UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Yago Dias dos Santos

COMPARAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA ENTRE OS PROCESSOS DE PERMEAÇÃO POR MEMBRANAS E ADSORÇÃO PARA CAPTURA DE CO_2 ATMOSFÉRICO

RIO DE JANEIRO
2025

Yago Dias dos Santos

COMPARAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA ENTRE OS PROCESSOS DE PERMEAÇÃO POR MEMBRANAS E ADSORÇÃO PARA CAPTURA DE CO_2 ATMOSFÉRICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro

2025

CIP - Catalogação na Publicação

S237c

Santos, Yago Dias dos
COMPARAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA ENTRE OS PROCESSOS DE PERMEAÇÃO POR MEMBRANAS E ADSORÇÃO PARA CAPTURA DE CO2 ATMOSFÉRICO / Yago Dias dos Santos. -- Rio de Janeiro, 2025.
64 f.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Química Industrial, 2025.

1. Captura direta do ar. 2. Membranas. 3. Adsorção. 4. CO?. 5. Comparação econômica. I. Borges, Cristiano Piacsek , orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Yago Dias dos Santos

COMPARAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA ENTRE OS PROCESSOS DE PERMEAÇÃO POR MEMBRANAS E ADSORÇÃO PARA CAPTURA DE CO_2 ATMOSFÉRICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado em 18 de julho de 2025.

_____

Cristiano Piacsek Borges, D.Sc., COPPE/UFRJ

_____

Chaline Detoni, D.Sc., UFRJ.

_____

Ana Mehl, D.Sc., UFRJ.

_____

Yuri Gomes Leite e Silva, M.Sc., UFRJ.

Rio de Janeiro

2025

Para minha mãe, que sempre me incentivou.

RESUMO

SANTOS, Yago Dias dos. Comparação Técnica e Econômica entre os Processos de Permeação por Membranas e Adsorção para Captura de CO_2 Atmosférico. Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

A crescente concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera e os impactos associados às mudanças climáticas vêm impulsionando o desenvolvimento de tecnologias de captura direta de CO_2 do ar (DAC). Este trabalho tem como objetivo comparar técnica e economicamente dois processos para DAC: a separação por membranas e a adsorção em leitos fixos utilizando zeólita 13X. Para isso, foram desenvolvidos modelos matemáticos simplificados baseados em balanços de massa e equações de transporte para cada processo, permitindo simular diferentes condições operacionais e calcular as principais variáveis de projeto, como área de membrana, volume de adsorvente, consumo energético e custo por unidade de CO_2 capturado. A fim de comparação, foi feita uma estimativa da ordem de grandeza de considerando alguns componentes tanto do investimento inicial (CapEx) quanto dos custos operacionais (OpEx). Os resultados demonstraram que, apesar da alta seletividade e modularidade das membranas, o processo por adsorção apresentou vantagens significativas em termos de viabilidade econômica, devido ao menor custo do adsorvente, à possibilidade de regeneração térmica e ao menor consumo energético por tonelada de CO_2 removido. A conclusão sugere que, nas condições analisadas, a adsorção é mais atrativa para aplicações de DAC.

Palavras-chave: captura direta do ar; membranas; adsorção; CO_2; comparação econômica.

ABSTRACT

SANTOS, Yago Dias dos. Technical and Economic Comparison Between Membrane Permeation and Adsorption Processes for Atmospheric CO_2 Capture. Rio de Janeiro, 2025. Undergraduate Thesis (bachelor's degree in industrial chemistry). - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

The increasing atmospheric concentration of carbon dioxide (CO_2) and the impacts associated with climate change have been driving the development of direct air capture (DAC) technologies. This work aims to conduct a technical and economic comparison of two DAC processes: membrane separation and fixed-bed adsorption using zeolite 13X. To this end, simplified mathematical models based on mass balances and transport equations were developed for each process, allowing the simulation of different operating conditions and the calculation of key design variables, such as membrane area, adsorbent volume, energy consumption, and cost per unit of CO_2 captured. For comparison purposes, an order-of-magnitude estimate was made considering some components of both the initial investment (CapEx) and operational costs (OpEx). The results showed that, despite the high selectivity and modularity of membranes, the adsorption process presented significant advantages in terms of economic feasibility, due to the lower cost of the adsorbent, the possibility of thermal regeneration, and lower energy consumption per ton of CO_2 removed. The conclusion suggests that, under the analyzed conditions, adsorption is more attractive for DAC applications.

