1, pp. 1-40.
- Grace, J.R. & Taghipour, F., 2004, "Verification and validation of CFD models and dynamic similarity for fluidized beds", *Powder Technology*, Vol. 139, pp. 99-110.
- Grace, J., Avidan, A., Knowlton, T., 1997, "Circulating fluidized beds", Springer, pp. 21.
- Gu, Y., Özel, A., Sunsaesan, S., 2016, "A modified cohesion model for CFD-DEM simulations of fluidization", *Powder Tech.*, Vol. 296, pp. 17-28.
- Hayashi, H., Taniuchi, J., Furuyashiki, N., Sugiyama, S., Hirano, S., Shigemoto, N., Nonaka, T., 1998, "Efficient recovery of carbon dioxide from flue gases of coal-fired power plants by cyclic fixed-bed operations over K_2CO_3 -on-Carbon", *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 37, pp. 185-191.
- Horio, M., "Hydrodynamics", Chapter 2" in Grace, J., Avidan, A., Knowlton, T., 1997, "Circulating fluidized beds", Springer, pp. 21.
- Haszeldine R. S., 2009, *Science*, pp. 1647.
- Hawthorne, C., Charitos, A., Perez Pulido, C. A., Bing, Z., Scheffknecht, G., 2008, "Design of a dual fluidized bed system for the post-combustion removal of CO_2 , using CaO. Part I: CFB carbonator reactor model. In: 9th International Conference on circulating fluidized bed, University of Stuttgart.
- Hrenya, C.M. & Sinclair, J.L., 1997, "Effects of particle-phase turbulence in gas-solid flows", *AIChE Journal*, Vol. 43, No. 4, pp. 853-869.
- Hrenya, C.M., Galvin, J.E. & Wildman, R.D., 2008, "Evidence of higher-order effects in thermally driven rapid granular flows", *J. Fluid Mech.*, Vol. 598, pp. 429-450.
- Igci, Y. & Sundaresan, S., 2011a, "Constitutive models for filtered two-fluid models of fluidized gas-particle flows", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 50, pp. 13190-13201.
- Igci, Y. & Sundaresan, S., 2011b, "Verification of filtered two-fluid models for gas-particle flows in risers", *AIChE J.*, Vol. 57, pp. 2691-2707.
- Igci, Y., Andrews IV, A.T., Sundaresan, S., Pannala, S. & O'Brien, T., 2008, "Filtered two-fluid models for fluidized gas-particle suspensions", *AIChE Journal*, Vol. 54, No. 6, pp. 1431-1448.
- Igci, Y., Pannala, S., Benyahia, S. & Sundaresan, S., 2012, "Validation studies on filtered model equations for gas-particle flows in risers", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, pp. 2094-2103.
- Ishii, M., 1975, "Thermo-fluid dynamic theory of two-phase flow", Eyrolles, Paris, 248p.
- Jackson, R., 2000, "The Dynamics of Fluidized Particles", in *Cambridge Monographs on Mechanics*, Cambridge University Press, USA.
- Jenkins, J.T. & Berzi, D., 2010, "Dense inclined flows of inelastic spheres: tests of an extension of kinetic theory", *Granular Matter*, Vol. 12, pp. 151-158.
- Jenkins, J.T. & Savage, S.B., 1983, "A Theory for the Rapid Flow of Identical, Smooth, Nearly Elastic Spherical Particles", *J. Fluid. Mech.*, Vol. 130, pp. 187-202.
- Johnson, P.C. and Jackson, R., 1987, "Frictional-collisional constitutive relations for granular materials, with application to plane shearing", *J. Fluid Mech.*, Vol. 176, pp. 67-93.
- Jung, J., Gidaspow, D. e Gamwo, I.K., 2009, "Design and Understanding of Fluidized-Bed Reactors: Application of CFD Techniques to Multiphase Flows", VDM Verlag, USA.
- Khongprom, O., Gidaspow, D., 2010, "Compact fluidized bed reactor for CO_2 capture", *Particuology*, Vol. 8pp. 531-535.
- Kittel, J., Idem, R., Gelowitz, D., Tontiwachwuthikul, P., Parrain, G., Bonneau, A., 2009, "Corrosion in MEA units for CO_2 capture: pilot plant studies", *Energy Procedia*, Vol.1, pp. 791-797.
- Knuth, D. E., "Seminumerical algorithms, 2nd ed., vol. 2, of *The art of computer programming*, p.116.
- Kulick, J.D., Fessler, J.R. & Eaton, J.K., 1994, "Particle response and turbulence modification in fully developed channel flow", *J. Fluid Mech.*, Vol. 277, pp. 109-134.
- Ladd, A. J. C., 1994, "Numerical simulations of particulate suspensions via a discretized Boltzmann equation Part 1. Theoretical foundation", *J. Fluid Mech.*, Vol. 271, pp. 285-309.

- Ladd, A. J. C., Verberg, R. J., 2001, *J. Stat. Phys.*, Vol. 104, pp. 1191.
- Langevin, P., 1908, “Sur la theorie du mouvement brownien”, *C. R. Acad.Sci., Paris*, vol. 146, pp. 530-533.
- L’Ecuyer, P., 1988, *Communication of ACM*, vol. 31, pp. 742-774.
- Lee, S. C., Chae, H. J., Lee, S. J., Park, Y. H., Ryu, C. K., Yi, C. K., Kim, J. C., 2009, “Novel regenerable potassium-based dry sorbent for CO₂ capture at low temperature”, *Jornal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, Vo. 56, pp. 179-184.
- Loezos, P. N., 2003, “An investigation into dense and dilute phase gas-particle flows”, PhD Thesis, Princeton University, NJ-USA.
- Lu, L., Benyahia S., Li, T., 2017, “ An efficient and reliable predictive method for fluidized bed simulation.”, *AIChE J.*, Vol. 63, pp. 5329-5334.
- Lun, C. K. K., Savage, S. B., Jeffrey, D. J., Chepurniy, N., 1983, “Kinetic theories for granular flow: inelastic particles in Couette flow and slightly inelastic particles in a general flowfield”, Vol. 140, pp. 223-256.
- Lun, C.K.K., Savage, S.B., Jeffrey, D.J. & Chepurniy, N., 1984, “Kinetic Theories for Granular Flows: Inelastic Particles in Couette Flow and Singly Inelastic Particles in a General Flow Field”, *J. Fluid. Mech.*, Vol. 140, pp.223-256.
- Lun, C. K. K., Savage, S. B., 1986, “The effects of an impact velocity dependent coefficient of restitution on stress developed by sheared granular materials.”, *Acta Mechanica*, Vol. 63, pp. 15-44.
- Lundgren, T.S., 2003. “Linearly forced isotropic turbulence”, *Annu. Res. Briefs (Center for Turbulence Research, Stanford)*, 461-473.
- Marchetti C. “On geoengineering and the CO problem.”, *Climate Change*. 1977;1:59–68.
- Marchisio, D. L., Fox, R. O., 2013, “Computational models for polydisperse Particulate and multiphase Systems”, UK:Cambridge Univ. Press.
- Marsaglia, G., Tsang, W. W., 1984, “ily implemented method for sampling from decreasing or symmetric unimodal density functions”, *J. Sci. Stat. Comput.*, vol. 5, n 2, pp. 349-359.
- Marsaglia, G., Tsang, W. W., 2000, “The ziggurat method for generating random variables, *J. statist. Software*, Vol. 5, No. 8.
- Meneveau, C. & Katz, J., 2000, “Scale-invariance and turbulence models for large eddy simulation”, *Annual Review of Fluid Mechanics*, Vol. 32, pp. 1-32.
- Milioli, C.C., 2006, “Simulação de escoamentos gás-sólido reativos em leitos fluidizados circulantes”, Tese de Doutorado, EESC-USP, Brasil, 2006.
- Milioli, C.C., 2006^a, “Two-fluid simulation in circulating fluidized beds”, XVI Congresso brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2006, Santos – SP.
- Milioli C.C. & Milioli, F.E., 2006b, “Reaching the statistical steady state regime in two-fluid simulation of risers, *Powder Technology*, Vol. 167, p. 26-32.
- Milioli, C.C. & Milioli, F.E., 2009, “On the statistical steady state gas-solid flow in a riser as predicted through a two-fluid simulation”, *Comp. & App. Math.*, Vol.28, pp. 259-275.
- Milioli, C.C. & Milioli, F.E., 2010, “On the accuracy of two-fluid model predictions for a particular gas-solid riser flow”, *App. Math. Modelling*, Vol. 34, pp. 684-696.
- Milioli, C.C., Milioli, F.E., Holloway, W., Agrawal, K. & Sundaresan, S., 2013, “Filtered two-fluid models of fluidized gas-particle flows: New constitutive relations”, *AIChE J.*, Vol. 59, pp. 3265-3275.
- Milioli, C.C.; Milioli, F.E., 2011b, “On the sub-grid behavior of accelerated riser flows for a high Stokes number particulate”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50, pp. 13538-13544.
- Milioli, F.E. & Milioli, C.C., 2011a, “Modelagem de dois fluidos do escoamento gás-sólido em reatores de leito fluidizado circulante In *Escoamento Multifásico*”, ed. O.M.H. Rodriguez, Vol. 1, p. 1-51, ABCM, Rio de Janeiro.
- Milioli, F.E., 2016a, “Relatório de Pesquisa CAPES BEX 7112/14-9”, Princeton University-USA, 127p.
- Milioli, C.C., 2016b, “Research Report FAPESP BEPE 2014/11359-2”, Princeton University-USA, 96p.

- Miller, D. C., Syamlal, M., Mebane, D. S., Storlie, C., Bhattacharyya, D., Sahinidis, N. V., Agarwal, D., Tong, C., Zitney, S. E., Sarkar, A., Sun, X., Sundaresan, S., Ryan E., Engel, D., Dale, C., 2014, "Carbon capture simulation initiative: A case study in multiscale modeling and new challenges" *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* Vol. 5, pp. 3012-323.
- Miller, D. C. (2015). Accelerating the identification, development and scale up of carbon capture technologies through advanced modeling. Tech Connect World Innovation Conference & Expo.
- Miller, D. C., Litynski, J. T., Brickett, L. A., Morreale, B. D., 2015, "Toward transformational carbon capture systems", *AIChE J.*, Vol. 62, No. 1, pp. 1-9.
- Moin, P., Kim, J., 1982, "Numerical investigation of turbulent channel flow", *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 118, pp. 341-377.
- Mouallem, J., 2018. "Effects of gas turbulence on the meso-scale hydrodynamics of fluidized gas-solid flows". Ph.D. thesis, University of São Paulo, São Carlos, SP.
- Mouallem, J., Chavez-Cussy, N., Niaki, S.R.A., Milioli, C.C & Milioli, F.E., 2018, "On the effects of the flow macro-scale over meso-scale filtered parameters in gas-solid riser flows", *Chem. Eng. Science*, Vol. 182, pp. 200-211.
- Mouallem, J., Niaki, S.R.A., Chavez-Cussy, N., Milioli, C.C. & Milioli, F.E., 2019a, "Macro-scale effects over filtered and residual stresses in gas-solid riser flows", *Chem. Eng. Science*, Vol. 195, pp. 553-564.
- Mouallem, J., Niaki, S.R.A., Chavez-Cussy, N., Milioli, C.C. & Milioli, F.E., 2019b, "Some accuracy related aspects in two-fluid hydrodynamic sub-grid modeling of gas-solid riser flows", submitted to *AIChE J.*
- Murray, J.D., 1965, "On the mathematics of fluidization - part I: fundamental equations and wave propagation", *J. Fluid Mech.*, Vol. 22, p. 57-80.
- Myers, T. G., Font, F., Hennessy, M. G., 2020, "Mathematical modelling of carbon capture in a packed column by adsorption", *Applied Energy*, Vol. 278, pp. 1-13.
- Niaki, S.R.A., 2018. "Effects of particle-particle interactions on the meso-scale hydrodynamics of fluidized gas-solid flows". Ph.D. thesis, University of São Paulo, São Carlos, SP.
- Niaki, S.R.A., Mouallem, J., Chavez-Cussy, N., Milioli, C.C. & Milioli, F.E., 2019a, "On the effects of the flow macro-scale over meso-scale filtered parameters in dense gas-solid fluidized flows", in preparation for submission at *Chem. Eng. Sci.*
- Niaki, S.R.A., Mouallem, J., Chavez-Cussy, N., Milioli, C.C. & Milioli, F.E., 2019b, "Effects of interparticle friction on the meso-scale hydrodynamics of dense gas-solid fluidized flows", in preparation for submission at *Chem. Eng. Sci.*
- Niaki, S.R.A., Mouallem, J.; Chaves-Cussy, N., Milioli, C.C., Milioli, F. E., 2020, "Improving the accuracy of two-fluid sub-grid modeling of dense gás-sóldi fluidized flows", *Chemical Engineering Science (aceito para publicação)*.
- Nikolopoulos, A., Nikolopoulos, N., Charitos, A., Grammelis, P., Kakaras, E., Bidwe, A. R., Varela, G., 2013, "High-resolution 3D full loop simulation of a CFB carbonator cold model", *Chem. Eng. Sci.*, pp. 137-150.
- Nucla, 1999, "Nucla ACFB demonstration project", In: Project performance summary. Clean coal technology demonstration program, report DOE/FE-0392, USA: U. S. Department of Energy, 12p.
- Ogawa, S., Umemura, A., Oshima, N., 1980, "On the equations of fully fluidized granular materials", *Z. angew. Math. Phys.*, Vol. 31, pp. 483-493.
- Onischak, M., Gidaspow, D., 1972, "Kinetics of the reaction of CO₂ with solid K₂CO₃", 73rd National EICHe Meetin, Minneapolis, USA.
- Orzsag, S. A., 1980, "Spectral methods for problems in complex geometries", *Journal of Computational Physics*, vol. 37, pp. 70-92.
- Overholt, M. R., Pope, S. B.; 1998, "A deterministic forcing scheme for direct numerical simulations of turbulence.", *Computers & Fluids*, Vol. 27, No 1, pp. 11-28.
- Ozarkar, S.S., Yan, X., Wang, S., Milioli, C.C., Milioli, F.E. & Sundaresan, S., 2015, "Validation of filtered two-fluid models for gas-particle flows against experimental data from bubbling fluidized bed", *Powder Technology*, Vol. 284, pp. 159–169.

- Özel, A., Gu, Y., Milioli, C.C., Kolehmainen, J., Sundaresan, S., 2017. “Towards filtered drag force model for non-cohesive and cohesive particle-gas flows”, *Phys. of Fluids*, v. 29, p.103308.
- Özel, A., Fede, P. & Simonin, O., 2013, “Development of filtered Euler–Euler two-phase model for circulating fluidised bed: High resolution simulation, formulation and a priori analyses”, *Int. J. Multiphase Flow*, Vol. 55 . pp. 43-63.
- Özel, A., Kolehmainen, J., Radl, S., Sundaresan, S., 2016, “Fluid and particle coarsening of drag force for discrete-parcel approach.”, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 155, pp. 258-267.
- Pangarkar, V.G, 2015, “Design of multiphase reactors”, John Wiley & Sons, USA.
- Pannala, S., Daw, C.S., Finney, C.E.A., Benyahia, S., Syamlal, M. & O’Brien, T.J., 2009, “Modeling the Collisional-Plastic Stress Transition for Bin Discharge of Granular Material”, *Powders and Grains 2009 : Proceedings of the 6th International Conference on Micromechanics of Granular Media*, American Institute of Physics 978-0-7354-0682-7/09.
- Pannala, S., Syamlal, M. & O’ Brien, T.J., 2011, “Computational Gas-Solid Flows and Reacting Systems: Theory, Methods and Practice”, IGI Global, USA.
- Park, S.K. & Miller, K.W., 1988. “Random number generators: good ones are hard to find”, *Comm. ACM* 31-10, 1192-1201.
- Park, S. W., Sung, D. H., Choi, B. S., Lee, J.W., Kumazawa, H., 2006, “Carbonation kinetics of potassium carbonate by carbon dioxide”, *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 12, No. 4, pp. 522-530.
- Park, Y. C., Jo, S. J., Ryu, C. K., Yi, C. K., 2009, “Long-term operation of carbon dioxide capture system from a real coal-fired flue gas using dry regenerable potassium-based sorbents”, *Energy Procedia*, Vol. 1, pp. 1235-1239
- Parmentier J-F, Simonin O, Delsart O., 2012, “A functional subgrid drift velocity model for filtered drag prediction in dense fluidized bed”, *AIChE J.*, Vol. 58, pp. 1084-1098.
- Patankar, N. A., Joseph, D. D., 2001, “Modeling and numerical simulation of particle flows by the Eulerian-Lagrangian approach”, *Int. J. Multiphase Flow*, Vol. 27, pp. 1659-1684.
- PEPIOT, P. & DESJARDINS, O. 2012 Numerical analysis of the dynamics of two- and three-dimensional fluidized bed reactors using an Euler–Lagrange approach. *Powder Technol.* 220, 104–121.
- Pigford, R.L. & Barron, T., 1965, “Hydrodynamic stability of fluidized beds”, *Indust. Engng. Chem. Fundam.*, Vol. 4, pp. 81-87.
- Pope, S.B., 2000, “Turbulent flows”, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 771p.
- Prosperetti, A. & Tryggvason, G., 2007, “Computational methods for multiphase flow”, Cambridge University Press, UK, 470p.
- Prosperetti, A., Tryggvason, G., eds. 2009, “Computational Methods for Multiphase flow.” Cambridge Press, UK: Cambridge Univ. Press.
- RADL, S. & SUNDARESAN, S. 2014 A drag model for filtered Euler–Lagrange simulations of clustered gas–particle suspensions. *Chem. Engng Sci.* 117, 416–425.
- Rochelle, G. T., 2009, “Amine scrubbing for CO₂ capture”, *Perspective Science*, Vol. 325, pp. 1652-1654.
- Rogallo, R. S., 1981, “Numerical experiments in homogeneous turbulence”, NASA Technical Memorandum 81315.
- Rosales, C. & Meneveau, C., 2005, “Linear forcing in numerical simulations of isotropic turbulence: physical space implementations and convergence properties”, *Phys. Fluids* Vol. 17, 095106.
- Rowe, P.N., 1961, “Drag Forces in a Hydraulic Model of a Fluidized Bed. Part II”, *Trans. IChemE*, Vol. 39, pp. 175-180.
- Rubinstein, G. J., Derksen, J. J., Sundaresan, S., 2016, “Lattice-Boltzmann simulations of low-Reynolds-number flow past fluidized spheres: effect of Stokes number on drag force”, *J. Fluid Mech.*, Vol. 788, pp. 576-601.
- Ryu, C. K., Lee, J. B., Eom, T. H., Oh, J. M., Yi, C. K. , 2005, “Development of Na and K-based sorbents for CO₂ capture from flue gas”, Fourth Annual Conference On Carbon Capture and Sequestration DOE/NETL May 2-5, 2005.
- Sagaut, P., 2001, “Large eddy simulation for incompressible flows”, Springer, Berlin, 556p.

- Sampath, B. S., Ramachandran, P. A., Hughes, R., 1975, "Modelling of non-catalytic gas-solid reactions-I. Transient analysis of the particle-pellet model.", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 30, pp. 125-134.
- Sarkar, A., Sun, X., Sundaresan, S., 2012 – 31 October, "A sub-grid model for an array of immersed cylinders in coarse-grid multiphase flow simulations of a carbon capture device", CCSI, AIChE Annual Meeting, Pittsburg, PA.
- Sarkar, A., Milioli, F.E., Ozarkar, S., Li, T., Sun, X. & Sundaresan, S., 2016, "Filtered sub-grid constitutive models for fluidized gas-particle flows constructed from 3-D simulations", *Chemical Engineering Science*, Vol. 152, pp. 443-456.
- Savage, S. B., Jeffrey, D. J., 1981, "The stress tensor in a granular flow at high shear rates", *J. Fluid Mech.*, Vol. 110, pp.255-272.
- Schaeffer, D.G., 1987, "Instability in the Evolution Equations Describing Incompressible Granular Flow", *J. of Differential Equations*, Vol. 66, pp 19-50.
- Schneiderbauer, S., 2017, "A spatially-averaged two-fluid model for dense large-scale gas-solid flows", *AIChE J.* Vol. 63, 3544-3562.
- Schneiderbauer, S. & Pirker, S., 2014, "Filtered and Heterogeneity-Based Subgrid Modifications for Gas-Solid Drag and Solid Stresses in Bubbling Fluidized Beds", *AIChE J.*, Vol. 60, pp. 839-854.
- Schneiderbauer, S., Aigner, A. & Pirker, S., 2012, "A comprehensive frictional-kinetic model for gas-particle flows: Analysis of fluidized and moving bed regimes", *Chem. Eng. Science*, Vol. 80, pp. 279–292.
- Sharma, A.K., Tuzla, K., Matsen, J. & Chen, J.C., 2000, "Parametric effects of particle size and gas velocity on cluster characteristics in fast fluidized beds", *Powder Technol.*, Vol. 111, pp. 114-122.
- Shen, H., 1981, "Constitutive relationships for fluid-solid mixtures", PhD Dissertation, Clarkson Coll. Tech. Potsdam.
- Shimizu, T., Takahashi, T., Narisawa, H., Murakami, Y., Liuyun, L., Kim, H., 2011, "CaO Looping cycle for CO₂ separation", CFB10, Sunriver – Oregon - USA
- Sinclair, J. L. & Jackson, R., 1989, "Gas-particle flow in a vertical pipe with particle-particle interactions", *AIChE J.*, Vol. 35, pp. 1473-1486.
- Soo, S.L., 1967, "Fluid dynamics of multiphase system", Waltham: Blaisdell Publ.
- Soosairakasam, I. R., Veawab, A., 2008, "Corrosion and polarization behavior of carbon steel in MEA-based CO₂ capture process", *Int. J. Greenh. Gas Control* 2 (2008) 553–562.
- Srivastava, A. and Sundaresan, S., 2003, "Analysis of a frictional-kinetic model for gas-particle flow", *Powder Technology*, Vol. 129, pp. 72– 85.
- Sundaram, S. & Collins, L. R., 1997, "Collision statistics in an isotropic particle-laden turbulent suspension. Part 1. Direct numerical simulations", *J. Fluid Mech.*, Vol. 335, pp. 75-109.
- Sundaresan, S., Özel, A. & Kolehmainen, J., 2018, "Toward constitutive models for momentum, species, and energy transport in gas-particle flows", *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* Vol. 9, 61-81.
- Sundaresan, S., 2000, "Hydrodynamics of multiphase flow reactors: current status and challenges", *AIChE Journal*, Vol. 46, No. 6, pp. 1102-1105.
- Syamlal, M., 1998, "MFX documentation numerical technique", DE-AC21-95MC31346 U.S. Department of Energy, EG&G Technical Services of West Virginia, Morgantown-WV, USA.
- Syamlal, M., Rogers, W. & O'Brien, T. J., 1993, "Theory guide", MFX documentation, Vol. 1, DOE/METEC-94/1004 NTIS/DE9400087, National Technical Information Service, Springfield, VA.
- SYamlal, M. 23rd International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Bangkok, Thailand, 2014.
- Szekely, J. & Evans, J. W., 1971, *Chem. Engng. Sci.*, Vol. 26, pp. 1901.
- Tan, M. -L. & Goldhirsch, I., 1997, "Intercluster interactions in rapid granular shear flows", *Physics of Fluids*, Vol. 9, No. 4, pp. 856-869.
- Tan, M. L., Goldhirsch, I., 1998, "Rapid granular flows as mesoscopic systems", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 81, pp. 3022-3025.

- Tanaka, T., Kawaguchi, T., Tsuji, Y., 1993, “Discrete particle simulation of flow patterns in two-dimensional gas fluidized beds”, *Int. J. Mod. Phys., B*, Vol. 7, pp. 1889-1898.
- Ten Cate, A., Sundaresan, S., 2006, “Analysis of Unsteady Forces in Ordered Arrays of Monodisperse Spheres,” *J. Fluid Mech.*, Vol. 552, pp.257-287.
- Tenneti, S., Sun, B., Garg, R., Subramanian, S., 2013, “Role of fluid heating in dense gas-particle floe as revealed by particle-resolved direct numerical simulation”, *Int. J. Heat Mass Trans.* Vol. 58, pp. 471-479.
- Torquato, S., 1995, “Nearest-neighbor statistics for packings of hard spheres and disks”, *Phys. Rev. E* vol. 51, pp. 3170-3182.
- Uhlenbeck, G. E., Ornstein, L. S., 1930, “On the theory of Brownian motion”, *Phys. Rev.*, Vol. 36, pp. 823.
- U.S. Energy Information Administration, *International Energy Outlook 2012*, DOI/EIA-0484(2012)
- Van den Akker, H. E. A., 1998, “Coherent structures in multiphase flows, *Powder Technology*, Vol. 100, pp. 123.
- van der Hoef, M.A., Ye, M., van Sint Annaland, M., Andrews IV, A.T., Sundaresan, S. & Kuipers, J.A.M., 2006, “Multiscale modeling of gas-fluidized beds”, *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 31, pp. 65-149.
- Walker, P. L. Jr., Rusinko, F. Jr., Austin, L. J., 1959, *Adv. Catalysis*, Vol. 11, pp. 133.
- Wang, S., Gu, Y., Yan, X., Ozarkar, S., Milioli, C.C., Milioli, F.E. e Sundaresan, S., 2015, “Validation of filtered two-fluid models for gas-particle flows against experimental data from circulating fluidized bed”, em preparação.
- Wang, L. -P., Wexler, A. S. & Zhou, Y., 2000, “Statistical mechanical description and modelling of turbulent collision of inertial particles”, *J. Fluid Mech.*, Vo. 415, pp. 117-153.
- Wang, Q. & Squires, K. D., 1996, “Large eddy simulation of particle deposition in a vertical turbulent channel flow”, *Int. J. Multiphase Flow*, Vo. 22, pp. 667-683.
- Wang, Z., Bi, H. T., Lim, C. J., 2009, “CFD simulation of spouted beds using a pressure source term”, *Ind. Eng. Chem. Research*, Vol. 49, No. 11, pp 5053-5060.
- Wang, C., Xu, Z., Lai, C., Sun, X., 2018, “Beyond the standard two-film theory: computational fluid dynamics simulations for carbon dioxide capture in a wetted wall column, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 184, pp. 103–110.
- Wang, C., Xu, Z., Lai, C., Whyatt, G., Marcy, P., Sun, X., 2017, “Hierarchical calibration and validation for modeling bench-scale solvent-based carbon capture. Part 1: Non-reactive physical mass transfer across the wetted wall column”, *Greenh. Gases*, Vol. 7, pp. 706–720.
- Wang, C., Xu, Z., Lai, K., Whyatt, G., Marcy, P., Sun, X., 2018, “Hierarchical calibration and validation framework of bench-scale computational fluid dynamics simulations for solvent-based carbon capture. Part 2: Chemical absorption across a wetted wall column”, *Greenh. Gases*, Vol. 8, pp. 150–160.
- Wen, C.Y. & Yu, Y.U., 1966, “Mechanics of fluidization”, *Chem. Engng. Prog. Symp. Series*, Vol. 62, pp. 100-111.
- Xu, Z., Lai, C., Marcy, P. W., Dietiker, J. F., Li, T., Sarkar, A., Sin, X., 2017, “Predicting the performance uncertainty of a 1-MW pilot-scale carbon capture system after hierarchical laboratory-scale calibration”, *Powder Tachnology*, vol. 312, pp. 58-66.
- Yagi, S., Kunii, D. J., 1953, “*Soc. Chem. Ind. Japan*, Vol. 56, pp. 131.
- Yamamoto, Y. & Okawa, T., 2009, “Effects of relaxation time and continuous-phase Reynolds number on particle deposition in vertical turbulent pipe flows”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 46, pp. 382-391.
- Yamamoto, Y., Potthoff, M., Tanaka, T., Kajishima, T & Tsuji, Y., 2001, “Large-eddy simulation of turbulent gas-particle flow in a vertical channel: effect of considering inter-particle collisions”, *J. Fluid Mech.*, Vol. 42, pp. 303-334.
- Yang, N., Wang, W., Ge, W., Wang, L., Li, J., 2004, “Simulation of heterogeneous structure in a circulating fluidized bed riser by combining the two-fluid model with the EMMS approach”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43, pp. 5548-5561.

- Yi, C. K., Jo, S. J., Seo, Y., Lee, J. B., Ryu, C. K., 2007, “Continuous operation of the potassium-based dry sorbent CO₂ capture process with two fluidized-bed reactors”, *Int. J. Greenhouse Control*, Vol. 1, pp. 31-37.
- Zaichik, L. I., Fede, P., Simonin, O. and Alipchenkov, V. M., 2009, “Statistical models for predicting the effect of bidisperse particle collisions on particle velocities and stresses in homogeneous anisotropic turbulent flows”, *Int. J. Multiphase Flow*, Vo. 35, pp. 868-878.
- Zamarripa, M., Eslick, J., Miller, D., 2017, “Multi-objective optimization of solid sorbent-based CO₂ capture systems.”, AIChE Annual Meeting, Minneapolis, MN, USA, 31th October.
- Zhang, D.Z. & van der Heyden, W.B., 2002, “The effects of mesoscale structures on the macroscopic momentum equations for two-phase flows”, *Int. J. of Multiphase Flow*, Vol. 28, pp. 805-822.
- Zhou, Y., Wexler, A. S. & Wang, L. -P., 2001, “Modelling turbulent collision of bidisperse inertial particles”, *J. Fluid Mech.*, Vol. 433, pp. 77-104.

ANEXO B Projeto de Pesquisa – abordagem experimental.

Título: “Um estudo termogravimétrico e porosimétrico da cinética química da captura de carbono por sorbentes sólidos”

Proponente: Christian L C C Milioli

Projeto de pesquisa a ser desenvolvido no DEMEC-UFSCAR

Sumário	pg
1. Índice.....	79
2. Objetivos.....	82
3. Detalhamento e fundamentação teórica.....	82
3.1. Composição e classificação de calcários.....	83
3.2. Calcinação de calcários.....	85
3.3. Captura de CO ₂ por sorbentes sólidos a base de cálcio (calcários).....	86
3.4. Modelos que descrevem mecanismos físicos envolvidos em reações heterogêneas....	88
3.5. Formulações de modelos reativos.....	90
3.6. Análise cinética.....	93
3.6.1. Coeficiente de taxa de reação intrínseco efetivo médio.....	93
3.6.2. Conversão em balança termogravimétrica.....	94
3.6.3. Análise de efetividade via termogravimetria.....	94
3.6.4. Análise cinética e conversão via termogravimetria.....	95
4. Metodologia.....	97
4.1. Análise termogravimétrica.....	97
4.2. Análise porosimétrica.....	99
4.3. Calcinação/carbonatação em forno tubular (mufla).....	101
4.4. Outras análises.....	101
5. Plano de trabalho e cronograma de execução.....	103
5.1. Plano de trabalho.....	103
5.2. Cronograma de execução.....	103
6. Simbologia.....	104
7. Referências bibliográficas.....	105

1.Introdução:

O trabalho de pesquisa proposto no presente projeto se insere no esforço atual para mitigação de emissões de CO₂, provenientes da queima de combustíveis fósseis, para a atmosfera. A presente proposta foca na contenção da emissão de CO₂ em plantas de geração termoelétrica pela aplicação do processo denominado *dry scrubbing* que consiste na captura de carbono pela sorção de CO₂ por sorbentes sólidos realizada em *loopings* químicos, mais especificamente, aplicando sorbentes a base de cálcio.

Desde a revolução industrial, combustíveis fósseis tem promovido o crescimento da economia mundial o que conduziu a uma prosperidade generalizada. A vida moderna, como ela é hoje, com seus confortos e desenvolvimento, depende de ampla disponibilidade de energia. Os combustíveis fósseis ajudaram a construir o mundo como ele é hoje e não há perspectivas de inversão deste quadro em futuro previsível.

Embora desejável, não é realista imaginar a eliminação do uso dos combustíveis fósseis a curto prazo. Ao longo dos últimos anos, apenas nos Estados Unidos, cerca de 40% da eletricidade consumida no país foi gerada utilizando plantas de potência à base de carvão pulverizado (Miller et al., 2014). Surge, assim, um desafio para a engenharia, conter o CO₂ liberado na queima dos combustíveis fósseis. O CO₂ deve ser capturado e armazenado ou contido de forma a impedir que alcance a atmosfera. Se tecnologias eficientes e viáveis de captura de carbono forem desenvolvidas, será possível obter um balanço entre captura-armazenamento e manutenção do nível de consumo de energia.

O conceito de captura de carbono foi primeiramente sugerido nos Estados Unidos em 1977 (Marchetti, 1977), mas nada realmente concreto foi realizado até os anos 90. Mais recentemente, diferentes processos de captura de CO₂ vem sendo desenvolvidos como a aplicação de contatores de membrana que separam o CO₂ da mistura gasosa que deixa um combustor (Akan et al., 2020), ou como o tratamento de gases via processo de *scrubbing* que aplica soluções de aminas como a monoetanolamina-MEA (Alie et al., 2005; Rochelle, 2009; Wang et al, 2017; Wang et al., 2018; Wang et al., 2018), ou ainda captura aplicando sorbentes sólidos e, mais recentemente, vem sendo estudados os chamados sorbentes micro-encapsulados (MECS), considerados promissores sorbentes para CO₂ por sua alta taxa de captura, baixos custos de fabricação e consumo eficiente de energia (Wang et al., 2019). Embora o processo de *scrubbing* aplicando aminas seja já considerado uma tecnologia madura, pronta para aplicação em escala industrial, tal processo pode causar problemas como corrosão levando à degradação do equipamento, fato que motivou a busca por tecnologias alternativas de contenção de CO₂ (Kittel et al., 2009; Soosaiprakasham e Veawab, 2008). Estudos realizados na última década mostraram que sorbentes sólidos baseados em metais alcalinos e alcalino-terrosos são uma promissora alternativa para eficiente captura de dióxido de carbono (Abbasi e Aratoopour, 2010; Hayashi et al., 1998; Ryu et al., 2005).

Vem sendo estudadas, atualmente, nos Estados Unidos, três opções básicas para captura de CO₂, a saber; captura em pós-combustão, oxi-combustão e captura em pré-combustão (Figura 1). O principal foco do Departamento de Energia dos Estados Unidos em seu programa de captura de carbono, é a captura em pós-combustão uma vez que,

quase todas as instalações a gás natural e a carvão do país poderiam se beneficiar das tecnologias em desenvolvimento para esta configuração de captura, que também é extensível para outros tipos de instalações como refinarias e fábricas de cimento (Miller et al., 2015; U.S. Energy Information Administration. Table 4.3. Existing capacity by energy source, 2013). É importante observar que a realidade Norte Americana é comum no mundo industrializado e, levando-se em conta também, países como a China e a Índia, com sua intensa utilização de combustíveis fósseis para geração termoeétrica.

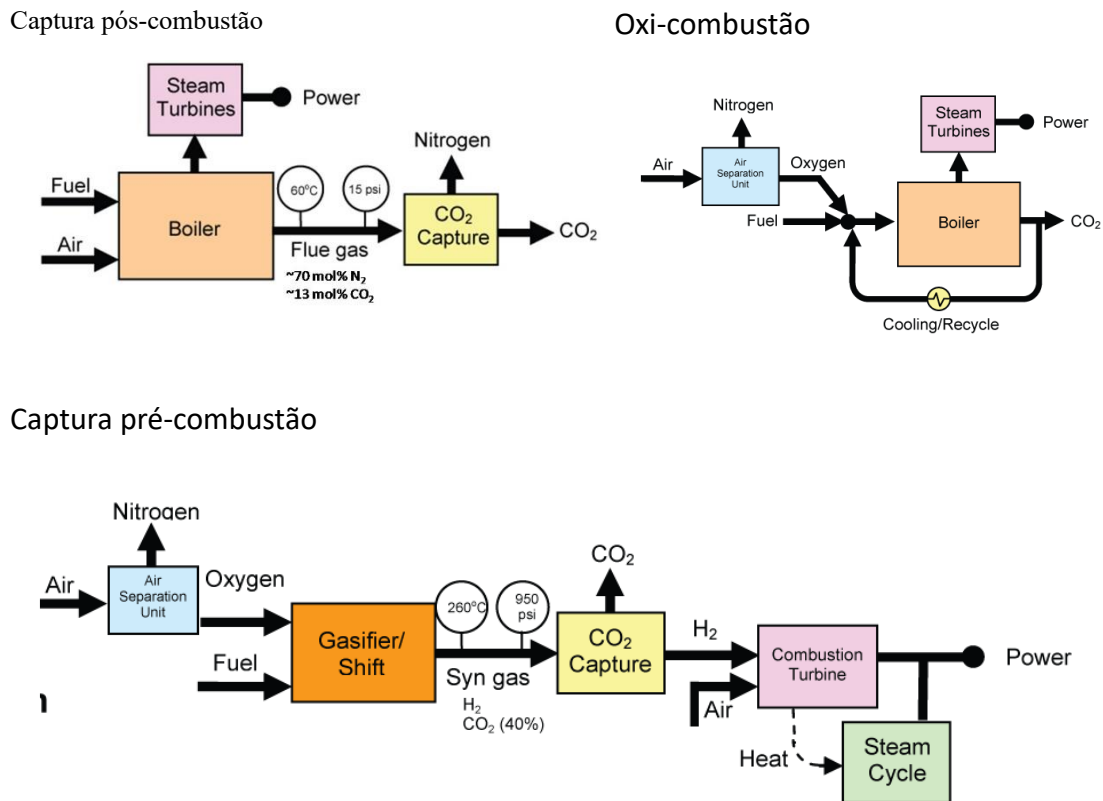


Figura 1. Opções para captura de carbono em plantas de potência. Syamlal, M. 23rd International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Bangkok, Thailand, 2014.

A figura 2, a seguir, é o desenho esquemático de um *looping* químico para captura de CO₂ aplicado a geração termoeétrica. A planta apresenta, acoplado à saída de seu reator combustor, um *looping* químico destinado à captura, por sorbente sólido, do CO₂ presente nos gases de exaustão do combustor. Se o sorbente sólido aplicado no *looping* de captura de carbono for um sorbente à base de cálcio, tem-se o chamado *Calcium-Looping Cyclo* (Ca-L) ou, simplesmente *Calcium-Looping*.

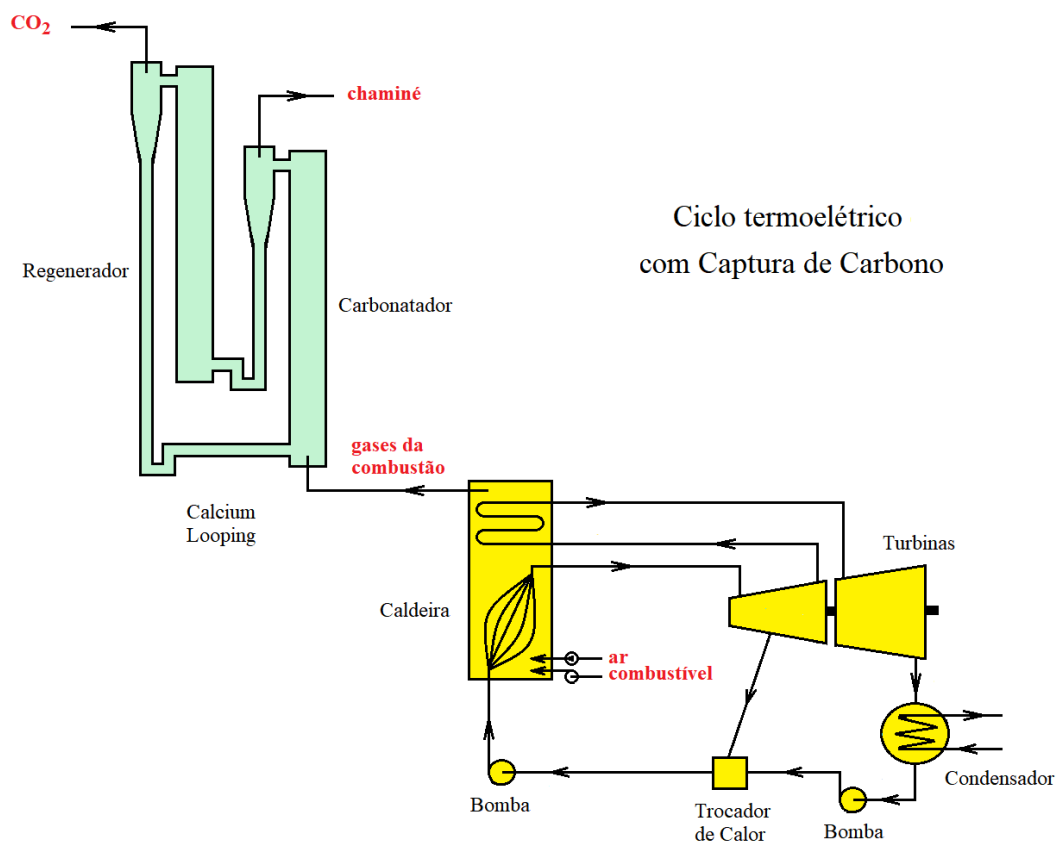


Figura 2. Desenho esquemático de um ciclo de geração termoelétrica e ciclo Calcium Looping acoplado

No caso ilustrado pela figura 2, o ciclo de captura de CO₂ opera aplicando dois reatores de leito fluidizado circulante, sendo o reator carbonatador aquele em cujo interior um sorbente sólido reage com o CO₂ presente nos gases resultantes de combustão retirando o dióxido de carbono da mistura gasosa que alcançará a atmosfera e, sendo o reator regenerador ou calcinador, aquele que regenera o sorbente sólido liberando CO₂ puro que pode ser, então, encaminhado para armazenamento (Ghadirian et al., 2019).

Há, atualmente, muitos estudos aplicando óxido de cálcio como sorbente para CO₂ em ciclos *calcium looping* (Alonso et al., 2010; Diego et al., 2016) ou aplicando carbonatos de metais como sódio, potássio e magnésio, com sucesso.

Ji et al., 2020, notam que há, atualmente, um grande número de excelentes estudos com respeito a sorbentes sólidos de CO₂ focando na capacidade dos sorbentes e estabilidades cíclicas dos mesmos havendo, contudo, um *gap* no tocante à cinética da sorção. A capacidade e a capacidade cíclica dos sorbentes sólidos tem sido muito bem investigadas e documentadas, mas a cinética e a cinética cíclica tem sido menos reportadas e, em muitos trabalhos de pesquisa, completamente ignoradas. Bons sorbentes devem manter a taxa de sorção de CO₂ por certo intervalo de tempo. Um bom sorbente é aquele que mantém alta taxa de remoção de CO₂ ao longo de sucessivos ciclos, de forma que a captura deve ser rápida o suficiente para retirar dos gases de exaustão elevadas frações do CO₂ nele contido. Em tempos de residência adequados, a taxa de sorção de CO₂ depende da cinética química da carbonatação superficial e interna do sorbente, sendo que sua carbonatação interna é completamente dependente da difusão intra-poros.

O particulado tem um tempo de residência no reator carbonatador, e quando a taxa de sorção de CO_2 se torna insuficiente, o sorbente exaurido segue para o reator regenerador onde é calcinado, liberando CO_2 para posteriores liquefação e armazenagem. Neste processo o particulado acaba sofrendo sinterização, devido às altas temperaturas de calcinação, o que acarreta mudanças na sua estrutura de poros o que, por sua vez, afeta sua capacidade de sorção ao recircular no reator carbonatador.

Desta forma, são imprescindíveis conhecimentos sobre os parâmetros cinético-químicos das reações envolvidas (Blasmey et al., 2010).

Neste projeto, propõe-se o estudo da cinética química da reação de carbonatação através de análises termogravimétricas e porosimétricas.

2.Objetivos:

No estudo, presentemente proposto, objetiva-se estudar a sorção de CO_2 por sorbentes sólidos a base de cálcio (calcários) em processo de pós-combustão. Tal reação química, ao acontecer, produz, em algum tempo, a formação de uma coroa reagida na superfície das partículas que contém o sorbente. A partir deste ponto a continuação da sorção de CO_2 depende da difusão do gás reativo pelos poros das partículas. Observa-se, portanto, um decaimento temporal na reatividade à medida que a reação avança, uma vez que os poros vão sendo progressivamente obstruídos pelo produto, CaCO_3 .

Neste trabalho, pretende-se estudar parâmetros cinético-químicos relacionados à reação de sorção de CO_2 por CaO , visando:

1. Determinar coeficientes intrínsecos de taxa de reação, efetividade da sorção de CO_2 e conversão via estudos termogravimétricos, levando em conta efeitos da atmosfera reativa e da temperatura.
2. Verificar a influência da evolução da estrutura de poros na sorção de CO_2 .
3. Determinar efeitos de sucessivos ciclos calcinação/carbonatação na estrutura de poros do material particulado através de ensaios porosimétricos, levando em conta que há ocorrência de sinterização durante processos de calcinação.

As investigações propostas podem ser estendidas para outros sorbentes naturais como óxidos ou carbonatos de metais alcalinos, por exemplo.

3.Detalhamento e fundamentação teórica:

O processo de captura de carbono em *loops* químicos se dá através de sucessivos ciclos de calcinação/carbonatação do particulado sorbente, havendo alimentação periódica de particulado fresco em substituição ao particulado exaurido. A compreensão dos mecanismos físicos e químicos envolvidos nos processos que acontecem ao longo do *loop* é de fundamental importância para maior controle e otimização de projetos. Sorbentes sólidos a base de CaO tem sido considerados materiais promissores para aplicações de captura de carbono, tanto em pré-combustão quanto em pós combustão,

por apresentarem baixo custo, alta disponibilidade e elevada capacidade teórica de sorção de CO₂, daí o grande interesse no estudo e desenvolvimento dos denominados *Calcium Loopings*. O processo, como um todo, começa com a calcinação no reator regenerador com a decomposição térmica de CaCO₃, liberação de CO₂ e formação de CaO. A calcinação ocorre a uma temperatura mais elevada e temperaturas e tempos de calcinação definem a estrutura de poros do particulado que será o fator preponderante no processo subsequente, a carbonatação. De acordo com Ji et al., 2020, a carbonatação é um processo limitado pela difusão intra-poros, no qual a taxa de reação é muito mais rápida que a taxa de transferência de massa. Entrar no íntimo desses processos, estudando a cinética química na micro-escala do contato direto sorbente/gás-reativo, permitirá a compreensão pretendida, e a proposição de modelos para o coeficiente de taxa de reação intrínseco da carbonatação.