Keywords: direct air capture; permeable membranes; adsorption; CO_2; economic comparison.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Limite superior de Robeson para membranas poliméricas.
Figura 2 - Relação entre seletividade e concentração de CO_2 no permeado.
Figura 3 - Limite de Robeson para membranas de transporte facilitado.
Figura 4 - Classificação das isotermas em cinco tipos.
Figura 5 - Diagrama esquemático do processo de separação por membranas.
Figura 6 - Diagrama esquemático da sequência de cálculo utilizada.
Figura 7 - Diagrama esquemático do processo com leito de adsorção.
Figura 8 - Gráfico de percentagem de CO_2 no permeado em relação a seletividade da membrana.
Figura 9 - Gráfico de percentagem de CO_2 no permeado em relação a razão de pressão no sistema.
Figura 10 - Gráfico área da membrana em relação a permeância da membrana.
Figura 11 - Gráfico área da membrana em relação a pressão de entrada no sistema.
Figura 12 - Gráfico do tempo de operação do leito em relação a percentagem de entrada de CO_2.
Figura 13 - Gráfico do tempo de operação do leito em relação à altura do leito.
Figura 14 - Gráfico do tempo de operação do leito em relação ao diâmetro do leito.
Figura 15 - Gráfico da perda de carga do leito em relação a vazão de entrada no leito.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais adsorventes para CO_2.
Tabela 2 - Variáveis de entrada para o modelo de membranas.
Tabela 3 - Parâmetros para o modelo de membranas.
Tabela 4 - Variáveis de saída para o modelo de membranas.
Tabela 5 - Variáveis de entrada para o modelo de leito adsorvente.
Tabela 6 - Parâmetros para o modelo de leito adsorvente.
Tabela 7 - Variáveis de saída para o modelo de leito adsorvente.
Tabela 8 - Resultados dos cálculos de energia e custo da membrana considerando a membrana Polaris de 3ª geração, membrana hipotética com maior permeância e cenário com pressão de entrada maior.
Tabela 9 - Resultados dos cálculos de energia e custo para modelo de leito adsorvente.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Gt Gigatonelada