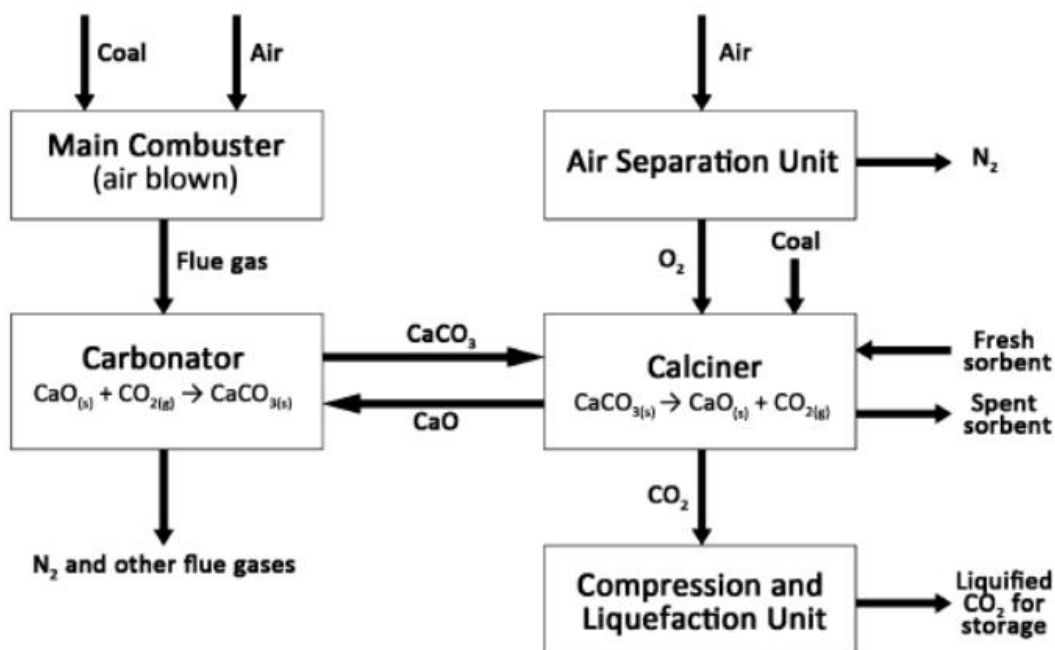


Figura 3. Tecnologia *Calcium Looping* aplicada à captura de carbono dos gases de exaustão de um combustor (Donat et al., 2012)

A seguir, de forma concisa, se apresenta fundamentação teórica referente ao trabalho de pesquisa proposto.

3.1. Composição e classificação de calcários:

A composição química de diferentes calcários varia de acordo com sua procedência. Técnicas como fluorescência e difração de raios-X podem ser aplicadas para determinação dessa composição. Tais técnicas baseiam-se na análise de emissões de energia provenientes de átomos excitados. Elétrons de átomos de uma amostra podem ser excitados por fótons, por exemplo, e ao retornarem à sua condição energética inicial

emitem energia com frequências e comprimentos de onda característicos dos diferentes elementos componentes da amostra. Então, o espectro resultante emitido pela amostra em análise, como resposta à excitação aplicada, conterá os comprimentos de onda característicos dos elementos químicos nela presentes evidenciando sua composição química. A intensidade relativa das emissões (dos diferentes comprimentos de onda característicos) determina a concentração dos diferentes componentes. E também, quando raios-X incidem sobre cristais, são refletidos por seus planos atômicos em ângulos de difração. A configuração de difração dos raios-X obtida, denominada difractograma, permite identificar a composição da amostra por ser formada pela contribuição conjunta das respostas dos diferentes componentes constitutivos.

A tabela I, a seguir, retirada de Crnkovic, 2003, apresenta a composição de calcários calcítico e dolomítico certificados pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas-SP).

Componentes %	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	SrO	K ₂ O	Calcinação (perda ao fogo)
calcítico	53.8	0.70	1.98	0.14	0.24	0.013	0.012	0.04	0.10	43.0
dolomítico	31.0	21.2	0.45	0.17	0.17	0.006	0.014	0.009	0.026	46.9

Tabela 1. Análises de calcários calcítico e dolomítico certificados pelo IPT (Crnkovic, 2003)

Além da composição química, é de utilidade prática conhecer a classificação de calcários em análise. Calcários são classificados de acordo com o teor de óxido de magnésio, MgO, que apresentam quando calcinados. Seguindo Pettijohn, 1957, um calcário é dito calcítico se apresenta entre 0 e 1% de MgO, é dito magnesiano se tal concentração recair entre 1.1 e 2.1 %, será calcítico-dolomítico se a concentração de MgO estiver entre 2.1 e 10.8%, será dolomítico-calcítico para concentração de MgO entre 10.8 e 19.5% e, finalmente, será classificado como dolomítico se a concentração de MgO estiver entre 19.5% e 21.8%. Malavolta, 1981, propõe uma classificação diferente, subdividindo os calcários em apenas três categorias; calcítico, magnesiano e dolomítico, sendo esta classificação também relacionada ao teor de óxido de magnésio presente na amostra calcária. De acordo com esta classificação, o calcário é considerado calcítico, quando seu teor de MgO recair entre 1 e 5%; o calcário será magnesiano se seu teor de MgO estiver entre 6 e 12% e, finalmente, o calcário será dolomítico se apresentar teor de MgO entre 13 a 20%.

Outra forma de classificação de calcários se refere à estrutura cristalina do carbonato de cálcio, CaCO₃, presente. Na calcita, tal estrutura é romboédrica enquanto que na aragonita a estrutura é ortorrômbica. A aragonita é meta-estável em presença de água, se decompondo lentamente em calcita. Na dolomita, aparece o carbonato de cálcio e magnésio, CaMg(CO₃)₂, com estrutura romboédrica e para estes calcários, normalmente, a razão molar Ca:Mg recai entre 1 e 1.2 (Anthony & Granatstein, 2001).

Este trabalho de pesquisa propõe-se a investigar a sorção de CO₂ por CaO, focando nos processos de ciclos Ca-L, mas deve-se ter em mente que o óxido de magnésio e outros componentes dos calcários podem combinar-se com CO₂ contribuindo para retirá-lo da mistura de gases que alcançará a atmosfera. O foco na captura por CaO se deve à sua predominância na composição de calcários.

Um outro aspecto importante é a morfologia dos calcários. Diferentes técnicas de microscopia, a saber; microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de transmissão e microscopia de campo iônico são aplicadas na análise da superfície de amostras. A microscopia de varredura, por exemplo, permite identificar irregularidades como superfícies de fratura.

Informações sobre a composição química e estrutura superficial de calcários a serem empregados na investigação presentemente proposta auxiliará a compreensão e análise dos resultados a serem obtidos, sobre a cinética química de sorção de CO₂ por CaO (calcários), nos ensaios termogravimétricos e porosimétricos que serão realizados.

3.2. Calcinação de calcários:

O calcário natural apresenta carbonato de cálcio, CaCO₃, em sua estrutura e, quando submetido a altas temperaturas, na faixa dos 900 °C, absorve energia liberando CO₂ e formando CaO, num processo denominado calcinação. A reação de calcinação é uma reação endotérmica rápida, que acontece em minutos sob diversas condições experimentais (e.g. Shimizu et al., 1999). A calcinação de calcário é representada pela equação 1:



Há forte dependência da reatividade de calcários em relação à sua porosidade e área superficial específica de poros (BET). Quanto maior a idade geológica de um calcário, mais compacta é sua estrutura de poros (e.g., Milioli, 2005, 2008), sendo mais porosos calcários mais jovens. Calcários mais compactos apresentam longos tempos de calcinação, o que indica que este processo é dominado pelo mecanismo físico da difusão intra-poros (Dam-Johansen & Ostergaard, 1991).

Ao calcinar, o calcário desenvolve um grande volume de poros, isso porque o volume molar do CaCO₃ é aproximadamente igual a 36.9 cm³/mol enquanto que o volume molar do CaO é aproximadamente igual a 16.9 cm³/mol (Dam-Johansen & Ostergaard, 1991), por isso a porosidade da partícula aumenta com a calcinação.

Mai & Edgar, 1989, estudaram o processo de calcinação em temperaturas mais elevadas, entre 1011 e 1151 °C, e nesta faixa de valores de temperatura, ocorre a calcinação e também a sinterização. A calcinação aumenta o volume de poros pelos motivos acima expostos, mas a sinterização diminui esse volume pois em temperaturas tão elevadas o

material funde, e os menores poros são extintos, o que leva a uma diminuição da área BET.

Donat et al., 2012, enfatizam vantagens do processo de calcinação na presença de vapor d'água. Eles realizaram experimentos envolvendo quatro diferentes calcários, em cada caso, variando a concentração de vapor d'água na faixa de 0 a 20%, ao longo de 30 ciclos de carbonatação/calcinação, e verificaram que a calcinação na presença de vapor apresentou grandes vantagens quando comparada ao processo a seco. Segundo este trabalho, na presença de vapor, ao final do processo de calcinação poros menores (com tamanhos inferiores a 50 nm) haviam sido preservados; observou-se como resultado uma diminuição da resistência à difusão intra-poros na presença de vapor, o que é algo extremamente desejável, e ainda observaram um maior volume de poros desenvolvidos em calcinações subsequentes.

Davini et al., 1991, estudaram efeitos de temperatura e tempo de reação na redução da área BET devido a sinterização. O óxido de cálcio foi obtido pela decomposição térmica de hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 e de carbonato de cálcio, CaCO_3 . Eles observaram que quanto mais elevada a temperatura de calcinação, maior a redução de área BET. No caso de CaO obtido da decomposição térmica de Ca(OH)_2 , a 800°C a área BET era aproximadamente 20 m²/g ao passo que, a 1200°C essa área BET foi reduzida a aproximadamente 1m²/g. No caso do CaO obtido da decomposição térmica de CaCO_3 , a área BET a 800°C era de aproximadamente 10 m²/g enquanto que, à temperatura de 1200°C, a área BET tornou-se, aproximadamente, igual a 1 m²/g. Quanto maior o tempo de reação maiores os efeitos de sinterização com subsequente diminuição da área BET pela eliminação dos poros de menor diâmetro.

Satterfield & Feakes, 1959, estudaram a decomposição térmica do CaCO_3 com o objetivo de elucidar a natureza do processo de calcinação. Levantando os fatores que limitavam o processo e estudando sua influência sobre a calcinação de forma sistemática, chegaram à conclusão que a inter-relação entre 3 mecanismos era responsável pela taxa de decomposição térmica do CaCO_3 . Os três mecanismos em questão são; a transferência de calor para a superfície da partícula, a difusão de CO_2 para fora da partícula através de poros na região da coroa reagida e, a cinética química.

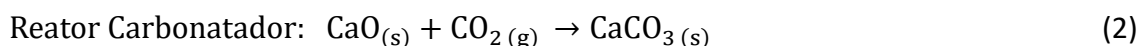
A reação de calcinação pode ser descrita com precisão pelos modelos denominados *shrinking core* e *unreacted core* discutidos abaixo, no sub-ítem 3.4.

3.3.Captura de carbono por sorbentes a base de cálcio (calcários).

De acordo com Ávila, 2010, calcário calcinado contendo principalmente CaO pode ser aplicado para captura de carbono em Ca-L e será o sorbente sólido investigado neste trabalho.

A reação de carbonatação é uma reação exotérmica heterogênea, caracterizada por uma alta taxa de reação seguida por abrupta mudança passando a uma taxa de reação muito mais baixa. O motivo dessa variação na velocidade de reação é que, inicialmente, o gás

reativo tem acesso à superfície não reagida da partícula, com uma cinética química rápida o óxido de cálcio se combina com o dióxido de carbono formando uma coroa externa reagida sobre a partícula sorbente. Essa primeira etapa da sorção de CO₂ depende apenas da cinética de reação e ocorre rapidamente. Uma vez formada a coroa reagida de CaCO₃, a continuidade da reação depende da penetração do gás reativo nos poros do sorbente em direção ao núcleo não reagido, e esta etapa depende da difusão do gás nos poros do particulado em direção ao núcleo sendo, portanto, uma etapa dirigida pela difusão intra-poros, que dependerá da estrutura de poros do particulado, constituindo-se numa etapa muito mais lenta.



A reação de carbonatação se dá a uma temperatura mais baixa que a calcinação, ocorrendo a aproximadamente 600°C.

O sorbente sólido, na tecnologia Ca-L, percorre o ciclo um número de vezes e vai progressivamente perdendo a capacidade de sorção de CO₂, num processo denominado desativação, que se dá principalmente pelo efeito da sinterização que afeta grandemente a estrutura interna de poros do particulado causando o *pore plugging* (Abanades et al., 2004).

Ávila, 2010 e Sun et al., 2007, enfatizam a importância da investigação dos mecanismos físicos vinculados à decomposição de sorbentes calcários aplicados à captura de carbono. Sun et al., 2007, obtiveram um modelo para a sinterização que ocorre no regenerador do ciclo Ca-L.

A figura 4, a seguir, apresenta de forma esquemática, a estrutura de poros numa partícula de calcário. Esta figura foi obtida de Donat et al., 2014, que investigaram a influência do vapor d'água no desenvolvimento da estrutura interna dos poros de uma partícula calcária nos processos de carbonatação e calcinação em um Ca-L. A figura 4-a ilustra a estrutura de poros do particulado quando não há vapor presente nem na calcinação nem na carbonatação, neste caso há formação do produto da captura de carbono, CaCO₃ na entrada dos poros de forma a oferecer apenas uma pequena passagem para o gás reativo rumo ao centro não reagido da partícula o que dificulta a difusão, dificultando a carbonatação, deixando o particulado suscetível ao *pore plugging*. A figura 4-b apresenta a estrutura do poro quando houve vapor presente apenas na carbonatação; como é possível ver, há formação CaCO₃ por toda a extensão do poro e de forma a oferecer uma passagem mais larga para o gás reativo chegar ao sólido não reativo, esta figura mostra uma configuração com poros mais largos, oferecendo menor resistência à difusão intra-partícula. A figura 4-c mostra um poro na situação em que houve vapor presente apenas na calcinação; o poro em questão tem um diâmetro maior que os das figuras anteriores apresentando uma área reagida maior próximo à superfície da partícula mas ainda apresentando uma passagem ampla para o gás reativo alcançar o *core* não reagido. A figura 4-d mostra a situação em que vapor esteve presente na calcinação e na carbonatação, mostrando um poro representativo da estrutura de poros, com maior diâmetro, apresentando a maior camada reagida ao longo de sua área interna e mantendo uma região de passagem para o gás reativo rumo ao *core* não reagido.

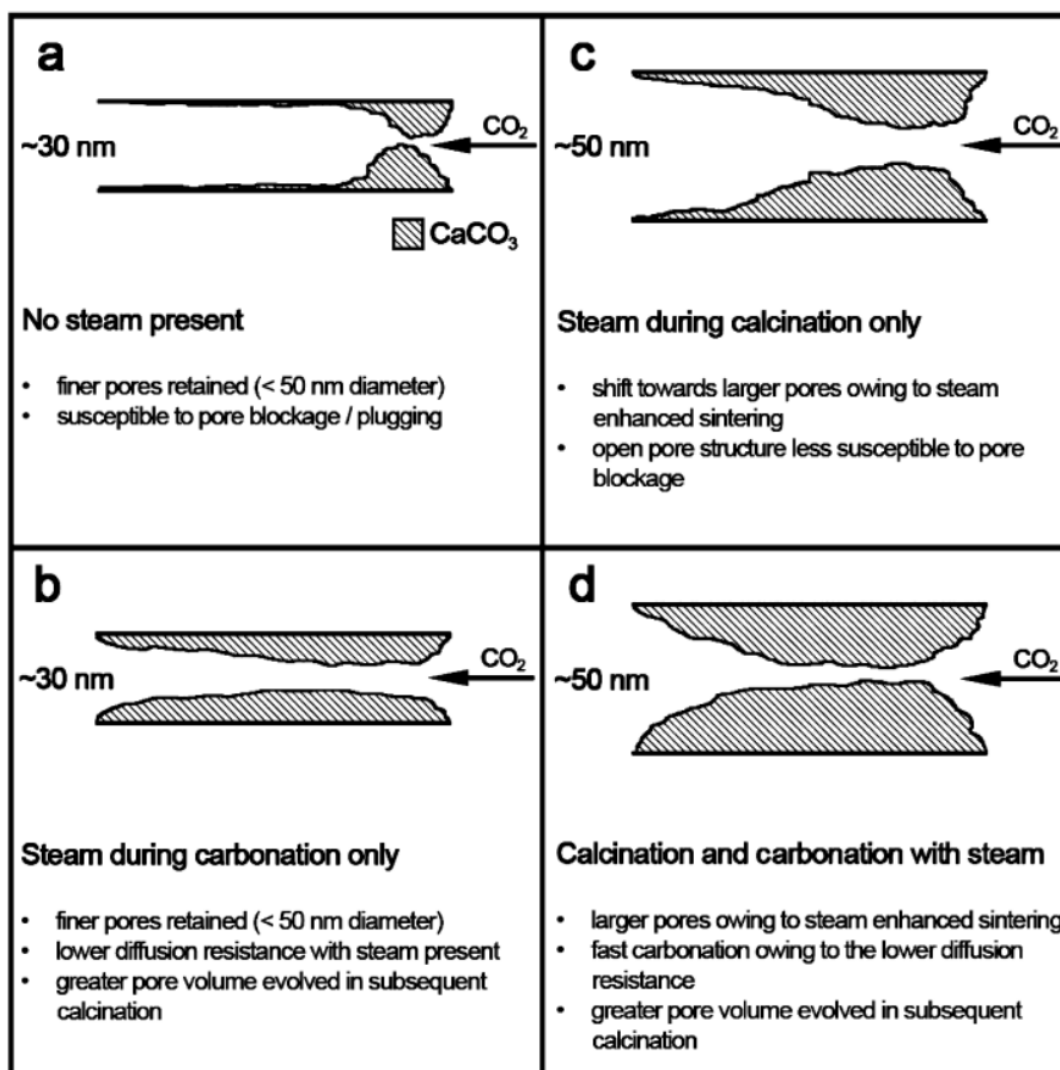


Figura 4. Esquema representativo da relação entre a morfologia do sorbente: (a) sem presença de vapor d'água na carbonatação ou na calcinação, (b) vapor d'água presente na carbonatação apenas, (c) vapor d'água presente na calcinação apenas, (d) vapor d'água presente no processo de carbonatação e na calcinação (Donat et al., 2014)

Mas, mais que permitir compreender a influência da presença de vapor nos sucessivos processos ao longo do *looping*, a figura permite fazer uma extrapolação para compreender, de forma mais geral, o que ocorre na estrutura de poros do particulado nas reações de carbonatação e calcinação mostrando a importância da investigação da estrutura interna do particulado que é proposta de pesquisa no presente projeto.

3.4. Modelos que descrevem mecanismos físicos envolvidos em reações heterogêneas

O presente estudo foca na reação química de captura de carbono por sorbente sólido num processo também conhecido como *dry scrubbing*. Este trabalho requer a definição de um modelo matemático para a taxa de reação de captura de dióxido de carbono que

compõe a mistura dos gases de exaustão de um *boiler* para geração termoelétrica, por um reagente sólido que está contido em partículas sólidas sendo um dos componentes das mesmas. Torna-se necessário, assim, partir de um modelo para uma reação química heterogênea gás-sólido.

Reações não catalíticas gás-sólido acontecem em muitos processos industriais importantes como a calcinação de calcário, a produção de aço em alto fornos, a regeneração de catalisadores, etc. Os quatro tipos de formas básicas para modelos matemáticos comumente usados na descrição de reações químicas como as acima citadas são; o modelo homogêneo, o *sharp interface moving reaction zone model*, o *finite thickness moving reaction zone model* e o modelo de *pellet of particles*. Destes quatro modelos, os três primeiros consideram o sólido como uma fase contínua sendo que, os modelos *sharp interface moving reaction zone* e homogêneo podem ser vistos como casos limites do modelo *finite thickness moving reaction zone*. Na prática, contudo, o reagente sólido é formado de um aglomerado de partículas sólidas porosas e esta conformação física do sólido é reconhecida pelo modelo do *pellet of particles*. Há um conjunto de artigos clássicos que discutem a natureza e aplicação de tais formas matemáticas à descrição de reações químicas como a de presente interesse; Szekely e Evans, 1901; Walker et al., 1959; Yagi e Kunii, 1953; Calvelo e Smith, 1970, dentre outros.

Sorbentes sólidos à base de metais alcalinos e alcalino terrosos tem-se mostrado eficientes e economicamente viáveis para remoção de CO₂ de gases de combustão, possuindo resistência ao atrito superior, alta capacidade de sorção de dióxido de carbono e alta densidade bulk (Yi et al., 2007; Park et al., 2009; Abbasi e Arastoopour, 2010; Hayashi et al., 1998; Ryu et al., 2005; Lee et al., 2009; dentre outros). O mecanismo da reação de carbonatação do carbonato de um metal alcalino, por exemplo, com CO₂ sob certas condições de umidade para formar o bicarbonato do metal alcalino em questão, pode ser equacionado via experimentação convencional pela aplicação de equipamentos como analisadores termogravimétricos que permitem obter uma taxa de carbonatação inicial para a cinética de reação de sorção de dióxido de carbono. Posteriores balanços baseados em resultados experimentais obtidos de sistemas como leitos fluidizados, podem ser usados para refinamento de uma forma final do modelo de taxa de reação para a carbonatação num processo de validação.

Em processos de transferência de massa que acompanham reações químicas, o mecanismo de difusão pode ter efeitos importantes sobre a reação. Os mais simples e mais comumente usados modelos para reações não catalíticas heterogêneas gás-sólido são o modelo homogêneo, que pertence à classe de modelos homogêneos, o modelo *shrinking-core*, que pertence à classe dos modelos *sharp interface moving reaction zone* e o modelo de desativação, que pertence à classe dos modelos de *pellets of particles*. A literatura faz grande uso de formas matemáticas equacionando taxas de reação baseadas nestes três modelos para simular a sorção de CO₂ por sorbentes sólidos baseados em metais alcalinos.

O modelo *shrinking-core* mede a taxa de reação do sólido pela porcentagem de superfície reagida, ele é restrito a sólidos não porosos com limitações de difusão de

poros desprezível. Neste modelo a taxa de movimento do gás entre a superfície reagida da partícula e seu núcleo não reagido define a taxa de reação.

O modelo homogêneo considera situações quando a porosidade do sólido não é desprezível e a taxa de difusão do gás é alta. O gás, então, penetra pelo sólido em toda parte, podendo surgir gradientes locais de difusão o que cria graus diferentes de reação no sólido.

Na verdade, conforme os reagentes sólido e gasoso se consomem, forma-se sobre a partícula sólida uma coroa reagida que cria dificuldades adicionais à difusão do gás pelos poros uma vez que muda a estrutura dos mesmos pela formação de uma camada reagida em seus interiores. A coroa reagida também afeta a área ativa da superfície da partícula e a atividade por unidade de área do sólido com relação à extensão da reação, e todos estes fatores combinados levam a um decaimento de atividade do sólido reagente com o tempo. O modelo de desativação leva em conta todos estes efeitos na diminuição da taxa de captura de carbono num termo denominado taxa de desativação.

Há modelos mais sofisticados que levam em conta, separadamente, diferentes fatores limitantes da reação em diferentes coeficientes como, por exemplo, taxas de difusão de filme, taxas de difusão em coroa reagida, taxa cinética, taxas de área de superfície ativa, etc, e todos estes coeficientes são levados em conta numa taxa de reação final.

Os modelos matemáticos para taxas de reação acima descritos, são modelos microscópicos que podem ser obtidos por experimentação convencional por meio de experimentos termogravimétricos e porosimétricos, por exemplo. Eles descrevem a reação química de interesse na escala microscópica do escoamento, no nível da partícula individual.

3.5. Formulações de modelos reativos

Taxas de reação de sorbentes sólidos podem ser investigadas em medições termogravimétricas de massa e taxa de variação de massa. Há modelos matemáticos que buscam descrever os mecanismos de reação envolvidos diretamente na reação de sorção de CO₂ por sorbentes sólidos de diferentes tipos e como estes sorbentes se encontram a altas temperaturas e no estado sólido as taxas de reação sólido-gás podem ser expressas através de modelos de reação de sólidos. De acordo com Vyasovkin et al., 2011 tais modelos são aplicados modelando a perda de massa nos sólidos em processos como gaseificação de carvão e decomposição de biomassa. Zhao et al., 2018 e Zagorowsky et al., 1999, argumentam que tais modelos também podem ser aplicados em situações de ganho de massa por sólidos como ocorre na sorção de CO₂.

Como mostram Ji et al., 2020, a taxa de reação pode ser expressa como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (3)$$

Na equação 3, α é a conversão de sólido, k é a taxa de reação constante e, $f(\alpha)$, é um modelo de reação.

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_\infty - m_0} \quad (4)$$

Na equação 4, m_t , m_0 e m_∞ são, respectivamente, a massa do sólido no instante t de reação, a massa do sólido completamente carbonatada e a massa do sólido fresco.

A taxa de reação constante, k , aumenta com a temperatura seguindo a equação de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

Na equação 5, A é o fator pré exponencial, E é a energia de ativação e T é a temperatura em que a sorção de CO_2 ocorre.

O modelo de reação, $f(\alpha)$, da reação de sorção de CO_2 pode ser estimado a partir da forma do perfil cinético. Diferentes formas para $f(\alpha)$ são mostradas na tabela 2 onde as diferentes formas matemáticas para o modelo de reação descrevem diferentes mecanismos de reação.

Os modelos da série A (modelos de Avrami-Erofeev) descrevem a carbonatação do sorbente sólido através do mecanismo de nucleação e crescimento de núcleo que considera, inicialmente, a formação de núcleos carbonatados isolados formados sobre o *bulk* não reagido o que geraria uma tensão superficial sobre os núcleos isolados podendo culminar no processo inverso, descarbonatação. O fator de inibição da nucleação é diretamente proporcional à área superficial dos núcleos ao passo que, seu *driving force* é diretamente proporcional ao volume destes núcleos. Em algum ponto do processo o *driving force* da reação suplanta o efeito inibidor e os núcleos crescem espontaneamente cobrindo a superfície da partícula sólida e, a partir deste ponto a reação torna-se lenta. O mecanismo de nucleação e crescimento de núcleo caracteriza-se por iniciar-se sofrendo uma aceleração inicial, atingindo uma máxima taxa de reação a partir da qual desacelera. Zhao et al., 2018, fornecem uma explicação detalhada sobre os modelos de Avrami-Erofeev aplicados à sorção de CO_2 por sorbente sólido.

Model code	Model name	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
A2	Avrami-Erofeev	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	Avrami-Erofeev	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4	Avrami-Erofeev	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
A_n	Avrami-Erofeev	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{n-1/n}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/n}$
D1	1-D diffusion	$1/(2\alpha)$	α^2
D2	2-D diffusion	$-[1/\ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
D3	3-D diffusion	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
F0	Zero order	1	A
F1	First order	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
F2	Second order	$(1-\alpha)^2$	$[1/(1-\alpha)]-1$
F3	Third order	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2}-1]$
F_n	n -th order	$(1-\alpha)^n$	$[1/(n-1)]$ $[(1-\alpha)^{-n+1}-1]$
P2/3	Power law	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
P2	Power law	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P3	Power law	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
P4	Power law	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
R2	Contracting area	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R3	Contracting volume	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$

Tabela 2. Lista de modelos de reação para descrever matematicamente reações do estado sólido (Ji et al., 2020)

Os modelos da série F são denominados modelos de reação limitada e assumem que a taxa de difusão do CO₂ é muito mais rápida que a taxa de reação permitindo considerar-se a cinética química uniforme na partícula. Os modelos da série F estabelecem uma proporcionalidade entre a taxa de reação e as concentrações dos reagentes ou entre a taxa de reação e uma potência destas concentrações definida como ordem da reação (Raganati et al., 2019). Do ponto de vista dos modelos da série F, a cinética total de reação é equivalente à cinética intrínseca. É muito raro a sorção de CO₂ por sorbente sólido acontecer conforme os modelos F. Haider et al., 2016 e Galán et al., 2011, trazem detalhamento sobre a aplicabilidade dos modelos da série F à sorção de CO₂ por sorbentes líquidos.

A série P modela a sorção de CO₂ por sorbente sólido segundo *power laws*. Estes modelos consideram a carbonatação do ponto de vista da nucleação e crescimento de núcleos reagidos sem restrições a tal crescimento exibindo uma taxa de reação que cresce monotonicamente com o tempo.

A série de modelos R apresenta os chamados modelos de contração. Em tais modelos considera-se que há uma interface entre os produtos de reação e o núcleo sólido não reagido sendo que a reação ocorre na interface. A coroa reagida e a interface de reação crescem em direção ao núcleo do sorbente sólido a velocidade constante, levando assim

à contração do núcleo (Khawan & Flanagan, 2006). A contração do núcleo pode ser considerada bidimensional sendo descrita pelo modelo de contração de área ou, a contração do núcleo pode ser considerada tridimensional e descrita pelo modelo de contração de volume.

Os modelos da série D se aplicam a processos de difusão limitada assumindo que a taxa de reação é muito mais rápida que a difusão intra-poros (Hu et al., 2019). Quando a conversão é zero, isso quer dizer que o sorbente sólido é fresco, sua superfície é não reagida e seu contato com CO₂ não exige difusão. Nesta etapa, a reação de sorção ocorre na superfície das partículas e depende unicamente da taxa de reação intrínseca. Se forma, então, sobre toda a superfície da partícula sólida, uma coroa reagida e, a partir deste ponto, o CO₂, para alcançar o sorbente não reagido necessita se difundir através desta camada superficial de produto rumo ao centro da partícula onde há sorbente fresco. Esta segunda etapa da reação, que depende da difusão intra-poros, define a taxa de captura. Conforme a reação avança, a coroa reagida torna-se mais espessa e o caminho de difusão mais longo. Se o produto carbonatado tem um volume molar maior que o do sorbente fresco isso implica numa expansão volumétrica na região intra-poros o que dificulta a difusão podendo mesmo impedi-la no processo denominado *pore plugging* no qual os poros são literalmente obstruídos no processo de carbonatação. Processos de difusão limitada tem a difusão intra-poros como o gargalo da reação. Os modelos da série D descrevem uma taxa de reação que decai monotonicamente com o tempo. Sorbentes a base de cálcio e sorbentes a base de magnésio, que carbonatam formando camadas reagidas de CaCO₃ e MgCO₃, respectivamente, em toda a superfície das partículas sólidas, são bem representados por modelos da série D.

3.6. Análise cinética seguindo Milioli, 2005 e 2008

As formulações apresentadas nesta seção pertencem à classe dos modelos da série D apresentados na tabela 2 aplicando, contudo, definições diferentes para os termos reativos.

3.6.1. Coeficiente de taxa de reação intrínseco efetivo médio ($\overline{m k_s}$)

Em experimentos termogravimétricos, mede-se variações temporais de massas de amostras de calcários durante o processo de carbonatação. A partir destas medições determina-se valores de parâmetros como taxas de carbonatação, conversões e coeficientes intrínsecos de taxa de reação.

A massa da amostra, m_A , e sua taxa de variação, dm_A/dt , são valores diretamente obtidos dos ensaios termogravimétricos. Considerando-se controle intrínseco de taxa de reação e assumindo-se partículas sólidas esféricas, pode-se escrever:

$$(\overline{m k_s})^{TG} = \frac{r \rho_A}{3m_{A0} W_{CO_2} (C_{CO_2, \infty})^{TG}} \left(\frac{dm_A}{dt} \right) \quad (6)$$

Considerando-se um tempo de residência, τ , o coeficiente intrínseco efetivo médio de taxa de sorção de CO₂ por calcário em analisador termogravimétrico pode ser escrito como:

$$(\overline{m k_s})^{TG} = \frac{r \rho_A}{3m_{A0} W_{CO_2} (C_{CO_2, \infty})^{TG}} * \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \left(\frac{dm_A}{dt} \right) dt \quad (7)$$

3.6.2. Conversão em balança termogravimétrica (X_{TG})

Define-se conversão em balança termogravimétrica, como a quantidade molar de CO₂ capturado por mol de elemento reativo da amostra de calcário (na prática, Ca + Mg). A conversão em balança termogravimétrica, sob controle intrínseco de taxa de reação, é matematicamente expressa como:

$$X_{TG} = \frac{\frac{(m_A - m_{A1})}{W_{CO_2}}}{m_{A0} \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} \quad (8)$$

Neste ponto, cabe uma importante observação; embora estejamos interessados na reação de sorção de dióxido de carbono por óxido de cálcio, calcários apresentam, normalmente, em maior ou menor quantidade, óxido de magnésio na sua composição química e, estando presente, o óxido de magnésio irá capturar dióxido de carbono, não havendo como impedir essa reação. Assim, embora o foco da pesquisa presentemente proposta seja o estudo da cinética química da captura de carbono por sorbente sólido a base de cálcio, inserindo-se no quadro maior do desenvolvimento e aprimoramento da tecnologia *Calcium Looping*, ao realizar os experimentos nos quais se baseia o trabalho proposto é, obviamente, necessário levar em conta a presença de MgO e seus efeitos sobre a cinética química em estudo.

3.6.3. Análise de efetividade via termogravimetria

Ensaio termogravimétrico fornecem valores de variações temporais da massa da amostra e valores de sua taxa de variação; m_A , dm_A/dt . Através de um balanço de massa determina-se a variação da massa de material reagente da amostra (Ca + Mg) disponível para carbonatação. Assumindo-se que Ca e Mg são consumidos à mesma taxa, pode-se escrever:

$$m = m_{A0} (Y_{Ca} + Y_{Mg}) - \left[(m_A - m_{A1}) \left(\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{W_{CO_2} (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right) \right] \quad (9)$$

Sendo a taxa de variação de massa expressa como:

$$\frac{dm}{dt} = - \left(\frac{(W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg})}{W_{CO_2} (Y_{Ca} + Y_{Mg})} \right) \frac{dm_A}{dt} \quad (10)$$

Nos estudos termogravimétricos de carbonatação assume-se reação de primeira ordem em relação à massa de material reativo na amostra, e de ordem zero em relação às concentrações de gases relevantes (condições iniciais). Com isso, a taxa de consumo de material reativo na amostra é dada por:

$$- \frac{dm}{dt} = km \quad (11)$$

Sendo k o coeficiente de taxa de reação intrínseco. Note-se que k é diferente de k_s , que é o coeficiente de taxa de reação intrínseco efetivo, pois este último ocorre em reação afetada pela concentração de gases reagentes. Pode-se correlacionar, matematicamente, k e k_s , de acordo com a equação seguinte:

$$(mk_s) = \frac{r \rho_A (Y_{Ca} + Y_{Mg})}{3m_{A0} (W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg}) (C_{CO_2, \infty})^{TG}} * (mk) \quad (12)$$

Ou

$$(\overline{mk_s}) = \frac{r \rho_A (Y_{Ca} + Y_{Mg})}{3m_{A0} (W_{Ca} Y_{Ca} + W_{Mg} Y_{Mg}) (C_{CO_2, \infty})^{TG}} * \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} (mk) dt \quad (13)$$

Define-se efetividade, η , como a relação entre o coeficiente de taxa de reação instantâneo e o seu valor máximo, indicando o decaimento temporal da reatividade da amostra com o progresso da carbonatação.

$$\eta = \frac{k}{k_{max}} = \frac{\left(-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right)}{\left(-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right)_{max}} \quad (14)$$

3.6.4. Análise cinética e correlação via termogravimetria e porosimetria

Assumindo cinética de Arrhenius, o coeficiente de taxa de reação, no instante de máxima taxa de reação, é dado por:

$$k_{max} = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (15)$$

Onde A é o coeficiente pré-exponencial, E_a é a energia de ativação aparente, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. Realizando ensaios termogravimétricos em diferentes temperaturas, e aplicando análise linear de Arrhenius, determina-se parâmetros cinéticos para o processo de carbonatação no instante de máxima taxa de reação:

$$\ln \left(- \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \right)_{max} = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (16)$$

Através de regressão linear, determina-se o coeficiente pré-exponencial e a energia de ativação. O coeficiente de taxa de reação transiente pode ser expresso como segue:

$$k = \eta k_{max} = \eta A \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (17)$$

O que se deseja é correlacionar a efetividade de reação com parâmetros relevantes do processo a fim de compreender como esses parâmetros afetam a efetividade da reação. A experimentação mostra que as taxas de carbonatação de calcários dependem fortemente de sua estrutura física intra-partícula. Para um determinado calcário com um determinado diâmetro de partícula, propõe-se correlacionar a efetividade de carbonatação com a porosidade do calcário (Ψ), com o diâmetro médio de poros (φ) e com a área superficial BET (S). Com isso em mente, propõe-se:

$$\eta \propto \left(\frac{\Psi}{\Psi_0} \right)^\alpha \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^\beta \left(\frac{S}{S_0} \right)^\gamma \quad (18)$$

Ou, introduzindo uma constante de proporcionalidade na proporção 18:

$$\eta = \lambda \left(\frac{\Psi}{\Psi_0} \right)^\alpha \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^\beta \left(\frac{S}{S_0} \right)^\gamma \quad (19)$$

Além de buscar compreensão sobre os mecanismos físicos e químicos envolvidos na cinética da carbonatação na micro-escala, o grande objetivo do trabalho proposto é a obtenção da equação 19. Na equação 19, o índice 0 refere-se a condições iniciais, antes que a carbonatação tenha início. Através de termogravimetria, determina-se perfis transientes de η , ou seja, η , vêm de ensaios termogravimétricos. Corridas de carbonatação serão realizadas em mufla nas mesmas condições da termogravimetria, para obtenção de material para análises porosimétricas. As corridas na mufla devem ser interrompidos em diferentes tempos de carbonatação, e as amostras devem ser então, analisadas via porosimetria para obtenção de Ψ , φ e S . Com o conjunto destes dados em mãos procede-se ao tratamento de dados (como aplicação de mínimos quadrados com minimização funcional de erros) para obtenção dos coeficientes α , β , γ e λ .

4. Metodologia

4.1. Análise termogravimétrica

A análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas que permitem, ao submeter uma substância a uma programação controlada de temperatura, expressar propriedades físicas suas e de seus produtos como funções da temperatura. A análise termogravimétrica, TG, que compõe o grande conjunto de técnicas pertencentes à análise térmica, permite determinar taxas de reação, conversões e coeficientes de taxa de reação enquanto a amostra em estudo é submetida a uma programação de temperatura e a uma atmosfera controlada. A chamada termogravimetria derivada, DTG, fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura. Resultados TG e DTG são apresentados na forma de curvas TG e DTG, respectivamente.

Ensaio termogravimétrico exige a inserção da amostra para análise no chamado porta-amostras ou cadinho, cujo tamanho e material dependem da temperatura máxima de ensaio e também da natureza, quantidade e reatividade da amostra (e. g. Milioli, 2005 e 2008).

São usuais cadinhos de platina, alumina, alumínio, quartzo, vidro e grafite. De acordo com o experimento, o cadinho permitirá ou não bom contato entre a amostra e a atmosfera do forno facilitando ou dificultando a perda rápida de voláteis pela amostra. Resultados TG são sensíveis a uma série de fatores como; a razão de aquecimento do forno, a atmosfera imposta no experimento, às geometrias do cadinho e do forno, ao material com que é feito o cadinho, à quantidade de amostra ensaiada, à composição de gases desprendidos pela amostra ensaiada, ao tamanho e geometria das partículas que compõem o material ensaiado, à natureza, empacotamento, condutividade térmica e capacidade calorífica do material.

São fontes de erro na termogravimetria; flutuações no mecanismo de equilíbrio, efeitos eletrostáticos, convecção e turbulência no fluxo gasoso, reação da amostra com o cadinho, dentre outros e, de acordo com Ávila 2005 e Ávila, 2008, os erros na curva TG podem ser minimizados ou eliminados descontando da curva TG obtida, uma curva TG gerada nas mesmas condições do ensaio mas sem incluir a amostra.

Os analisadores termogravimétricos são particularmente úteis nos estudos intrínsecos de reatividade pois permitem a eliminação de efeitos de transporte de massa externos ao material sólido e inter-partículas, controle rigoroso de composições de gases e temperatura de processo, permitindo, ainda, determinação acurada da variação gravimétrica no tempo. Outra vantagem prática, são de fácil manipulação e utilização.

O processo de medição é iniciado colocando-se a amostra particulada no cadinho, o qual é posicionado no forno do equipamento. O fluxo de gás é, então regulado no nível desejado. Logo após, o forno é aquecido em taxa de aquecimento controlada até a temperatura final desejada. A massa da amostra, sua taxa de variação e a temperatura do processo são continuamente registrados. Para estudos em que os processos devem

ocorrer a altas temperaturas, e não ao longo da rampa de aquecimento, as reações devem ser impedidas até que a temperatura desejada seja atingida.

Através do sistema da balança flui apenas gás de arraste (N_2 ou Ar), controlado por um rotômetro interno da balança. Quando necessário o uso de gases reativos (CO_2), estes não entram em contato com o mecanismo da balança, sendo injetados diretamente no forno com vazão controlada por um regulador de fluxo. O controle dos medidores de fluxo mássico dos gases reativos, é realizado por dispositivo de controle e aquisição de dados. A figura 5 apresenta um desenho esquemático do sistema termogravimétrico, incluindo o sistema de aquisição de dados e o trajeto dos gases até o forno da TG.

Deseja-se estabelecer coeficientes intrínsecos de taxa de reação compreendidos como uma combinação de efeitos cinético-químicos e de intra-difusão. Obviamente, reduzindo-se o tamanho da partícula, reduz-se também os efeitos intra-difusivos. No limite, quando o diâmetro de partícula tende a zero, tem-se o efeito cinético químico puro. Assim, a extrapolação para granulometria zero, dos resultados empíricos, a serem obtidos para várias granulometrias permitirá estimar o coeficiente de taxa de reação sob exclusivo controle cinético-químico. A partir deste resultado será possível quantificar o efeito difusivo para as diferentes granulometrias consideradas. No caso dos calcários a serem usados, na medida em que a reação avança, forma-se uma camada de material reagido que envolve o núcleo não reagido. Os efeitos intra-difusivos referem-se à combinação de difusão através da camada ou coroa reagida, rumo ao núcleo fresco, e através do núcleo, onde a reação continua.

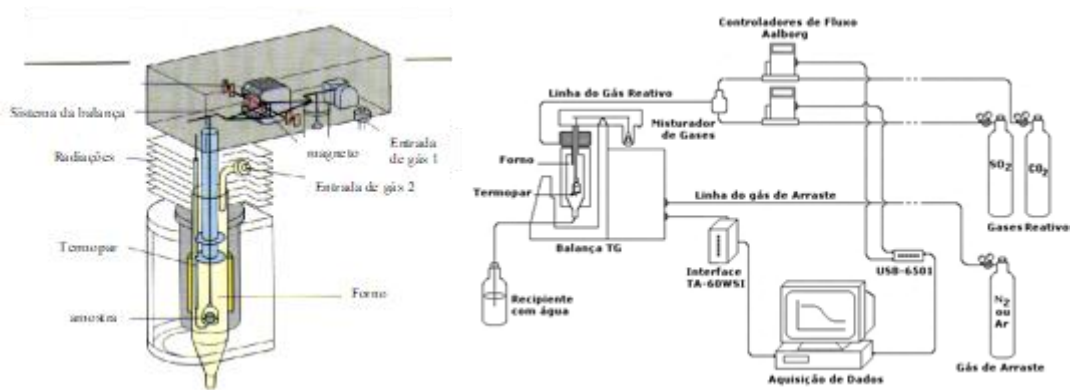


Figura 5: Vista interna do forno e do princípio de funcionamento da balança TG; (b) Equema de montagem do sistema TG apresentado trajeto dos gases e sistema de aquisição de dados.(Milioli, 2008)

4.2. Análise porosimétrica

A estrutura física interna das partículas de calcários exerce grande influência sobre suas taxas de carbonatação. Os coeficientes de taxa de reação intrínsecos podem ser correlacionados a fatores como porosidade, distribuição de tamanhos de poros e área superficial. Os métodos mais comuns para a medição destes fatores são as porosimetrias por penetração de mercúrio e por adsorção gasosa.

Os porosímetros de mercúrio caracterizam a porosidade através da aplicação de vários níveis de pressão a amostras imersas em mercúrio. Pressão é necessária para introduzir o mercúrio nos poros do material da amostra. Na medida em que os diâmetros de poros são menores, maiores pressões são necessárias para preenchê-los. Seqüências consecutivas de intrusão e extrusão de mercúrio são realizadas via aumento e redução progressivas de pressão, respectivamente. As quantidades de mercúrio que penetram e deixam a partícula são correlacionadas à variação respectiva de pressão. Através desta correlação determina-se porosidade, distribuição de tamanhos de poros e área superficial de poros.