DAC *Direct Air Capture*

PSA *Pressure Swing Adsorption*

VSA *Vacuum Swing Adsorption*

PTSA *Pressure and Thermal Swing Adsorption*

PSVA *Pressure Swing Vacuum Adsorption*

VTSA *Vacuum and Thermal Swing Adsorption*

ESA *Electric Swing Adsorption*

IEA *International Energy Agency*

CapEx *Capital Expenditure*

OpEx *Operational Expenditure*

m-DAC *Membrane Direct Air Capture*

MMM *Mixed Matrix Membrane*

MOF *Metal-organic Framework*

HZS *Hollow Zeolites Spheres*

FTM *Facilitated Transport Membrane*

BET *Brunauer-Emmett-Teller*

BDDT *Brunauer, Deming, Deming e Teller*

Sumário

1. INTRODUÇÃO 13
2. OBJETIVO 15
3. REVISÃO DA LITERATURA 16
3.1.MEMBRANAS 16
3.1.1. Propriedades de membranas e características do processo 16
3.1.1.1.Mecanismo de transporte de massa **..... 20**
3.1.2. Processos m-DAC 22
3.2.ADSORÇÃO**..... 26**
3.2.1. Materiais adsorventes 28
3.2.2. Processos de adsorção 30
4. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO 31
4.1.DESENVOLVIMENTO DO MODELO PARA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE MEMBRANAS **..... 31**
4.1.1. Definição das variáveis e parâmetros do modelo 32
4.1.2. Cálculo dos graus de liberdade 34
4.1.3. Formulação do modelo 35
4.1.4. Sequência de cálculo 36
4.2.ESTIMATIVA DE ORDEM DE GRANDEZA DO PROCESSO COM MEMBRANAS 37
4.2.1. Capex 37
4.2.1.1.Membranas 37
4.2.1.2.Bombas **à** vácuo 38
4.2.1.3.Instalação, montagem e instrumentação 38
4.2.2. Opex 38
4.3.DESENVOLVIMENTO DO MODELO PARA SIMULAÇÃO DO PROCESSO COM LEITO DE ADSORÇÃO **..... 39**
4.3.1. Formulação do modelo 41
4.3.2. Definição das variáveis e parâmetros do modelo 44
4.4.ESTIMATIVA DE ORDEM DE GRANDEZA DO PROCESSO COM LEITO DE ADSORÇÃO 47
4.4.1. Capex 47
4.4.1.1.Vaso 47
4.4.1.2.Compressores 48

4.4.1.3.Adsorvente 49
4.4.1.4.Instalação, montagem e instrumentação 49
4.4.2. Opex 49
4.4.2.1.Custo de operação dos compressores 49
4.4.2.2.Custo dessorção 50
4.4.2.3.Custo remoção da umidade 50
5. ANÁLISE DOS RESULTADOS 51
5.1.PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS **51**
5.2.PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM LEITO DE ADSORÇÃO **57**
6. CONCLUSÃO 63
7. PERSPECTIVAS FUTURAS 63
8. REFERENCIAS 65

1. INTRODUÇÃO

Em 2024, aproximadamente 37,8 gigatoneladas (Gt) de CO_2 foram emitidas no mundo de acordo com *International energy agency* (IEA) (2025). O crescimento, principalmente, dos setores de carvão, óleo e gás natural levarão a um aumento de 1790 Gt na emissão de CO_2 entre 2000 e 2050. Existe uma probabilidade de 25% que o aquecimento global passará de 2ºC se as emissões passarem de 1000 Gt durante esse período (Allen et al, 2007), o que pode ter consequências climáticas severas. Neste cenário, há um consenso mundial que será necessário prevenir ou reverter no mínimo 790 Gt de emissões de CO_2 até 2050.

Sabe-se que, para a resolução de tais desafios e atingir essa meta, diversas tecnologias de separação de gás deverão ser desenvolvidas e aplicadas. Atualmente, as tecnologias de separação de gás mais empregadas são baseadas nos processos de absorção, adsorção e separação por membranas (WILCOX, 2014).

Existem diferentes tecnologias para a captura de CO_2 diretamente da atmosfera (DAC) sendo estudadas e aplicadas. As mais comuns são denominadas como DAC sólido, baseada em adsorventes sólidos em baixas pressões e temperatura moderada, e DAC líquido, baseada na absorção com solução básica aquosa com recuperação em altas temperaturas (WILCOX, 2014).

Na absorção por contato gás-líquido com reação, *scrubbing* químico, os gases são dissolvidos em líquidos absorventes contendo compostos que reagem seletivamente com o CO_2, que são regenerados posteriormente, liberando o CO_2 para posterior uso ou fixação. O uso desses reagentes químicos, que podem ser corrosivos e voláteis, pode levar a mais emissões pela demanda de energia do processo, além de apresentar um custo elevado. A Agência Internacional de Energia reportou um valor médio de 55$ por tonelada de CO_2 absorvido (JIANG et al., 2023).

Já nos processos adsortivos, os gases são separados quando aderem aos adsorventes como carvão ativado ou zeólitas. Podem ser separados entre adsorção por oscilação de pressão (PSA), adsorção por oscilação de vácuo (VSA) e adsorção por oscilação de temperatura (TSA), onde usa-se a pressão e a temperatura para adsorver e liberar o gás. Métodos híbridos também são usados como (PTSA), (PSVA) e (VTSA) que usam uma combinação de PSA, TSA e VSA (JIANG et al., 2023).