Nos porosímetros de adsorção gasosa a amostra é evacuada e resfriada a temperaturas criogênicas, e exposta ao gás de processo (por exemplo, N_2) em séries de pressões controladas. Na medida em que a pressão aumenta, uma primeira camada de N_2 adsorvido deposita-se sobre todas as superfícies da partícula. A partir de uma dada pressão todas as superfícies da partícula estarão recobertas com uma primeira camada de N_2 , e aumentos adicionais de pressão causarão a deposição de novas camadas via condensação. A partir de determinada pressão não mais ocorrerá condensação. Inicia-se então um processo de dessorção através da redução progressiva da pressão, causando re-evaporação do N_2 . As curvas de adsorção e dessorção (variação com a pressão da quantidade de moléculas de N_2 adsorvidas, denominadas isotermas de adsorção e dessorção) caracterizam-se por um efeito de histerese, de cuja análise obtém-se porosidade, distribuição de tamanhos de poros, e área superficial.

Por exemplo, o porosímetro de mercúrio Micromeritics AutoPore IV 9500 detecta poros entre 0,005 e 390 μm , enquanto o porosímetro de adsorção de gás Micromeritics ASAP 2020 (figuras 7 e 8) permite detecção de poros entre 0,00035 e 0,5 μm . Os calcários de interesse neste projeto apresentam porosidades nas faixas de microporos (0,0004 a 0,0012 μm), mesoporos (0,0012 a 0,03 μm) e macroporos (0,03 a 3 μm). Calcários calcinados apresentarão também considerável volume de poros com tamanho superior a 3 μm . Para que as análises de porosidade incluam micro, meso e macroporosidade, ambas as técnicas de medição devem ser empregadas.

A figura 6, abaixo, mostra estrutura de poros de um calcário natural, calcinado e reagido, no caso, sulfatado. Embora, na presente proposta de pesquisa a reação química de interesse seja a carbonatação de calcários, a figura abaixo, mostrando calcário sulfatado, exhibe uma estrutura de poros, semelhante à encontrada em calcários carbonatados.

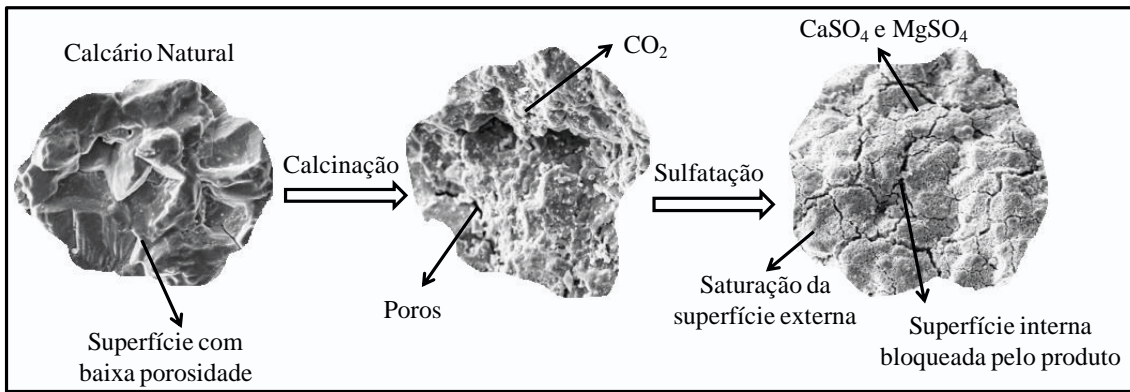


Figura 6: Ilustração da mudança na estrutura morfológica do calcário durante a calcinação e a sulfatação. (Ávila, 2010).



Figura 7: Porosímetro de Adsorção de N₂ (ASAP 2020) NETeF-EESC-USP (Ávila, 2010).

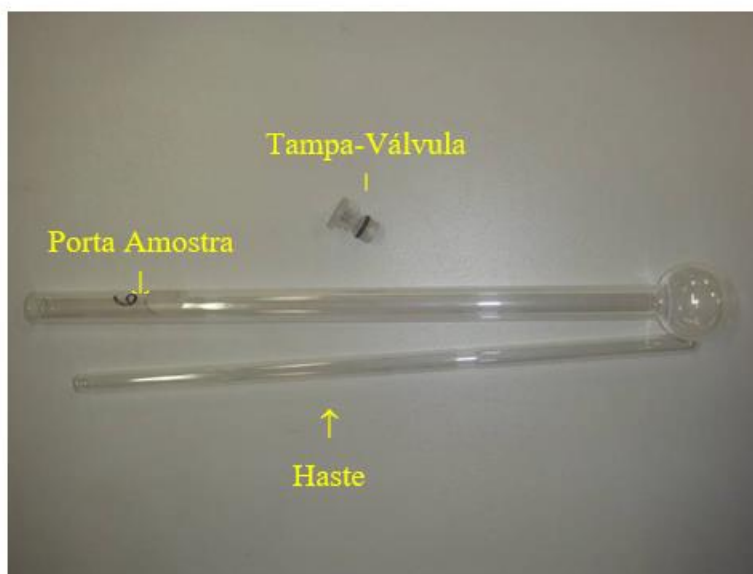


Figura 8: Porta-amostra, haste e tampa-válvula utilizados nas análises de porosimetria no ASAP 2020 (Ávila, 2010).

4.3. Calcinação/Carbonatação em forno tubular (mufla)

Os ensaios porosimétricos exigem uma quantidade mínima de amostra, em torno de 0,5 a 1 g, em cada análise, de forma que há a necessidade da preparação de amostras de calcário, em forno tubular, nas mesmas condições aplicadas nos ensaios TG. Deste modo obtém-se quantidade suficiente de amostra para os testes de porosimetria. Utiliza-se, para tanto, forno tubular vertical ou mufla, que prepara as amostras (figura 9). A preparação em mufla consiste em calcinar as amostras e depois carbonatá-las, interrompendo o processo em diferentes tempos de carbonatação para verificar a evolução da estrutura de poros conforme a captura de CO₂ avança. O forno possui um elevador para a colocação e retirada de amostras o que possibilita a retirada de amostras de forma imediata e no instante de tempo desejado.



Figura 9: Forno Tubular Maitec, cilindros de gas e controladores de fluxo mássico Aalborg à esquerda e elevador com cadinho contendo amostra retirada do forno tubular imediatamente após a finalização do teste, à direita (Ávila, 2010)

4.4. Outras análises

Os analisadores térmicos diferenciais (DTA) permitem determinações calorimétricas de processos envolvendo reações químicas, mudanças de fases ou estruturais. Neste projeto análises DTA são consideradas em conjunto com resultados TGA para identificação de regiões caracterizando diferentes mecanismos de reação. Num analisador uma amostra é posicionada em um suporte no forno do analisador. Um outro suporte no forno contém uma outra amostra de um material de referência. Temperaturas são medidas nos suportes, na base das amostras. As amostras são aquecidas a taxas controladas em atmosferas adequadas, em procedimento semelhante àquele descrito para análises TGA. Processos reativos, de mudanças de fases ou estruturais ocorrem na amostra a ser analisada, e calores de processo são determinados em função da diferença de temperatura entre a amostra sob análise e a amostra de referência.

As técnicas de fluorescência e difração de raios-X permitem a determinação de composições químicas elementares e moleculares.

Microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de transmissão, e microscopia de campo iônico permitem análises superficiais e morfológicas.

A figura 10, a seguir, exibe imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da estrutura morfológica do calcário natural, calcinado e sulfatado com aumentos de 500X e 1000X. As figuras 10-a-d apresentam a estrutura do calcário natural; as figuras 10-b-e, mostram o calcário calcinado que apresenta uma superfície mais porosa que o calcário natural e essa maior porosidade facilita o transporte intra-poros favorecendo a reação; finalmente as figuras 10-c-f mostram o calcário sulfatado e note-se que, com o processo de sulfatação há formação de produto na superfície com bloqueio na camada externa, num processo muito similar ao que acontece na carbonatação.

O MEV permite uma análise morfológica superficial e nada se pode afirmar quanto a estrutura interna de poros e o bloqueio dos poros resultante do processo de sulfatação. Técnicas de porosimetria devem ser utilizadas para se obter o tamanho e distribuição de poros bem como a área superficial BET.

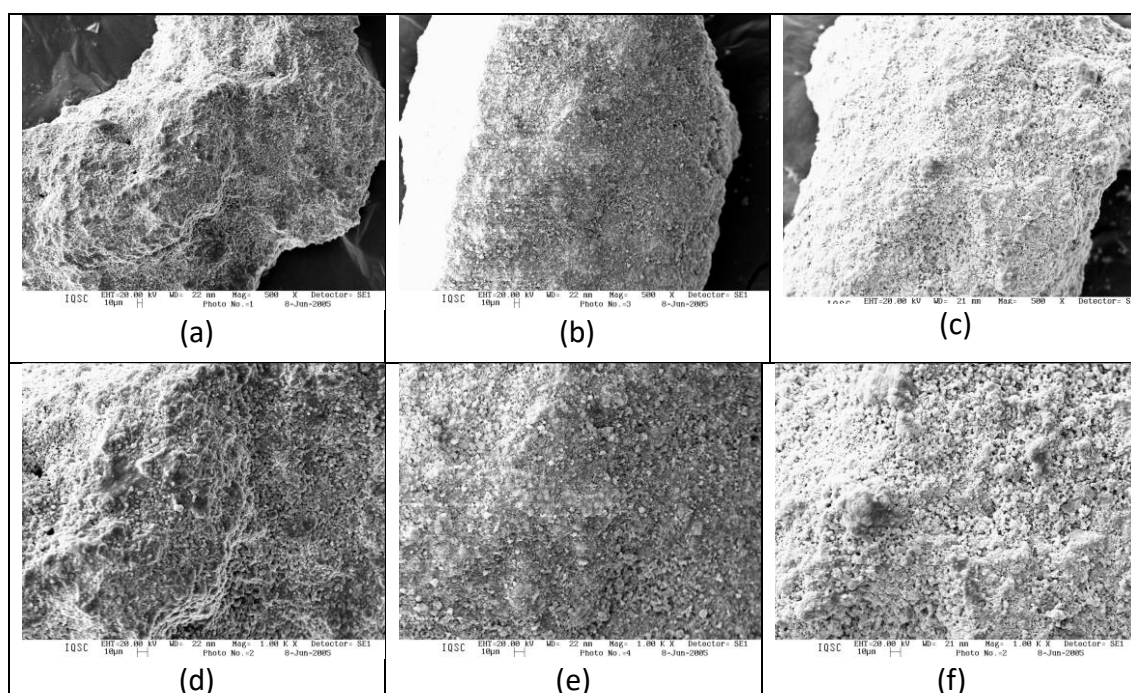


Figura 10: Imagens obtidas no MEV com aumento de 500x (a, b, c) e 1000x (d, e, f) de partículas de dolomita na forma: (a) e (d) natural; (b) e (e) calcinada e (c) e (f) sulfatada. (Ávila, 2010).

5.Plano de trabalho e cronograma de execução:

5.1.Plano de trabalho

As tarefas mais importantes a serem cumpridas neste projeto são sumarizadas abaixo.

1. Revisão de literatura compreendendo estudos teóricos e de estado da arte.
2. Determinação de propriedades físicas e químicas de calcários através de análises elementares e imediatas, densimetria, granulometria.
3. Experimentação termogravimétrica.
4. Experimentação em mufla e porosimetria.
5. Análises complementares por difração e fluorescência de raios-X e microscopia.
6. Análises de resultados experimentais.
7. Desenvolvimento de modelo matemático.
8. Preparação de relatórios e artigos para publicação.

5.2.Cronograma de execução:

Desenvolvimento	1						2						3						4						
1. Revisão de literatura	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	
2.Determinação de propriedades físicas e químicas	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	
3.Experimentação em termogravimetria	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	
4.Experimentação em mufla e porosimetria	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	
5.Análises complementares	xx	xx	xx	xx	xx	xx	
6.Análise de resultados experimentais	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	
7.Desenvolvimento do modelo matemático	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	
8.Produção científica, relatórios	xx	xx	xx	xx

6.Simbologia Utilizada na seção 3.6:

$C_{CO_2,\infty}$	– concentração do gás reativo na corrente de gases, kmol_g/m^3
$\frac{dm}{dt}$	– taxa de variação da massa de material reativo (Ca+Mg) na amostra de calcário em analisador termogravimétrico, kg
$\frac{dm_A}{dt}$	– taxa de variação da massa da amostra em ensaio termogravimétrico (curva DTG), kg/s
k	– coeficiente intrínseco de taxa de reação, $1/s$
k_{\max}	– k no instante de máxima taxa de reação, $1/s$
k_s	– coeficiente intrínseco efetivo de taxa de reação, m/s.kg
m	– massa de material reativo (Ca+Mg) numa partícula de calcário, kg
m	– massa transiente de material reativo (Ca+Mg) na amostra de calcário em analisador termogravimétrico, kg
m_A	– massa transiente da amostra de calcário em analisador termogravimétrico, kg
m_{A0}	– massa inicial de amostra de calcário em analisador termogravimétrico, kg
m_{A1}	– massa da amostra de calcário após calcinação, no início da sulfatação, em analisador termogravimétrico, kg
r	– raio de partícula, m
R	– constante universal dos gases perfeitos, kg/kmol K
S	– área superficial BET, m^2/g
t	– tempo, s
T	– temperatura, K
W	– peso molecular, kg/kmol
X	– conversão, $\text{kmol}_{SO_2} / \text{kmol}_{Ca+Mg}$
Y	– fração mássica, adm
$\alpha, \beta, \gamma, \lambda$	– coeficientes de efetividade
η	– efetividade de reação, kg/m^3
ρ_A	– densidade aparente do sólido reativo, kg/m^3
Φ	– diâmetro médio de poros, μm
Ψ	– porosidade, adm
τ	– tempo de residência para sorção de SO_2 por calcário, s

7.Referências bibliográficas:

- Abadie, L. M., Galarraga, I., Rubbelke, D., 2014, *Environment Model Softw.*, Vol. 54, pp. 182.
- Abanades, J.C.; Anthony, E.J.; Lu, Y.D.; Salvador, C. (2004), *Capture of CO₂ from combustion gases in fluidized bed of CaO*, *AichE Journal* 50, pp. 1614-1622.
- Abbasi, E., Abbasian, J., Arastoopour, H., 2015, “CFD-PBE numerical simulation of CO₂ capture using MgO-based sorbent”, *Powder Tech.*, pp. 616-628.
- Abrahamson Abbasi, E., Arastoopour, H., 2011, “CFD simulation of CO₂ sorption in a circulating fluidized bed using deactivated kinetic model”, *CFB10*, edited by in: T. M. Knowlton (Ed.), *Eng. Conf. International*, pp. 736-743.
- Abrahamson, J., 1975, “Collision rates of small particles in a vigorously turbulent fluid”, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 30, pp. 1371-1379.
- Agrawal, K., Holloway, W., Milioli, C.C., Milioli, F.E. & Sundaresan, S., 2013, “Filtered models for scalar transport in gas-particle flows”, *Chem. Eng. Science*, Vol. 95, pp. 291-300.
- Agrawal, K., Loezos, P.N., Syamlal, M. & Sundaresan, S., 2001, “The role of meso-scale structures in rapid gas-solid flows”, *J. Fluid Mech.*, Vol. 445, pp. 151-185.
- Akan, A. P., Chau, J., Sirkar, K. K., 2020, “Post-combustion CO₂ capture and recovery by pure activated methyldiethanolamine in crossflow membrane contactors having coated hollow fibers”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 244, pp. 1-11.
- Alie, C., Backham, L., Croiset, E., Douglas, P. L., 2005, “Simulation of CO₂ capture using MEA scrubbing: a flowsheet decomposition method”, *Energy Convers. Manage.* Vol. 46, No. 3, pp. 475-487.
- Alonso, M., Rodriguez, N., Gonzalez, B., Grasa, G., Murillo, R., Abanades, J. C., 2010, “Carbon dioxide capture from combustion flue gases with a calcium oxide chemical loop. Experimental results and process development”, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, Vol. 4, pp. 167-173.
- Alvfors, P.; Svedberg, G. (1992), *Modelling of the simultaneous calcination, sintering and sulphation of limestone and dolomite*, *Chemical Engineering Science* 47, p.1903-1912.
- Anthony, E.J.; Granatstein, D.L. (2001), *Sulfation Phenomena in Fluidized Bed Combustion Systems*, *Progress in Energy and Combustion Science* 27, pp. 215-236.
- Arias, B.; Pevida, C.; Rubiera, F.; Pis, J.J. (2008), *Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxy-fuel combustion*, *Fuel* 87, pp. 2753–2759
- Asaki, Z.; Fukunaka, Y.; Nagase, T.; Kondo, Y. (1974), *Thermal decomposition of limestone in a fluidized bed*, *Metallurgical Transactions* 5, p.381-390.

Ávila, I., “Estudo termogravimétrico da absorção de dióxido de enxofre por calcário.”, Dissertação de Mestrado, EESC-USP, Brasil, 2005.

Ávila, I., “Um estudo da sorção de SO₂ por calcário em analisador termogravimétrico e na combustão de carvão em leito fluidizado.”, Tese de Doutorado, EESC-USP, Brasil, 2008.

Ávila, I., “Correlação da efetividade de reação com a evolução da estrutura física de calcários na sulfatação.”, Relatório de Pesquisa Fapesp-54062-9, 2008-2010.

Bandi, W.R.; Krapf, G. (1976), *The Effect of CO₂ pressure and alkali salt on the mechanism of decomposition of dolomite*, *Thermochimica Acta* 14, p.221-243.

Beruto, D.T.; Searcy, A.W. (1974), *Use of the Langmuir Method for Kinetic Studies of Decomposition Reactions: Calcite (CaCO₃)*, *Journal of Chemistry Society Faraday Transactions I* 70, p. 2145-2153.

Beruto, D.T.; Vecchiattini, R.; Giordani, M. (2003), *Solid Products and Rate-Limiting Step in the Thermal Half Decomposition of Natural Dolomite in a CO₂ Atmosphere*, *Thermoquimica Acta* 405, p.183-194.

Blasmeij, J.; Anthony, E.J.; Wang, J.; Fennell, P.S. (2010), *The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture*, *Progress in Energy and Combustion Science* 36, pp. 260-279.

Borgwardt, R.H. (1985), *Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles*, *AIChE Journal* 31, p.103-111.

Borgwardt, R.H., Bruce, K. R. (1986), *Effect of specific surface area on the reactivity of CaO with SO₂*, *AIChE J.* 32, pp. 239-246.

Buhre, B.J.P.; Elliott, L.K.; Sheng, C.D.; Gupta, R.P.; Wall, T.F. (2005), *Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation*, *Prog. Energy Combust. Sci.* 31, pp. 283–307

Burnham, A. K.; Braun, R. L. (1999), *Global Kinetic Analysis of Complex Materials*, *Energy & Fuels*, 13-1, p.1-22.

Calvelo, A., Smith, J. M., 1970, *Chemica*.

C. Chen, C. Zhao, C. Liang, K. Pang (2007), *Calcination and sintering characteristics of limestone under O₂/CO₂ combustion atmosphere*, *Fuel Process Technol.* 88, pp. 171-178.

Criado, J.M.; González, M.; Málek, J.; Ortega, A. (1995), *The effect of the CO₂ pressure on the thermal decomposition kinetics of calcium carbonate*, *Thermochimica Acta*, 254, p. 121-127.

Crnkovic, P. C. G. M., “Análise termogravimétrica para a determinação de fatores que afetam a eficiência de sorção de SO₂ por calcários na combustão de carvões”. Tese de Doutorado, IQSC-USP, São Carlos – São Paulo - Brasil, 2003.

Dam-Johansen, K.; Ostergaard, K. (1991), *High-Temperature Reaction between Sulphur dioxide and Limestone: (I) Comparison of limestones in two laboratory reactors and a pilot plant; (II) An improved experimental basis for a mathematical model; (III) A grain-micrograin model and its verification; (IV) A discussion of chemical reaction mechanisms and kinetics*. Chemical Engineering Science 46, pp. 827-859.

Davini, P., De Michele, G.; Bertacchi S. (1991), *Reaction between calcium-based sorbents and sulphur dioxide: a thermogravimetric investigation*, Fuel 70, p.201-204.

Dean, C.C; Blamay, J.; Florin, N.H.; Al-Jeboori, M.J.; Fennell, P.S. (2010), *The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production*, Chemical Engineering Research and Design (artigo no prelo).

Dennis, J.S.; Hayhurst, A.N. (1987), *The Effect of CO₂ on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidised beds*, Chemical Engineering Science, 42, pp. 2361-2372.

Diego, M. E., Arias, B., Mendez, A., Lorenzo, M., Diaz, L., Biezna, A. S., “Experimental testing of a sorbent reactivation process in la pareda 1.7 MWth calcium looping pilot plant”, Int. J. Greenhouse Gas Control, Vol. 50., pp. 14-22.

DOE/NETL Advanced Carbon Dioxide Capture R&D Program: Technology Update, 2009, <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/ewr/index.html>

Donat, F.; Florin, N. H.; Anthony, E. J.; Fennell, P. S.; 2012, *Influence of high-temperature steam on the reactivity of CaO sorbent for CO₂ capture.*, Environmental Science & Technology, 46, 1262-1269.

Ersoy-Meriçboyu, A.; Küçükbayrak, S.; Yavuz, R. (1993), *Thermal decomposition Kinetics of Natural Turkish Limestones under Non-Isothermal Conditions*, Thermochimica Acta 223, pp.121-128.

Fierro, V.; Adanes, J.; Garcíá-Labiano F. (2004), *Effect of Pore Geometry on the Sintering of Ca-Based Sorbents during Calcination at High Temperatures*, Fuel 83, p. 1733–1742.

Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R. (1989), *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Fuertes, A.B.; Marbán, G.; Rubiera F. (1993), *Kinetics of Thermal decomposition of limestone particles in a fluidized bed reactor*, Institution of Chemical Engineers 71, Part A, pp.421-428.

Galan Sanchez LM, Meindersma GW, de Haan AB. Kinetics of absorption of CO₂ in amino-functionalized ionic liquids. Chem Eng J 2011;166:1104–15.

Ghadirian, E., Abbasian, J., Arastoopour, H., 2019, “CFD simulation of gas and particle flow and a carbon capture process using a circulating fluidized bed (CFB) reacting loop”, Powder Tech., Vol. 344, pp. 27-35.

Gallagher, P. K.; Johnson Jr., D. W. (1976), *Kinetics of the Thermal Decomposition of CaCO₃, in CO₂ and some Observations on the Kinetic Compensation Effect*, Thermochimica Acta 14 , pp. 255-261.

Haider MB, Hussain Z, Kumar R. CO₂ absorption and kinetic study in ionic liquid amine blends. *J Mol Liq* 2016;224:1025–31.

Hartman, M.; Coughlin, R.W. (1976), *Reaction of sulphur dioxide with limestone and the grain model*, *AIChE Journal* 22, pp. 490-498.

Hayashi, H., Taniuchi, J., Furuyashiki, N., Sugiyama, S., Hirano, S., Shigemoto, N., Nonaka, T., 1998, “Efficient recovery of carbon dioxide from flue gases of coal-fired power plants by cyclic fixed-bed operations over K₂CO₃-on-Carbon “, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 37, pp. 185-191.

Herzog, H.J. (2001), *What future for Carbon Capture and Sequestration?*, *Environmental Science & Technology*, 35, pp. 148-153A.

Hill, K. J.; Winter, E.R.S. (1956), *Thermal Dissociation Pressure of Calcium Carbonate*, *The Journal of Physical Chemistry* 60, p.1361 – 1362.

Hu Y, Guo Y, Sun J, Li H, Liu W. *Progress in MgO sorbents for cyclic CO₂ capture: a comprehensive review*. *J Mater Chem A* 2019;7:20103–20.

Ionashiro, M.; Giolito, I. (1980), *Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica*, *Cerâmica* 26, pp. 17-24.

Ionashiro, M.; Giolito, I. (1988), *A nomenclatura em análise térmica - Parte II*. *Cerâmica*, v. 34, pp. 163-24.

Ji, G.; Yang, H.; Memon, M. Z.; Gao, Y.; Qu, B.; Fu, W.; Olguin, G.; Zhao, M.; Li, A.; (2020), *Recent advances on kinetics of carbon dioxide capture using solid sorbents at elevated temperatures.*, *Applied Energy*, 267, 114874.

Khawam A, Flanagan DR. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. *J Phys Chem B* 2006;110:17315–28.

Khinast, J.; Krammer, G.F.; Brunner, C.; Staudinger, G. (1996), Decomposition of limestone: the influence of CO₂ and particle size on the reaction rate, *Chemical Engineering Science* 51-4, pp .623-634.

Khraisha, Y.H.; Dugwell, D.R. (1991), *Effect of Water Vapor on Calcination of Limestone and Raw Meal in Suspension Reactor*, *Chem. Eng. Res. Des.* 69, part A, pp.76-78.

Khraisha, Y.K.; Dugwell D.R. (1989), *Thermal Decomposition of Couldon Limestone in a Thermogravimetric Analyzer*, *Chemical Engineering Research and Design*, 67, p.48-51.

Kittel, J., Idem, R., Gelowitz, D., Tontiwachwuthikul, P., Parrain, G., Bonneau, A., 2009, “Corrosion in MEA units for CO₂ capture: pilot plant studies”, *Energy Procedia*, Vol.1, pp. 791–797.

Lee, S. C., Chae, H. J., Lee, S. J., Park, Y. H., Ryu, C. K., Yi, C. K., Kim, J. C., 2009, “Novel regenerable potassium-based dry sorbent for CO₂ capture at low temperature”, *Jornal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, Vo. 56, pp. 179-184.

Liu, H.; Katagiri, S.; Okazaki, K. (2001), *Drastic SO_x removal and influence of various factors in O₂/CO₂ pulverized coal combustion system*, Energy & Fuel 15, pp. 403-412.

Lowell, S.; Shields, J. E. (1991), *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman & Hall, 3th Ed., London.

Lyngfel, A.; Leckner, B.; Mattison, T. (2001), *A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion*, Chemical Engineering Science 56, pp. 3101-3113.

Mai, M. C.; Edgar, T. F. (1989), *Surface area evolution of calcium hydroxide during calcination and sintering*, AIChE J. 35-1, pp. 30-36.

Majchrzak-Kuceba, I.; Nowak, W. (2004), *Application of Model-Free Kinetics to the Study of Dehydration of Fly ash-based Zeolite*, Thermochimica Acta, 413, pp. 23-29.

Malavolta, E. (1981), *Manual de Química Agrícola - Adubos e Adubação*, 3.ed., São Paulo, Ed. Agronômica Ceres, 596p.

Marchetti C. "On geoengineering and the CO problem.", *Climate Change*. 1977;1:59–68.

mcIntosh, R.M.; Sharp, J.H.; Wilburn, F.W. (1990), The thermal decomposition of dolomite, *Thermochimica Acta*, 165, pp.281-296.

Milioli, C.C., 2006, "Simulação de escoamentos gás-sólido reativos em leitos fluidizados circulantes", Tese de Doutorado, EESC-USP, Brasil, 2006.

Milioli, C.C., 2006^a, "Two-fluid simulation in circulating fluidized beds", XVI Congresso brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2006, Santos – SP.

Milioli C.C. & Milioli, F.E., 2006b, "Reaching the statistical steady state regime in two-fluid simulation of risers, *Powder Technology*, Vol. 167, p. 26-32.

Milioli, C.C. & Milioli, F.E., 2009, "On the statistical steady state gas-solid flow in a riser as predicted through a two-fluid simulation", *Comp. & App. Math.*, Vol.28, pp. 259-275.

Milioli, C.C. & Milioli, F.E., 2010, "On the accuracy of two-fluid model predictions for a particular gas-solid riser flow", *App. Math. Modelling*, Vol. 34, pp. 684-696.

Milioli, C.C., Milioli, F.E., Holloway, W., Agrawal, K. & Sundaresan, S., 2013, "Filtered two-fluid models of fluidized gas-particle flows: New constitutive relations", *AIChE J.*, Vol. 59, pp. 3265-3275.

Milioli, C.C.; Milioli, F.E., 2011b, "On the sub-grid behavior of accelerated riser flows for a high Stokes number particulate", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50, pp. 13538-13544.

Milioli, F.E. & Milioli, C.C., 2011a, "Modelagem de dois fluidos do escoamento gás-sólido em reatores de leito fluidizado circulante In *Escoamento Multifásico*", ed. O.M.H. Rodriguez, Vol. 1, p. 1-51, ABCM, Rio de Janeiro.

Milioli, F.E., 2016a, “Relatório de Pesquisa CAPES BEX 7112/14-9”, Princeton University-USA, 127p.

Milioli, C.C., 2016b, “Research Report FAPESP BEPE 2014/11359-2”, Princeton University-USA, 96p.

Milioli, F. E., “Combustão e dessulfuração em reatores de leito fluidizado.”, Relatório Interno, EESC-USP, Julho, 2005.

Milioli, F. E., “Sulfatação de calcário.”, Relatório Interno, EESC-USP, Abril, 2008.

Miller, D. C., Syamlal, M., Mebane, D. S., Storlie, C., Bhattacharyya, D., Sahinidis, N. V., Agarwal, D., Tong, C., Zitney, S. E., Sarkar, A., Sun, X., Sundaresan, S., Ryan E., Engel, D., Dale, C., 2014, “Carbon capture simulation initiative: A case study in multiscale modeling and new challenges” *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* Vol. 5, pp. 3012-323.

Miller, D. C. (2015). Accelerating the identification, development and scale up of carbon capture technologies through advanced modeling. Tech Connect World Innovation Conference & Expo.

Miller, D. C., Litynski, J. T., Brickett, L. A., Morreale, B. D., 2015, “Toward transformational carbon capture systems”, *AIChE J.*, Vol. 62, No. 1, pp. 1-9.

Mothé, C.G. (2002). *Análise Térmica de Materiais*. São Paulo, iEditora, 300p.

Özel, A., Gu, Y., Milioli, C.C., Kolehmainen, J., Sundaresan, S., 2017. “Towards filtered drag force model for non-cohesive and cohesive particle-gas flows”, *Phys. of Fluids*, v. 29, p.103308.

Park, Y. C., Jo, S. J., Ryu, C. K., Yi, C. K., 2009, “Long-term operation of carbon dioxide capture system from a real coal-fired flue gas using dry regenerable potassium-based sorbents”, *Energy Procedia*, Vol. 1, pp. 1235-1239

Pettijohn, F.J. (1957), *Sedimentary Rocks*, Harper, NY.

RADL, S. & SUNDARESAN, S. 2014 A drag model for filtered Euler–Lagrange simulations of clustered gas–particle suspensions. *Chem. Engng Sci.* 117, 416–425.

Raganati F, Alfe M, Gargiulo V, Chirone R, Ammendola P. Kinetic study and breakthrough analysis of the hybrid physical/chemical CO₂ adsorption/desorption behavior of a magnetite-based sorbent. *Chem Eng J* 2019;372:526–35.

Rochelle, G. T., 2009, “Amine scrubbing for CO₂ capture”, *Perspective Science*, Vol. 325, pp. 1652-1654.

Ryu, C. K., Lee, J. B., Eom, T. H., Oh, J. M., Yi, C. K. , 2005, “Development of Na and K-based sorbents for CO₂ capture from flue gas”, Fourth Annual Conference On Carbon Capture and Sequestration DOE/NETL May 2-5, 2005.

Samtani, M.; Dollimore, D.; Alexander, K.S. (2002), *Comparison of Dolomite Decomposition Kinetics with Related Carbonates and the Effect of Procedural Variables on its Kinetic Parameters*, *Thermochimica Acta* 392–393, pp.135–145.

Satterfield, C.N.; Feakes, F. (1959), *Kinetics of the Thermal Decomposition of Calcium Carbonate*, AIChE Journal 5, pp.115.

Shimizu, T.; Hirama, T.; Hosoda, H.; Kitano, K.; Inagaki, M.; Tejima, K. (1999), *A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes*, Trans IChemE 77, part A, pp. 62-68.

Silcox, G.D.; Kramlich, J.C.; Pershing, D.W. (1989), *A mathematical model for the flash calcination of dispersed CaCO₃ and Ca(OH)₂ particles*, Industrial Engineering and Chemistry Research, 28, p.155-160.

Simons, G.A.; Garman, A.R.; Boni, A.A. (1987), *The kinetic rate of SO₂ sorption by CaO*. Am. Inst. Chem. Eng. J. 33, pp. 211-217.

Sun, P.; Grace, J.R.; Lim, C.J. (2007), *The effect of CaO sintering on cyclic CO₂ capture in energy systems*, Environmental and Energy Engineering 53, pp. 2432-2442.

Sundaram, S. & Collins, L. R., 1997, "Collision statistics in an isotropic particle-laden turbulent suspension. Part 1. Direct numerical simulations", J. Fluid Mech., Vol. 335, pp. 75-109.

Sundaresan, S., Özel, A. & Kolehmainen, J., 2018, "Toward constitutive models for momentum, species, and energy transport in gas-particle flows", Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. Vol. 9, 61-81.

Sundaresan, S., 2000, "Hydrodynamics of multiphase flow reactors: current status and challenges", *AIChE Journal*, Vol. 46, No. 6, pp. 1102-1105.

Soosaiprakasam, I. R., Veawab, A., 2008, "Corrosion and polarization behavior of carbon steel in MEA-based CO₂ capture process", *Int. J. Greenh. Gas Control* 2 (2008) 553-562.

Szekely, J. & Evans, J. W., 1971, *Chem. Engng. Sci.*, Vol. 26, pp. 1901.

Tan, M. -L. & Goldhirsch, I., 1997, "Intercluster interactions in rapid granular shear flows", *Physics of Fluids*, Vol. 9, No. 4, pp. 856-869.

Toftegaard, M.B.; Brix, J.; Jensen, P.A.; Glarborg, P.; Jensen, A.D. (2010), *Oxy-fuel combustion of solid fuel*, Prog. Energy Combust. Sci. 36, pp. 581-625

Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Perez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N. *ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. Thermochim Acta* 2011;520:1-19.

Vyazovkin, S.; Dollimore, D. (1996), *Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reaction in Solids*, Journal of Chemical Information and Computer Sciences 36, pp. 42-5.

Vyazovkin, S.; Wight, C.A. (1999), *Model-free and Model-Fitting Approaches to Kinetics Analysis of Isothermal and Isothermal and Non-Isothermal Data*, Thermochimica Acta 340, pp. 53-68.

Walker, P. L. Jr., Rusinko, F. Jr., Austin, L. J., 1959, *Adv. Catalysis*, Vol. 11, pp. 133.

- Wang, Y.; Lin, S.; Suzuki, Y. (2007), *Study of limestone calcination with CO₂ capture: decomposition behavior in a CO₂ atmosphere*, Energy & Fuel 21, pp. 3317-3321.
- Wang, S., Gu, Y., Yan, X., Ozarkar, S., Milioli, C.C., Milioli, F.E. e Sundaresan, S., 2015, “Validation of filtered two-fluid models for gas-particle flows against experimental data from circulating fluidized bed”, em preparação.
- Wang, L. -P., Wexler, A. S. & Zhou, Y., 2000, “Statistical mechanical description and modelling of turbulent collision of inertial particles”, J. Fluid Mech., Vo. 415, pp. 117-153.
- Wang, Q. & Squires, K. D., 1996, “Large eddy simulation of particle deposition in a vertical turbulent channel flow”, Int. J. Multiphase Flow, Vo. 22, pp. 667-683.
- Wang, Z., Bi, H. T., Lim, C. J., 2009, “CFD simulation of spouted beds using a pressure source term”, Ind. Eng. Chem. Research, Vol. 49, No. 11, pp 5053-5060.
- Wang, C., Xu, Z., Lai, C., Sun, X., 2018, “Beyond the standard two-film theory: computational fluid dynamics simulations for carbon dioxide capture in a wetted wall column, Chem. Eng. Sci., Vol. 184, pp. 103–110.
- Wang, C., Xu, Z., Lai, C., Whyatt, G., Marcy, P., Sun, X., 2017, “Hierarchical calibration and validation for modeling bench-scale solvent-based carbon capture. Part 1: Non-reactive physical mass transfer across the wetted wall column”, Greenh. Gases, Vol. 7, pp. 706–720.
- Wang, C., Xu, Z., Lai, K., Whyatt, G., Marcy, P., Sun, X., 2018, “Hierarchical calibration and validation framework of bench-scale computational fluid dynamics simulations for solvent-based carbon capture. Part 2: Chemical absorption across a wetted wall column”, Greenh. Gases, Vol. 8, pp. 150–160.
- Webb, P.A. and Orr, C. (1997), *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA, 301 p.
- Wendlandt, W. (1986), *Thermal Analysis*, New York, John Wiley, 814 p.
- Yagi, S., Kunii, D. J., 1953, “Soc. Chem. Ind. Japan, Vol. 56, pp. 131.
- Yi, C. K., Jo, S. J., Seo, Y., Lee, J. B., Ryu, C. K., 2007, “Continuous operation of the potassium-based dry sorbent CO₂ capture process with two fluidized-bed reactors”, Int. J. Greenhouse Control, Vol. 1, pp. 31-37.
- Zagorowsky GM, Prikhod'ko GP, Ogenko VM, Koval'chuk GK. Investigation of kinetics of solid-phase synthesis of lithium orthosilicate. J Therm Anal Calorim, 1999;55:699–705.
- Zhao M, Fan H, Yan F, Song Y, He X, Memon MZ, et al. Kinetic analysis for cyclic CO₂ capture using lithium orthosilicate sorbents derived from different silicon precursors. Dalton Trans 2018;47:9038–50.



Christian Costa Milioli

Endereço para acessar este CV: <http://lattes.cnpq.br/5653014770276825>

ID Lattes: **5653014770276825**

Última atualização do currículo em 30/09/2024

Graduação e Mestrado em Eng. Mecânica, UNESP. Doutorado e Pós-Doutorados, USP. Pesquisadora visitante no Department of Chemical and Biological Engineering, Princeton University-USA. Especialista em modelagem e simulação de escoamentos gás-partículas: modelagem e simulações sub-malha; modelagem e simulações de grandes escalas; implementação de forcing function para turbulência induzida; desenvolvimento e validação de modelos sub-malha. **(Texto informado pelo autor)**

Identificação

Nome

Christian Costa Milioli

Nome em citações bibliográficas

COSTA, C. L. C.;Milioli, Christian Costa;Milioli, Christian C.;Milioli, C.;Milioli, C. C.

Lattes iD

 <http://lattes.cnpq.br/5653014770276825>

País de Nacionalidade

Brasil

Endereço

Endereço Profissional

Universidade de São Paulo, EESC-Escola de Engenharia de São Carlos, Engenharia Mecânica.
Av. Trabalhador São-carlense, 400
Centro
13566590 - São Carlos, SP - Brasil
Telefone: (16) 33739390

Formação acadêmica/titulação

2002 - 2006

Doutorado em Doutorado em Engenharia Mecânica.
Universidade de São Paulo, USP, Brasil.
Título: Simulação de Escoamentos Gás-Sólido Reativos em Leitos Fluidizados Circulantes☼ ,
Ano de obtenção: 2006.
Orientador: ☺ Prof Dr. Fernando Eduardo milioli.
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.
Palavras-chave: modelo de sois fluidos; simulação de dois fluidos; leito fluidizado circulante; escoamento gás-sólido; dessulfuração.
Grande área: Engenharias
Grande Área: Engenharias / Área: Engenharia Química / Subárea: Reatores Químicos.
Setores de atividade: Pesquisa e desenvolvimento científico.

1999 - 2001

Mestrado em Engenharia Mecânica.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.
Título: Estimativa do rendimento hidraulico de turbinas a vapor Curtis utilizando um algoritmo computacional, Ano de Obtenção: 2001.
Orientador: Paulo Magalhães Filho.
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.
Palavras-chave: turbinas a vapor; simulação computacional.
Grande área: Engenharias
Setores de atividade: Pesquisa e desenvolvimento científico.

1995 - 1998

Graduação em Engenharia Mecânica.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Pós-doutorado

2023 - 2024

Pós-Doutorado.
Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.
Grande área: Engenharias

2020 - 2021

Pós-Doutorado.
Universidade de São Paulo, USP, Brasil.
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.
Grande área: Engenharias
Grande Área: Engenharias / Área: Engenharia Química / Subárea: Reatores Químicos.

2013 - 2017

Pós-Doutorado.
Universidade de São Paulo, USP, Brasil.
Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil.
Grande área: Engenharias
Grande Área: Engenharias / Área: Engenharia Química / Subárea: Reatores Químicos.

2015 - 2016

Pós-Doutorado.
Princeton University, PRINCETON, Estados

Unidos.
Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil.
Grande área: Engenharias
Grande Área: Engenharias / Área: Engenharia Química / Subárea: Reatores Químicos.

2011 - 2012

Pós-Doutorado.
Princeton University, PRINCETON, Estados Unidos.
Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil.
Grande área: Engenharias
Grande Área: Engenharias / Área: Engenharia Química / Subárea: Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química / Especialidade: Reatores Químicos.

2008 - 2011

Pós-Doutorado.
Universidade de São Paulo, USP, Brasil.
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.
Grande área: Engenharias
Grande Área: Engenharias / Área: Engenharia Química / Subárea: Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química / Especialidade: Reatores Químicos.

2006 - 2007

Pós-Doutorado.
Universidade de São Paulo, USP, Brasil.
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.
Grande área: Engenharias
Grande Área: Engenharias / Área: Engenharia Química / Subárea: Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química / Especialidade: Reatores Químicos.

Formação Complementar

2011 - 2011

Treinamento CFD MFIX - Modificação código fonte. (Carga horária: 252h).
National Energy Technology Laboratory (NETL), DOE, USA, NETL-DOE-USA, Estados Unidos.

Princeton University, PRINCETON, Estados Unidos.

Vínculo institucional

2015 - 2016

Vínculo: Visiting Researcher, Enquadramento Funcional: Pesquisadora, Carga horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva.

Vínculo institucional

2011 - 2012

Vínculo: Visiting Researcher, Enquadramento
Funcional: Pesquisadora, Carga horária: 40,
Regime: Dedicção exclusiva.

Escola de Engenharia de São Carlos, EESC, Brasil.

Vínculo institucional

2018 - 2020

Vínculo: Pesquisadora Colaboradora,
Enquadramento Funcional: Pesquisa, Carga
horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva.

Universidade de São Paulo, USP, Brasil.

Vínculo institucional

2006 - Atual

Vínculo: Pesquisador Associado, Enquadramento
Funcional: Pesquisador Associado, Carga horária:
40, Regime: Dedicção exclusiva.

Vínculo institucional

2002 - 2006

Vínculo: Doutorando, Enquadramento Funcional:
Aluno de Pós-Graduação-nível doutorado, Carga
horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva.

Atividades

5/2006 - Atual

Pesquisa e desenvolvimento, EESC-Escola de
Engenharia de São Carlos, Engenharia Mecânica.

Linhas de pesquisa
Modelagem e simulação de escoamentos gás-
sólido

Universidade de São Paulo, USP, Brasil.

Vínculo institucional

2008 - 2013

Vínculo: Bolsista recém-doutor, Enquadramento
Funcional: Orientadora credenciada Prog Pós-
Grad EESC, Regime: Dedicção exclusiva.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Vínculo institucional

1999 - 2001

Vínculo: aluna pós-graduação nível mest,
Enquadramento Funcional: mestrando, Carga
horária: 40

Vínculo institucional

1998 - 1998

Vínculo: estagiária, Enquadramento Funcional:
estagiária, Carga horária: 20

Atividades

8/1998 - 12/1998

Estágios , Faculdade de Engenharia de
Guaratinguetá, Departamento de Mecânica.

Estágio realizado
Dinâmica dos Sólidos.

Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

Vínculo institucional

2023 - 2024

Vínculo: Pesquisadora de Pós-Doutorado,
Enquadramento Funcional: Pesquisadora de Pós-
Doutorado

Linhas de pesquisa

1.

Modelagem e simulação de escoamentos gás-
sólido

Objetivo: Experimentação computacional sub-
malha de escoamentos gás-sólido em leitos
fluidizados circulantes são realizadas com
objetivo de melhor compreensão dos fenômenos
físicos envolvidos nestes escoamentos. Os
resultados obtidos são utilizados na tentativa de
obtenção de melhores correlações de fechamento
para a fase sólido. Os elevadíssimos custos de
plantas de demonstração e as grandes
dificuldades relacionadas à medição experimental
dos parâmetros relevantes transformam a
experimentação computacional numa ferramenta
importantíssima no estudo destes escoamentos
que aparecem em aplicações de larga escala nas
indústrias do petróleo, química e de geração de
energia..

Grande área: Engenharias

Grande Área: Engenharias / Área: Engenharia
Química / Subárea: Operações Industriais e

Equipamentos para Engenharia Química /
Especialidade: Reatores Químicos.
Setores de atividade: Pesquisa e desenvolvimento científico.
Palavras-chave: sub-grid simulation; riser; two fluid modeling; gas-solid flow.

Projetos de pesquisa

2023 - 2024

Captura de carbono: uma abordagem multiescala em modelagem de dois fluidos

Descrição: Propõe-se estudar a captura de carbono pela aplicação de sorbentes sólidos e, propõe-se realizar estes estudos em duas etapas distintas; a primeira etapa consistindo de simulações altamente resolvidas, utilizando modelos microscópicos fluidodinâmico e reativo, visando obtenção de correlações sub-malha para coeficientes efetivos de taxa de reação na captura de CO₂. Tais correlações sub-malha, obtidas nesta primeira etapa do trabalho, deverão ser aplicadas a simulações de grandes escalas de plantas reais descritas na literatura, numa segunda etapa. Os resultados de simulação serão comparados a resultados experimentais reais, o que permitirá testar a acuracidade das correlações sub-malha com possibilidade de ajuste das mesmas. O sucesso na obtenção de correlações sub-malha realistas, fisicamente embasadas, poderá significar contribuição significativa para o estado da arte representando desenvolvimento de ferramenta de simulação passível de ser aplicada no sentido de acelerar desenvolvimentos industriais na captura de carbono..

Situação: Concluído; Natureza: Pesquisa.

Integrantes: Christian Costa Milioli - Integrante / Christian L C Costa - Coordenador / Rodrigo Béttega - Integrante.