Algumas tecnologias estão em desenvolvimento, como adsorção por oscilação de potencial elétrico (ESA), baseada na eletroquímica, em que um eletrodo adsorve CO_2 quando

carregado negativamente e o libera quando carregado positivamente, e DAC passivo, que busca acelerar o processo natural do ciclo de carbono, promovendo a reação entre hidróxido de cálcio e CO_2 para formação de material calcário. Todas essas tecnologias podem ser combinadas com membranas de forma a maximizar a captura do CO_2 e utilizar as características vantajosas de cada processo (JIANG et al., 2023).

Na literatura há diversos trabalhos analisando processos para DAC, por exemplo, recentemente, JIANG et al. (2023) e Lu et al. (2023) fizeram revisões extensas sobre os principais processos de DAC. Esse trabalho tem como objetivo realizar uma análise técnica e econômica sobre os processos de separação por membranas e adsorção, comparando os custos de investimento e de operação. Para isso, os principais conceitos e equacionamento dos processos de separação com membranas e adsorção são apresentados, possibilitando uma simulação simplificada e estimativa preliminar das demandas de área de membrana e quantidade de adsorventes necessárias para a captura de CO_2.

As membranas são materiais permeáveis, podem ser feitas de polímeros, cerâmica ou metal, que separa gás utilizando a diferença de permeabilidade entre as substâncias presentes. Os processos que utilizam membranas possuem diversas vantagens se comparados com a adsorção e absorção, que fazem deles uma opção interessante para captura de CO_2. Esta tecnologia tem pouco potencial de emissão de carbono, não necessita de regeneração nem de solventes, são processos compactos, modulares e têm alta eficiência na separação (WILCOX, 2014).

Em geral, as membranas são classificadas baseadas no material de que são feitas, mecanismo de transporte, força motriz e seletividade aos gases de interesse como CO_2, H_2, O_2, N_2, entre outros. Atualmente, grande parte da aplicação das tecnologias de separação de gases por membranas para captura de CO_2 se dá na prevenção diretamente nas fontes de emissão. Outras abordagens vêm sendo estudadas e aplicadas em menor escala, como a captura de CO_2 diretamente da atmosfera (DAC) (WILCOX, 2014).

O cálculo de custo operacional para a captura de carbono pode ser dado em função da energia gasta para tal fim. Logo, para diminuir esse custo e aumentar a viabilidade econômica do processo, a energia gasta no processo deve ser minimizada. Uma consideração importante sobre a energia é que esta não pode ser baseada em hidrocarbonetos para que não haja mais emissões (WILCOX, 2014).

Uma grande vantagem da DAC está na sua flexibilidade de instalação, a planta pode ser instalada em qualquer lugar que tenha acesso a energia limpa e viabilidade para armazenamento ou uso do gás capturado. Em contrapartida, por ter como fonte um gás mais diluído de CO_2, têm-se maiores desafios para seus avanços energéticos, tecnológicos e econômicos (GAMA et al., 2025).

O interesse mundial pela captura de CO_2 direto da atmosfera (DAC) tem sido crescente e, de acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), os Estados Unidos, União Europeia, Reino Unido, Canadá e Japão possuem programas de investimento dedicados e acordos provisórios dedicados à criação de um portfólio de processos para a captura de CO_2, o que inclui DAC. Além disso, certificações de remoção de carbono, inclusive para DAC vêm sendo estudadas pela UE, Estados Unidos e Canadá.

Já no mercado privado empresas como Airbus, Shopify, Swiss, Re, Microsoft, UBS, Frontier, Next Gen, JP Morgan Chase, Rockwell Automotive e Amazon compram créditos de remoção de dióxido de carbono de outas empresas privadas ou startups de DAC como CarbonCapture Inc, Heirloom, 1PointFive, Climeworks, Zero Carbon Systems and Verdox para atingir seus objetivos internos de remoção de CO_2 (“Direct Air Capture - Energy System”, [s.d.]). Apesar dos altos preços (entre 600$/t CO_2 a 1000$/t CO_2) se comparado a outras formas de remoção, a demanda por esses créditos tende a aumentar (WEBB, 2023).