2020 - 2021

CNPQ/PDS 116142/2019-7-Efeitos da turbulência sub-malha do gás sobre a hidrodinâmica de meso-escala de escoamentos fluidizados gás-sólido diluídos

Descrição: Este projeto pretende contribuir para o desenvolvimento de reatores de leito fluidizado de escoamento gás-sólido. Entre estes destacam-se as aplicações de larga escala em craqueamento catalítico na indústria petroquímica, e em combustão/gaseificação na indústria de geração de energia, ambos responsáveis por extremo impacto sobre a economia mundial. O desenvolvimento de reatores de leito fluidizado é uma ciência empírica, baseada em sucessivas plantas de demonstração gradualmente escalonadas, envolvendo custos extremamente altos e tempos de implementação estendidos. Este cenário tem estimulado, tanto na indústria quanto na academia, a crescente expectativa de utilização de simulação computacional como ferramenta auxiliar ou mesmo alternativa aos onerosos desenvolvimentos empíricos. Alinhado a este contexto, o presente projeto tem como meta final contribuir para a habilitação de CFDs como ferramentas realistas de experimentação computacional para otimização, projeto e escalonamento de reatores de leito fluidizado de escala industrial. Em SEparticular,376busca-se contribuir para a formulação de modelagem

matemática aperfeiçoada através da proposição de modelos de fechamento sub-malha crescentemente acurados. A desafiadora natureza multi-escala dos escoamentos gás-sólido fluidizados tem impulsionado pesquisas sob diversificadas linhas de modelagem, todas praticadas na busca final por acuracidade. Uma aproximação largamente praticada é baseada em modelagem de dois fluidos, onde gás e particulados sólidos são ambos tratados como fases contínuas inter-penetrantes em equilíbrio termodinâmico. Esta é a linha de modelagem praticada neste projeto, seguindo uma abordagem onde formulações filtradas proveem descrições de grande-escala de grandes domínios reais, enquanto formulações microscópicas proveem descrições de meso-escala de domínios parciais. Resultados de simulações com formulações microscópicas são frequentemente usados para proposição de modelos sub-malha, que são então supridos como fechamento em formulações filtradas. É neste exato contexto que o presente projeto pretende contribuir, especialmente através da busca de modelos sub-malha crescentemente acurados. Em perspectiva está a acuracidade das simulações microscópicas. Em pesquisas anteriores estudou-se efeitos da turbulência sub-malha da fase gás sobre os resultados de simulação. Propõe-se agora a extensão destes estudos para condições mais rigorosas e abrangentes, considerando-se faixas significativas de números de Froude e de Stokes, e diferentes composições de variáveis independentes de correlação. Para tal propósito, simulações computacionais serão realizadas com o modelo microscópico de dois fluidos do código aberto MFIX (disponibilizado pelo NETL-DOE-USA), devidamente modificado pela inclusão de efeitos de turbulência sub-malha da fase gás. O impacto maior pretendido será sobre o estado-da-arte, na prática contribuindo para a viabilidade de: i. ferramentas de pesquisa de maior acuracidade para a comunidade científica; ii. ferramentas de trabalho mais realistas para projeto, otimização e escalonamento de plantas industriais, para engenheiros e pesquisadores da indústria..

Situação: Concluído; Natureza: Pesquisa.

Integrantes: Christian Costa Milioli - Integrante / Christian L C Costa - Coordenador / Seleguin, Paulo Jr. - Integrante.

2015 - 2016

FAPESP/BEPE 2014/11359-2-Two-fluid modeling of gas-solid flows: a sub-grid analysis through the forcing function method and application of dynamical adjustment on large scale simulations

Descrição: The present proposal of abroad research stage integrates the context of the current post-doctoral work, project FAPESP 2013/03745-7. Professor Sankaran Sundaresan is a collaborator to this project and the abroad stage is proposed to be developed at Princeton University under his supervision. The project FAPESP 2013/03745-7 was implemented in July 2013 and its major goals are the development of new sub-grid correlations for gas-solid flows applying the procedure of forcing function and the implementation of dynamical adjustment in large scale simulations. Until now, it was accomplished an extensive review of the pertinent literature and the implementation of preliminary tests of the forcing procedure applied to highly resolved simulations of gas-solid flows. The results of the performed tests applying two different mathematical shapes of the forcing function procedure proved promising allowing the values of the scalar shear rates of both the phases to be changed, as intended, without

introducing any patterning or changing the flow topology. Verified the successful implementation of forcing on gas-solid flows, the current stage of the work turns towards the systematic verification of the flow response to the disturbances imposed by forcing in different ranges of frequency. This procedure, usual in sub-grid studies of monophasic turbulence, will allow to investigate the issue of the lack of scale separation in gas-solid flows, besides introducing in the simulations different values of scalar shear rate to verify the response of filtered viscous parameters of both phases. The stage of testing will continue over the next months in order to rigorously establish the way through which the forcing disturbances must be imposed over the simulations, thereby establishing a methodology. In Princeton it is intended to accomplish an extended stage of computational experimentation applying forcing followed by result analysis looking for the enhancement of the viscous models proposed by Milioli et al., 2013. The other topic, also a subject of the current post-doctoral project, is the dynamical adjustment, to be applied in large scale simulations. At this moment, the dynamic adjustment issue is in process of literature review and establishment of preliminary implementation tests, which should be extended over the next months. It is expected to continue these developments through the staying in Princeton..
Situação: Concluído; Natureza: Pesquisa.

Integrantes: Christian Costa Milioli - Integrante / Christian L C Costa - Coordenador / Sundaresan, Sankaran - Integrante.

2013 - 2017

FAPESP 2013/03745-7-Fechamentos sub-malha para modelagem de escoamentos gás-sólido

Descrição: Reatores de escoamento gás-sólido são onipresentes nas indústrias química e de energia, e seu projeto e otimização tradicionais demandam investimentos de centenas de milhões de dólares em plantas de demonstração. A minimização ou até mesmo eliminação destes dispêndios pela substituição parcial ou total destas plantas por experimentação computacional constitui-se em uma das grandes metas de engenharia do presente. Grandes laboratórios de pesquisa do Departamento de Energia do governo dos USA, grandes indústrias e grandes universidades Norte-Americanas estão unidos para este fim. Em perspectiva está a necessidade de desenvolvimento de modelos matemáticos realistas. Este Projeto posiciona-se neste contexto, e representa a continuidade de um esforço de pesquisa em colaboração com a Universidade de Princeton e com laboratórios de pesquisa Norte-Americanos. Contatos iniciais com pesquisadores do NETL1 e do ORNL2 (Brasil, 2008, 2009 e 2010) conduziram a uma etapa de treinamento (NETL, 2011) seguida de uma etapa de pesquisa na Universidade de Princeton (2011-2012). Observe-se que a pesquisadora já vinha trabalhando na linha de pesquisa em questão ao longo do seu doutorado e de sucessivos projetos de pós-doutorado. Avalia-se que as pesquisas realizadas em Princeton representaram forte impulso na qualificação da pesquisadora, além de significativa contribuição para o estado da arte pertinente. No caminho percorrido, inestimáveis colaborações foram realizadas com grandes pesquisadores dos USA: Prof. Sankaran Sundaresan (Universidade de Princeton), Sofiane Benyahia e Thomas O'Brien (NETL), Sreekanth Pannala (ORNL), Avik Sarkar (PNNL3), Shailesh Ozarkar (Ansys Inc.), e William Holloway (Exxon Mobil). Todos estes pesquisadores são colaboradores, formais ou informais, deste Projeto..

Situação: Concluído; Natureza: Pesquisa.

Integrantes: Christian Costa Milioli - Integrante /
Christian L C Costa - Coordenador / Seleghin,
Paulo Jr. - Integrante.

2011 - 2012

FAPESP/BPE 2011/11278-4- Efeito da turbulência da fase gás sobre a hidrodinâmica da fase sólida em modelagem Euler-Euler sub-malha de escoamentos gás-sólido rápidos

Descrição: Os escoamentos gás-sólido rápidos dos reatores de leito fluidizado circulante são multifásicos, altamente heterogêneos, turbulentos, reativos e multi-escalas. Todas as escalas do escoamento interagem intensamente entre si, afetando imensamente todos os processos de transporte de massa e energia, e taxas de reação química. Estas características impõem modelos matemáticos refinados, fortemente baseados em mecânica dos fluidos computacional. Contudo, as capacidades de processamento computacional, atuais e em futuro previsível, estão aquém de permitir a solução de todas as escalas dos escoamentos. Então, realizam-se simulações de grandes escalas (SGE) em malhas numéricas grosseiras, as quais requerem modelos sub-malha para recuperar informações filtradas. Um procedimento comum para obtenção de modelos sub-malha consiste em realizar simulações sub-malha (SSM) aplicando formulações Euler-Euler (de dois fluidos) em domínios reduzidos sob condições de contorno periódicas. Esta linha de pesquisa vem sendo praticada na Universidade de Princeton desde os anos 90, sob o comando do Professor Sankaran Sundaresan. Em escoamentos gás-sólido as simulações SSM são ditas altamente resolvidas, pois aplica-se malhas numéricas refinadas o suficiente para capturar todas as escalas de tamanho de clusters que se desenvolvem. Isso, contudo, não ocorre para a fase gás, cujas escalas turbulentas inferiores são filtradas por descenderem ordens de magnitude abaixo das resoluções de malha computacionalmente viáveis. A literatura mostra que a turbulência do gás pode, de fato, afetar a hidrodinâmica efetiva do movimento de particulados em escoamentos gás-sólido. A extensão em que isto ocorre é, contudo, questão que permanece em aberto. Nas simulações Euler-Euler sub-malha a turbulência do gás é usualmente desprezada. Neste projeto busca-se introduzir tal efeito através de modelagem adicional para a energia cinética turbulenta da fase gás. Pretende-se considerar uma equação conservativa de transporte adicional e fechamentos para a energia cinética turbulenta do gás; pretende-se implementá-los no código numérico Euler-Euler do software aberto MFIX; e pretende-se realizar experimentação computacional para estudo dos efeitos da turbulência do gás sobre o arrasto e sobre o comportamento hidrodinâmico efetivo da fase sólida..

Situação: Concluído; Natureza: Pesquisa.

Integrantes: Christian Costa Milioli - Integrante /
Christian L C Costa - Coordenador / Sankaran
Sundaresan - Integrante.

Financiador(es): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - Bolsa.

2008 - 2010

CAPES/PNPD 0043087- Simulação Numérica da Gaseificação de Carvão em Leito Fluidizado via CFD

Descrição: Reatores de leito fluidizado circulante são largamente utilizados nas indústrias de energia e do petróleo. Nestas áreas, os usuais projeto e escalonamento através de plantas de demonstração exigem investimentos de centenas de milhões de dólares, justificando o continuado esforço da comunidade de pesquisa internacional na busca de modelos de simulação realistas. As taxas de reação nos reatores de leito fluidizado são imensamente afetadas pelos complexos padrões de escoamento gás-sólido que se desenvolvem. Os modelos de dois fluidos representam a alternativa mais prática para sua simulação. Neste projeto pretende-se contribuir com o desenvolvimento de uma ferramenta computacional baseada em modelagem de dois fluidos, que viabilize a busca de melhor compreensão e descrição de processos reativos em gaseificadores de carvão de leito fluidizado. A longo prazo espera-se contribuir para que CFDs sejam habilitados como ferramentas efetivas de apoio ao projeto..

Situação: Concluído; Natureza: Pesquisa.

Integrantes: Christian Costa Milioli - Coordenador / Josmar Davilson Pagliuso - Integrante.

Financiador(es): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Bolsa.

2006 - 2007

CNPq/PDJ 154153/2006-0- Modelagem e simulação numérica de escoamentos gás-sólido em leitos fluidizados circulantes

Descrição: Reatores de leito fluidizado circulante são intensamente utilizados em aplicações de larga escala como craqueamento catalítico de petróleo e combustão de carvão. Seu projeto é fortemente baseado no desenvolvimento de plantas de demonstração, a custos elevadíssimos. Uma grande dificuldade a superar refere-se à descrição hidrodinâmica destes reatores, que determina taxas de reação. Nesse contexto, modelagem e simulação computacional tornam-se ferramentas de grande relevância. Os modelos de dois fluidos representam a alternativa mais prática para simulação dos complexos padrões de escoamento que se desenvolvem nos reatores de leito fluidizado. Contudo, há grandes dificuldades a superar, tanto na formulação de modelos quanto na sua solução numérica. Neste projeto propõe-se investigar dois aspectos de grande relevância, um de modelagem, outro numérico. Serão investigados a reologia dos escoamentos gás-sólido, e o desenvolvimento de difusão numérica no procedimento de solução. As simulações serão realizadas através do software CFX5.7..

Situação: Concluído; Natureza: Pesquisa.

Integrantes: Christian Costa Milioli - Integrante / Christian L C Costa - Coordenador / Milioli, Fernando E. - Integrante.

Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Bolsa.

Áreas de atuação

1.

Grande área: Engenharias / Área: Engenharia Mecânica / Subárea: Fenômenos de Transporte/Especialidade: Mecânica dos Fluidos.

Idiomas

Inglês

Compreende Bem, Fala Bem, Lê Bem, Escreve Bem.

Espanhol

Compreende Bem, Fala Bem, Lê Bem, Escreve Bem.

Produções

Produção bibliográfica

Citações

Web of Science

Total de trabalhos:14

Total de citações:434

Milioli, CC Data: 19/09/2024

SCOPUS

Total de trabalhos:14

Total de citações:474

Milioli, CC Data: 19/09/2024

Artigos completos publicados em periódicos

Ordenar por

Ordem Cronológica



1.

COSTA, C. L. C.; Milioli, Christian C. ; Milioli, Fernando E. . Effect of particle Froude number on sub-grid effective drag, filtered and residual stresses in fluidized gas-particle flows. *Particuology* **JCR**, v. 95, p. 36-48, 2024.

2.

COSTA, C. L. C.; Milioli, Christian C. ; Milioli, Fernando E. . A scale sensitive filtered sub-grid drag model for fluidized gas-particle flows. *CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE* **JCR**, v. 267, p. 118266, 2023.
Citações: **WEB OF SCIENCE**™ 4 | **SCOPUS** 5

3.

NIAKI, SEYED R. A. ; MOUALLEM, JOSEPH ; CHAVEZ'CUSSY, NORMAN ; **Milioli, Christian C. ; COSTA, C. L. C.** ; Milioli, Fernando E. . On the effects of the flow macro-scale over sub-grid modelling in dense gas-solid fluidized flows. CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING **JCR**, v. 1, p. 1, 2022. **Citações:** [WEB OF SCIENCE](#) 4 | [SCOPUS](#) 4

4.

NIAKI, SEYED R.A. ; MOUALLEM, JOSEPH ; CHAVEZ'CUSSY, NORMAN ; **Milioli, Christian C. ; COSTA, C. L. C.** ; Milioli, Fernando E. . Improving the accuracy of two-fluid sub-grid modeling of dense gas-solid fluidized flows. CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE **JCR**, v. 229, p. 116021, 2021. **Citações:** [WEB OF SCIENCE](#) 9 | [SCOPUS](#) 10

5.

MOUALLEM, JOSEPH ; NIAKI, SEYED R. A. ; CHAVEZ'CUSSY, NORMAN ; **Milioli, Christian C. ; COSTA, C. L. C.** ; Milioli, Fernando E. . Some accuracy related aspects in two-fluid hydrodynamic sub-grid modeling of gas-solid riser flows. AIChE Journal **JCR**, v. 66, p. 16763, 2020. **Citações:** [WEB OF SCIENCE](#) 13 | [SCOPUS](#) 13

6.

MOUALLEM, JOSEPH ; NIAKI, SEYED R.A. ; CHAVEZ'CUSSY, NORMAN ; **Milioli, Christian C. ; COSTA, C. L. C.** ; Milioli, Fernando E. . Macro-scale effects over filtered and residual stresses in gas-solid riser flows. CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE **JCR**, v. 195, p. 553-564, 2019. **Citações:** [WEB OF SCIENCE](#) 16 | [SCOPUS](#) 15

7.

MOUALLEM, JOSEPH ; CHAVEZ'CUSSY, NORMAN ; NIAKI, SEYED R.A. ; **Milioli, Christian C. ; COSTA, C. L. C.** ; Milioli, Fernando E. . On the effects of the flow macro-scale over meso-scale filtered parameters in gas-solid riser flows. CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE **JCR**, v. 182, p. 200-211, 2018. **Citações:** [WEB OF SCIENCE](#) 22 | [SCOPUS](#) 21

8.

★ A. Ozel ; Y. Gu ; J Kolehmainen ; S Sundaresan ; Costa, C. L. C. ; **Milioli, Christian Costa ; COSTA, C. L. C.** . Towards filtered drag force model for non-cohesive and cohesive particle-gas flows. PHYSICS OF FLUIDS **JCR**, v. 29, p. 103308, 2017. **Citações:** [WEB OF SCIENCE](#) 70 | [SCOPUS](#) 71

9.

Ozarkar, S. S. ; Yan, X. ; Wang, S. ; **Milioli, C. ; COSTA, C. L. C.** ; Milioli, Fernando E. ; SUNDARESAN, S. . Validation of filtered two-fluid models for gas-particle flows against experimental data from bubbling fluidized bed. POWDER TECHNOLOGY **JCR**, v. 284, p. 159-169, 2015. **Citações:** [WEB OF SCIENCE](#) 41 | [SCOPUS](#) 39

10.

★ MILIOLI, C. C. ; MILIOLI, F. E. ; HOLLOWAY, W. ; AGRAWAL, K. ; SUNDARESAN, S. ; **Milioli, C. ; COSTA, C. L. C.** . Filtered two-fluid models of fluidized gas-particle flows: New constitutive relations. AIChE

11.

★ AGRAWAL, K. ; HOLLOWAY, W. ; **Milioli, C. C.** ; **COSTA, C. L. C.** ; **MILIOLI, Fernando Eduardo** ; SUNDARESAN, S. . Filtered models for scalar transport in gas-particle flows. **CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE** **JCR**, v. 95, p. 291-300, 2013. **Citações:** **WEB OF SCIENCE** 63 | **SCOPUS** 64

12.

★ **COSTA, C. L. C.**; **Milioli, Christian C.** ; Milioli, Fernando E. . On the Subgrid Behavior of Accelerated Riser Flows for a High Stokes Number Particulate. **INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH** **JCR**, v. 50, p. 13538-13544, 2011. **Citações:** **WEB OF SCIENCE** 9 | **SCOPUS** 9

13.

COSTA, C. L. C.; **Milioli, Christian Costa** ; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . On the accuracy of two-fluid model predictions for a particular gas/solid riser flow. **APPLIED MATHEMATICAL MODELLING** **JCR**, v. 34, p. 684-696, 2010. **Citações:** **WEB OF SCIENCE** 12 | **SCOPUS** 11

14.

COSTA, C. L. C.; **Milioli, Christian Costa** ; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . On the statistical steady state gas-solid flow in a riser as predicted through a two-fluid simulation. **JOURNAL OF COMPUTATIONAL AND APPLIED MATHEMATICS** **JCR**, v. 28, p. 259-275, 2009. **Citações:** **SCOPUS** 2

15.

COSTA, C. L. C.; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . Reaching the statistical steady state regime in two-fluid simulation of risers. **POWDER TECHNOLOGY** **JCR**, (aceito para publicação), v. 167, p. 26-32, 2006. **Citações:** **WEB OF SCIENCE** 7 | **SCOPUS** 9

Capítulos de livros publicados

1.

MILIOLI, Fernando Eduardo ; **Milioli, Christian Costa** ; **COSTA, C. L. C.** . Modelagem de dois fluidos do escoamento gás-sólido em reatores de leito fluidizado circulante. In: Prof. Dr. Oscar Maurício Hernandes Rodrigues. (Org.). Escoamento Multifásico. 1ed.Rio de Janeiro: Editora da ABCM, 2011, v. 1, p. 701-751.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1.

COSTA, C. L. C.; **Milioli, C. C.** ; Milioli, Fernando E. . Effects of particle Froude number on the sub-grid behavior of fluidized gas-particle flows. In: 2023 NETL Virtual Workshop on Multiphase Flow Science, 2023,

2.

COSTA, C. L. C.; Milioli, C. C. ; Milioli, Fernando E. . Scale sensitive sub-grid models for effective drag, filtered and residual stresses in fluidized gas-particle flows. In: 2023 NETL Virtual Workshop on Multiphase Flow Science, 2023, Morgantown, WV, USA. Proceedings of the 2023 NETL Virtual Workshop on Multiphase Flow Science, 2023.

3.

COSTA, C. L. C.; Milioli, C. C. ; Milioli, Fernando E. . On the effect of particle Froude number in sub-grid modeling of gas-solid fluidized flows. In: 2021 NETL Workshop on Multiphase Flow Science, 2021, Morgantown, WV, USA. Proceedings of the 2021 NETL Workshop on Multiphase Flow Science, 2021.

4.

Mouallem, J. ; NIAKI, SEYED R.A. ; **Milioli, C. C.** ; **COSTA, C. L. C.** ; MILIOLI, F. E. . Inter-particle frictional effects over the filtered drag coefficient in dense gas-solid fluidized flows. In: 10th international conference on multiphase flow ICMF, 2019, rio de janeiro. proceedings of 10th international conference on multiphase flow ICMF, 2019.

5.

Mouallem, J. ; NIAKI, SEYED R.A. ; **Milioli, C. C.** ; **COSTA, C. L. C.** ; MILIOLI, F. E. . Sub-grid gas turbulence effects over the filtered drag coefficient in gas-solid rapid flows. In: 10th international conference on multiphase flow icmf 2019, 2019, rio de janeiro. proceedings of 10th international conference on multiphase flow icmf 2019, 2019.

6.

Mouallem, J. ; NIAKI, SEYED R.A. ; **Milioli, C. C.** ; **COSTA, C. L. C.** ; MILIOLI, F. E. . Some accuracy related issues in two-fluid hydrodynamic sub-grid modeling of gas-solid riser flows. In: 2019 NETL Workshop on Multiphase Flow Science, 2019, Morgantown, WV, USA. proceedings of 2019 NETL Workshop on Multiphase Flow Science, 2019.

7.

COSTA, C. L. C.; Milioli, C. C. ; Mouallem, J. ; NIAKI, SEYED R.A. ; MILIOLI, F. E. . Effects of sub-grid gas turbulence over the meso-scale hydrodynamics of fluidized gas-solid flows. In: 2018 NETL Workshop on Multiphase Flow Science, 2018, Houston, TX, USA. Proceedings of 2018 NETL Workshop on Multiphase Flow Science, 2018.

8.

Niaki, S.R.A. ; Mouallem, J. ; **Milioli, C. C.** ; **COSTA, C. L. C.** ; Milioli, Fernando E. . Effect of the macro-scale topology over the effective drag coefficient in dense gas-solid fluidized flows. In: 17th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering ENCIT 2018, 2018, Aguas de Lindoia, SP. Proceedings of the 17th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, 2018.

9.

Mouallem, J. ; Niaki, S.R.A. ; **Milioli, C. ; COSTA, C. L. C. ;** Milioli, Fernando E. . Effect of the flow macro-scale on the effective stresses in dense gas-solid fluidized flows. In: 17th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering ENCIT, 2018, Aguas de Lindoia, SP. Proceedings of the 17th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, 2018.

10.

★ **COSTA, C. L. C. ; Milioli, C. C. ;** Mouallem, J. ; Chavez-Cussy, N. ; Niaki, S.R.A. ; Milioli, Fernando E. . Macro-scale effects over meso-scale filtered parameters in gas-solid riser flows. In: 2017 NETL Workshop Multiphase Flow Science, 2017, Morgantown, WV, USA. anais do 2017 Workshop Multiphase Flow Science, 2017.

11.

Niaki, S.R.A. ; Mouallem, J. ; Chavez-Cussy, N. ; Netzlaff, G J S ; **Milioli, C. C. ; COSTA, C. L. C. ;** Milioli, Fernando E. . Effect of the flow macro-scale on the effective drag coefficient in gas-solid riser flows. In: Cobem 2017, 2017, Curitiba. anais do cobem 2017, 2017.

12.

Mouallem, J. ; Niaki, S.R.A. ; Chavez-Cussy, N. ; Netzlaff, G J S ; **Milioli, C. C. ; COSTA, C. L. C. ;** Milioli, Fernando E. . Effect of the flow macro-scale on the effective stresses in gas-solid riser flows. In: Cobem 2017, 2017, Curitiba. anais do cobem 2017, 2017.

13.

SUNDARESAN, S. ; RADL, S. ; **Milioli, C. C. ; COSTA, C. L. C. ;** **MILIOLI, Fernando Eduardo** . Coarse-grained models for momentum, energy and species transport in gas-sparticle flows. In: Fluidization XIV - from fundamentals to products, 2013, Noordwijkerhout. Proceedings of the Fluidization XIV - from fundamentals to products, 2013.

14.

COSTA, C. L. C. ; Milioli, C. C. ; **MILIOLI, Fernando Eduardo ;** HOLLOWAY, W. ; SUNDARESAN, S. . New correlations for filtered fluid-particle drag coefficient, solid pressure and viscosity. In: NETL 2012 Conference on Multiphase Flow Science, 2012, Morgantown-WV. Proceedings of the NETL 2012 Conference on Multiphase Flow Science, 2012.

15.

COSTA, C. L. C. ; Milioli, C. C. ; **MILIOLI, Fernando Eduardo ;** HOLLOWAY, W. ; AGRAWAL, K. ; SUNDARESAN, S. . Constitutive model for the fluid-particle drag coefficient in filtered two-fluid models for gas-particle flows. In: AIChE 2012 Annual Meeting, 2012, Pittsburgh-PA. Proceedings of the AIChE 2012 Annual Meeting, 2012.

16.

17.

RADL, S. ; **Milioli, C. C.** ; **COSTA, C. L. C.** ; **MILIOLI, Fernando Eduardo** ; SUNDARESAN, S. . Important length scales in dense gas-particle flows. In: AIChE 2012 Annual Meeting, 2012, Pittsburgh-PA. Proceedings of the AIChE 2012 Annual Meeting, 2012.

18.

COSTA, C. L. C.; **Milioli, Christian Costa** ; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . Effects of gas velocity and solid hold-up on the sub-grid behavior of riser flows. In: CFB10-International Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidized Bed Technology, 2011, Sunriver-Oregon. CFB10, 2011.

19.

COSTA, C. L. C.; **Milioli, Christian Costa** ; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . The sub-grid hydrodynamic behavior of accelerating gas-solid flows. In: ICMF-2010- 7th International Conference on Multiphase Flow, 2010, Tampa-Fl. ICMF-2010- 7th International Conference on Multiphase Flow, 2010.

20.

COSTA, C. L. C.; **Milioli, Christian Costa** ; ROTAVA, Eloi ; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . Sub-grid simulation with two-fluid modeling of accelerating gas-solid flow in risers of circulating fluidized beds. In: ISTP-21 21th International Symposium on Transport Phenomena, 2010, Kaohsiung City. ISTP-21 21th International Symposium on Transport Phenomena, 2010.

21.

COSTA, C. L. C.; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . On the sub-grid scale two-fluid simulation of riser flows. In: ISTP20- 20th International Symposium on Transport Phenomena, 2009, Victoria BC Canadá. Proceedings of the 20th International Symposium on Transport Phenomena, 2009.

22.

COSTA, C. L. C.; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . The average meso-scale behavior of a gas-solid riser flow. In: 12^o Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences, 2008, Belo Horizonte. Proceedings of ENCIT 2008, 2008.

23.

COSTA, C. L. C.; ROTAVA, Eloi ; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . On the sub-grid two-fluid simulation of gas-solid riser flows. In: International Congress of Mechanical Engineering - COBEM, 2007, Brasília. 19th International Congress of Mechanical Engineering - COBEM. Rio de Janeiro: ABCM, 2007.

24.

COSTA, C. L. C.; ROTAVA, Eloi ; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . A sub-grid two-fluid simulation of a typical gas-solid riser flow. In: International Congress of Mechanical Engineering - COBEM, 2007, Brasília. 19th International Congress of Mechanical Engineering - COBEM. Rio de Janeiro: ABCM, 2007.

25.

BURQUE, Vanessa Ricci ; **COSTA, C. L. C.** ; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . Caracterização do escoamento pseudo-estacionário em risers. In: Congresso Nacional de Matemática Aplicada - CNMAC, 2007, Florianópolis. XXX Congresso Nacional de Matemática Aplicada - CNMAC. São Carlos: SBMAC, 2007.

26.

COSTA, C. L. C.; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . Statistical steady state behavior in two-fluid simulation of risers. In: XXVII Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering, 2006, Belém do Pará. XXVII Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering-CILAMCE, 2006.

27.

COSTA, C. L. C.; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . Two-fluid simulation of reactive gas-solid flows in risers of circulating fluidized beds. In: 2º Encontro Latino Americano de CFD aplicado à indústria de Petróleo (CFD OIL 2006), 2006, Rio de Janeiro. 2º Encontro Latino Americano de CFD aplicado à indústria de Petróleo (CFD OIL 2006).

28.

COSTA, C. L. C.; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . Two-fluid simulation of the gas-solid flow in the riser of a circulating fluidized bed. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas-ENCIT, 2006. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas-ENCIT, 2006.

29.

COSTA, C. L. C.; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . Two-fluid simulation of desulfurization in a circulating fluidized bed. In: XVI Congresso brasileiro de engenharia química-COBEQ, 2006. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ, 2006.

30.

COSTA, C. L. C.; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . Steady state simulation of desulfurization in circulating fluidized beds. In: COBEM, 2005, Ouro Preto - M. G. Proceedings of the COBEM 2005-18th International Congress of Mechanical Engineering, 2005.

31.

COSTA, C. L. C.; **MILIOLI, Fernando Eduardo** . Steady state approach to the transient regime leading to statistical steady state flow in risers. In: 2005 Ansys Latin American UsersConference, 2005, São Paulo. 2005 Ansys Latin American UsersConference, 2005.

32.

COSTA, C. L. C.; MILIOLI, Fernando Eduardo . Steady state simulation of hydrodynamics in circulating fluidized beds. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 2005, Ouro Preto. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica-Cobem 2005, 2005.

33.

COSTA, C. L. C.; MAGALHÃES FILHO, Paulo . Uma discussão do procedimento numérico para determinação do rendimento hidráulico de uma turbina a vapor tipo Curtis. In: workshop de pós-graduação FEG-UNESP 2000, 2000, Guaratinguetá. workshop de pós-graduação FEG-UNESP 2000, 2000. v. I. p. 117-120.

Resumos publicados em anais de congressos

1.

Mouallem, J. ; Niaki, S.R.A. ; **Milioli, C. C. ; COSTA, C. L. C. ;** MILIOLI, F. E. . Some accuracy related aspects in two-fluid hydrodynamic sub-grid modeling of gas-solid riser flows. In: XII ICCHMT - International conference on computational heat, mass and momentum transfer, 2019, Rome, Italy. proceedings of XII ICCHMT - International conference on computational heat, mass and momentum transfer, 2019.

Apresentações de Trabalho

1.

COSTA, C. L. C.; **Milioli, C. C. ;** Milioli, Fernando E. . On the effect of particle Froude number in sub-grid modeling of gas-solid fluidized flows. 2021. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

2.

COSTA, C. L. C.; **Milioli, C. C. ;** MILIOLI, Fernando Eduardo ; HOLLOWAY, W. ; SUNDARESAN, S. . New correlations for filtered fluid-particle drag coefficient, solid pressure and viscosity. 2012. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

3.

COSTA, C. L. C.; **Milioli, C. C. ;** MILIOLI, Fernando Eduardo . Effects of gas velocity and solid hold-up on the sub-grid behavior of riser flows. 2011. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

4.

COSTA, C. L. C.; **Milioli, Christian Costa ;** MILIOLI, Fernando Eduardo . The sub-grid hydrodynamic behavior of accelerating gas-solid flows. 2010. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

5.

COSTA, C. L. C.; Milioli, Christian Costa ; MILIOLI, Fernando Eduardo . Hidrodinâmica sub-malha de escoamentos gás-sólido acelerados. 2010. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).

6.

COSTA, C. L. C.; Milioli, Christian Costa ; MILIOLI, Fernando Eduardo . On the sub-grid scale two-fluid simulation of riser flows. 2009. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

7.

COSTA, C. L. C.; MILIOLI, Fernando Eduardo . Two-fluid simulation of the gas-solid flow in the riser of a circulating fluidized bed. 2006. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

8.

COSTA, C. L. C.; MILIOLI, Fernando Eduardo . Two-fluid simulation of desulfurization in a circulating fluidized bed. 2006. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

9.

COSTA, C. L. C.; MILIOLI, Fernando Eduardo . Two-fluid simulation of reactive gas-solid flows in risers of circulating fluidized beds. 2006. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

10.

COSTA, C. L. C.; MILIOLI, Fernando Eduardo . Steady state approach to the ransient regime leading to statistic steady state flow in risers. 2005. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

11.

COSTA, C. L. C.; MILIOLI, Fernando Eduardo . Steady state simulation of desulfurization in circulating fluidized beds. 2005. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

12.

COSTA, C. L. C.; MAGALHÃES FILHO, Paulo . Uma discussão do procedimento numérico para determinação do rendimento hidráulico de uma turbina a vapor tipo Curtis. 2000. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Produção técnica

Demais tipos de produção técnica

1.

COSTA, C. L. C.; Milioli, C. C. ; Captura de carbono: uma abordagem multiescala em modelagem de dois fluidos. 2024. (Relatório de pesquisa).

2.

COSTA, C. L. C.; Milioli, C. C. ; CNPQ/PDS 116142/2019-7-Efeitos da turbulência sub-malha do gás sobre a hidrodinâmica de meso-escala de escoamentos fluidizados gás-sólido diluídos. 2021. (Relatório de pesquisa).

3.

COSTA, C. L. C.; Milioli, C. C. ; FAPESP 2013/03745-7-Fechamentos sub-malha para modelagem de escoamentos gás-sólido. 2017. (Relatório de pesquisa).

4.

COSTA, C. L. C.; Milioli, C. ; FAPESP/BEPE 2014/11359-2-Two-fluid modeling of gas-solid flows: a sub-grid analysis through the forcing function method and application of dynamical adjustment on large scale simulations. 2016. (Relatório de pesquisa).

5.

COSTA, C. L. C.; Milioli, C. C. ; FAPESP/BPE 2011/11278-4- Efeito da turbulência da fase gás sobre a hidrodinâmica da fase sólida em modelagem Euler-Euler sub-malha de escoamentos gás-sólido rápidos. 2013. (Relatório de pesquisa).

6.

COSTA, C. L. C.; Milioli, C. ; MILIOLI, Fernando Eduardo ; SUNDARESAN, S. . Milioli sub-grid models implementados no CFD Mfix. 2013. (Desenvolvimento do software CFD MFIX do departamento de Energia dos Estados Unidos).

7.

COSTA, C. L. C.; Milioli, C. ; CAPES/PNPD 0043087- Simulação Numérica da Gaseificação de Carvão em Leito Fluidizado via CFD. 2010. (Relatório de pesquisa).

8.

COSTA, C. L. C.; Milioli, C. ; CNPq/PDJ 154153/2006-0- Modelagem e simulação numérica de escoamentos gás-sólido em leitos fluidizados circulantes. 2007. (Relatório de pesquisa).

Bancas

1.

COSTA, C. L. C.; PAGLIUSO, Josmar Davilson; **Milioli, Christian C.**. Participação em banca de Eloi Rotava. Simulações Sub-Malha com Modelo de Dois Fluidos do Escoamento Gás-Sólido em Risers de Leitos Fluidizados Circulantes. 2008. Dissertação (Mestrado em Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP.

Teses de doutorado

1.

COSTA, C. L. C.; PAGLIUSO, Josmar Davilson; Seleghein, Paulo Jr.; Ferreira, Valdemir G.; Mandiavacchi, Norberto. Participação em banca de Fernando Luis Pio dos Santos. Simulação Numérica Euleriana de Escoamento Gás-Sólido em Riser com Dimensões Reduzidas Utilizando Malhas Refinadas.. 2008. Tese (Doutorado em Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP.

Eventos

Participação em eventos, congressos, exposições e feiras

1.

NETL 2021 Workshop on Multiphase Flow Science. On the effect of particle Froude number in sub-grid modeling of gas-solid fluidized flows. 2021. (Congresso).

2.

AIChE 2017 Annual Meeting. Macro-scale effects over meso-scale filtered parameters in gas-solid riser flows. 2017. (Congresso).

3.

AIChE 2012 Annual Meeting. Constitutive model for the fluid-particle drag coefficient in filtered two-fluid models for gas-particle flows. 2012. (Congresso).

4.

NETL 2012 Conference on Multiphase Flow Science. New correlations for filtered fluid-particle drag coefficient. 2012. (Congresso).

5.

CFB10-International Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidized Bed Technology. EFFECTS OF GAS VELOCITY AND SOLID HOLD-UP ON THE SUB-GRID BEHAVIOR OF RISER FLOWS. 2011. (Congresso).

6.

ICMF-2010 7th International Conference on Multiphase Flow. The sub-grid hydrodynamic behavior of accelerating gas-solid flows. 2010. (Congresso).

7.

JEM-2010-Jornada de Escoamentos Multifásicos. Hidrodinâmica sub-malha de escoamentos gás-sólido acelerados. 2010. (Congresso).

8.

20th International Symposium in Transport Phenomena ISTP 20. On the sub-grid scale two-fluid simulation of riser flows. 2009. (Congresso).

9.

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas-ENCIT. Two-fluid simulation of the gas-solid flow in the riser of a circulating fluidized bed. 2006. (Congresso).

10.

XVI Congresso brasileiro de engenharia química-COBEQ. Two-fluid simulation of desulfurization in a circulating fluidized bed. 2006. (Congresso).

11.

XXXII Congresso Brasileiro de sistemas particulados. Two-fluid simulation of reactive gas-solid flows in risers of circulating fluidized beds. 2006. (Congresso).

12.

ANSYS Latin America Users Conference. "Steady state simulation to the transient regime leading to the statistical steady state flow in risers". 2005. (Congresso).

13.

Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica-COBEM. Steady State simulation of desulfurization in circulating fluidized beds. 2005. (Congresso).

14.

Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica. Steady state simulation of hydrodynamics in circulating fluidized beds. 2005. (Congresso).

15.

16.

Congresso brasileiro de sistemas particulados - enemp. 2002. (Congresso).

17.

Workshop de Pós-Graduação FEG-UNESP. Uma discussão o procedimento numérico para determinação do rendimento hidráulico da um turbina a vapor tipo curtis. 2000. (Congresso).

Orientações

Orientações e supervisões em andamento

Tese de doutorado

1.

Norman Chavez Cussy. Large scale validation of new sub-grid models for effective drag, filtered and residual stresses in gas-solid fluidization. Início: 2022. Tese (Doutorado em Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP. (Coorientador).

Orientações e supervisões concluídas

Dissertação de mestrado

1.

Norman Chavez Cussy. Effects of Reynolds number on the meso-scale hydrodynamics of fluidized gas-solid flows. 2017. Dissertação (Mestrado em Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Coorientador: Christian Costa Milioli.

2.

Vanessa Burque Ricci. Caracterização de regimes estatisticamente permanentes em leitos fluidizados circulantes através de simulação de dois fluidos. 2008. Dissertação (Mestrado em Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Coorientador: Christian Costa Milioli.

3.

Eloi Rotava. Simulação sub-malha com modelo de dois fluidos do escoamento gás-sólido em risers de leitos fluidizados circulantes. 2008. Dissertação (Mestrado em Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, . Coorientador: Christian Costa Milioli.

Tese de doutorado

1.

Joseph Mouallem. Effects of sub-grid gas turbulence on the meso-scale hydrodynamics of fluidized gas-solid flows. 2018. Tese (Doutorado em Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Coorientador: Christian Costa Milioli.

2.

Seyed Reza Amini Niaki. Effects of inter particle friction on the meso-scale hydrodynamics of dense gas-solid fluidized flows. 2018. Tese (Doutorado em Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Coorientador: Christian Costa Milioli.

Trabalho de conclusão de curso de graduação

1.

Lucas Akamine Uieda. Um estudo de marcadores primários em modelagem sub-malha de escoamentos gás-sólido fluidizados. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP. Orientador: Christian Costa Milioli.

Iniciação científica

1.

Gabriel Jonatas Santos Netzlaff. Uma avaliação de efeitos não-locais sobre o comportamento efetivo sub-malha de escoamentos gás-sólido fluidizados. 2018. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Orientador: Christian Costa Milioli.

2.

Ridriago Kensan Sucomine. Um estudo de diferentes aspectos vinculados ao procedimento de cálculo iterativo de escoamentos gás-sólido desenvolvidos em risers de leitos fluidizados circulantes paralelizado em memória executável partilhada e em memória executável distribuída. 2011. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientador: Christian Costa Milioli.

3.

simulação de grandes escalas do escoamento gás-sólido em risers. 2010. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientador: Christian Costa Milioli.

4.

Humberto Ponce Gonçalves Dias. Um estudo do efeito do arrasto sobre os resultados de simulação de grandes escalas do escoamento gás-sólido em risers. 2010. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Orientador: Christian Costa Milioli.

5.

Emanuel Soares Tavares. Um efeito do arrasto sobre os resultados de simulação numérica direta do escoamento gás sólido em risers. 2009. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Orientador: Christian Costa Milioli.

6.

Diego Henrique del Rosso de Melo. Um estudo do efeito do arrasto sobre os resultados de simulação de grandes escalas do escoamento gás-sólido em risers. 2009. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP. Orientador: Christian Costa Milioli.

7.

Eloi Rotava. Simulação de escoamento monofásico laminar para comparação qualitativa com escoamento gás-sólido em coluna de leito fluidizado circulante. 2005. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Orientador: Christian Costa Milioli.

Outras informações relevantes

PESQUISADORA ASSOCIADA/MEMBRO DE EQUIPE EM PROJETOS DE PESQUISA FINANCIADOS POR AGÊNCIAS DE FOMENTO: (1). FAPESP 2023/06125-1, 2023-2025, R\$ 263.247,95; (2). FAPESP 2019/17707-6, 2021-2023, (R\$ 185.047,72); (3). FAPESP 2015/22224-3, 2017-2019, R\$ 140.241,94; (4). CNPq 472681/2013-3, 2013-2016, (R\$ 55.000,00); (5). FAPESP 2008/50876-1, 2009-2010, (R\$ 220.531,20); (6). FAPESP 2003/00662-1, 2004-2006, (R\$ 205.925,00); (7). MCT/CNPq PRONEX 664.090/98, 2000-2005, (R\$ 905.000,00). ##### ARTIGO SUBMETIDO: (1). Milioli, C.C., Milioli, F.E., 2024. Effect of particle Froude number on sub-grid effective drag, filtered and residual stresses in fluidized gas-particle flows. (Particology). ##### ARTIGO EM PREPARAÇÃO: (1). Milioli C.C., Milioli, F.E., 2024. Scale sensitive sub-grid models for filtered and residual stresses in fluidized gas-particle flows. ##### DISCIPLINAS DE PÓS-GRADUAÇÃO MINISTRADAS (PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, EESC-USP): (1). SEM5915 Mecânica dos Meios Contínuos (12 créditos, 180 horas); (2). SEM5855 Introdução aos Escoamentos Multifásicos Gás-Sólido (12 créditos, 180 horas); (3). SEM5873 Combustão I (12 créditos, 180 horas); (4). SEM5749 Mecânica dos Fluidos (12 créditos, 180 horas); (5). SEM5729 Análise Numérica em Fluidodinâmica (12 créditos, 180 horas). ##### ACESSORIA INTERNACIONAL: (1). Times Higher Education World University Rankings. 2022 THEs Global Academic Reputation Survey Invitation based on your record of research publication, representing your peers in both your discipline and country.

Página gerada pelo Sistema Currículo Lattes em 29/11/2024 às 17:44:44

Somente os dados identificados como públicos pelo autor são apresentados na consulta do seu Currículo Lattes. [Configuração de privacidade na Plataforma Lattes](#)



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

PRÓ-REITORIA DE GESTÃO DE PESSOAS - ProGP

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905
Telefone: (16) 33518129 - <http://www.ufscar.br>

Despacho nº 1283/2024/ProGP
Processo nº 23112.037610/2024-82
Remetente: Pró-Reitoria de Gestão de Pessoas
Secretaria dos Órgãos Colegiados
Destinatário(s): Gabinete da Reitoria

Assunto: Solicitação de autorização de contratação de professor visitante - DEMec

São Carlos, 03 de dezembro de 2024.

Ao

Gabinete da Reitoria

Secretaria dos Órgãos Colegiados - SOC

Mag^a Reitora,

Encaminho documentação apresentada pelo Departamento de Engenharia Mecânica/CCET, para solicitação de autorização de contratação de professor visitante para atuação naquele departamento.

Informo que o assunto foi tratado previamente em reunião com o Diretor do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, que apoiou totalmente o pleito.

Tendo em vista o planejamento do DEMec e da própria professora cujo currículo está sendo apresentado, a tramitação deste pleito ainda em 2024 viabilizaria, caso seja aprovado, que os procedimentos de contratação sejam feitos no início de 2025, para início dos trabalhos no primeiro semestre letivo.

E, considerando que no momento a UFSCar ainda não possui norma institucional que defina o fluxo e procedimentos para esse tipo de contratação, excepcionalmente não foi cumprido o rito formal de aprovação prévia pelo Conselho do Centro.

Assim, solicito análise de viabilidade de inclusão na pauta do próximo ConsUni, na qual já incluímos uma proposta de norma para o processo da contratação de professores visitantes .

Atenciosamente,

Profa. Dra. Jeanne Liliane Marlene Michel

Pró-Reitora de Gestão de Pessoas



Documento assinado eletronicamente por **Jeanne Liliane Marlene Michel, Pró-Reitor(a)**, em 03/12/2024, às 13:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1673999** e o código CRC **CE6A3F08**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.037610/2024-82

SEI nº 1673999

Modelo de Documento: Despacho, versão de 02/Agosto/2019