Atualmente existem apenas 27 plantas de DAC funcionais no mundo, dentre elas apenas três capturam 1000 toneladas ou mais de CO_2 por ano: a planta da Climeworks, chamada Orca, na Islândia, a planta da Zero Carbon Systems, em Colorado, e a planta da Heirloom na Califórnia (“Direct Air Capture - Energy System”, [s.d.]).

Cerca de 130 plantas estão em fase de planejamento, dentre elas, 15 estão em fase avançada no planejamento ou já em construção. Calcula-se que, se todos os 130 projetos forem aprovados, estes serão responsáveis pela captura de 3 megatoneladas de CO_2 até 2030 (“Direct Air Capture - Energy System”, [s.d.]).

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo comparar os aspectos tecnológicos e econômicos entre os processos de separação por membranas e por adsorção aplicados à captura de dióxido de carbono (CO_2) atmosférico, avaliando o desempenho e os custos associados a cada tecnologia, com foco na aplicação em sistemas de remoção direta de CO_2 do ar ambiente.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. MEMBRANAS

Membranas são barreiras seletivas utilizadas para separar componentes de misturas com base em características físico-químicas como tamanho da molécula, carga elétrica e afinidade química (BAKER, 2012).

A separação depende de vários fatores: propriedades intrínsecas, como a permeabilidade, a seletividade, o material que de que as membranas são feitas (metal, polímero e cerâmica), presença e tamanho dos poros e mecanismo de transporte de massa, e características de processo, como a temperatura, o diferencial de pressão entre a alimentação e o permeado, a concentração do composto a ser separado e a configuração da membrana (fibra oca e plana) (BAKER, 2012).

Possuem muitas vantagens: baixo potencial de poluição, não há necessidade de regeneração da membrana e não emprega solventes em sua operação, o que torna uma tecnologia atrativa do ponto de vista do meio ambiente (WILCOX, 2014).

3.1.1. PROPRIEDADES DE MEMBRANAS E CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO

A permeabilidade (K) é relacionada ao fluxo de permeado (J), espessura da membrana (l) e diferencial de pressão parcial entre a alimentação e o permeado (Δp), como descrito na equação a seguir.

$$\frac{\boldsymbol{K}}{\boldsymbol{l}} = \frac{\boldsymbol{J}}{\boldsymbol{\Delta p}} \qquad \textbf{(1)}$$

A permeabilidade, medida em Barrer (10^{-10} $cm^3_{STP}.cm.cm^{-2}.s^{-1}.cmHg^{-1}$), é utilizada quando se tem a medida da espessura da membrana (l) bem definida, quando não é o caso, a unidade usada é a permeância de gás (P') medida em GPU (10^{-6} $cm^3_{STP}.cm^{-2}.s^{-1}.cmHg^{-1}$), sua equação derivada da eq. (1) é dada a seguir (PAVLO IGNATUSHA et al., 2024):

$$P' = \frac{K}{l} \quad (2)$$

A permeabilidade também está relacionada à demanda de área da membrana, visto que uma membrana com maior permeabilidade necessita de menor área para permear o mesmo volume que outra membrana com menor permeabilidade. A área da membrana, por sua vez, está relacionada com o custo de investimento (CapEx) do processo, já que, quanto maior a área de membrana, mais custoso será o processo.

Apenas membranas com altas permeabilidades podem ser usadas eficientemente para captura direta de CO_2 da atmosfera por membranas (m-DAC)**.** Ao diminuir a espessura efetiva da membrana a permeância aumenta, portanto, membranas ultrafinas estão sendo desenvolvidas, procurando espessuras na escala nanométrica para a camada seletiva da membrana (PAVLO IGNATUSHA et al., 2024).

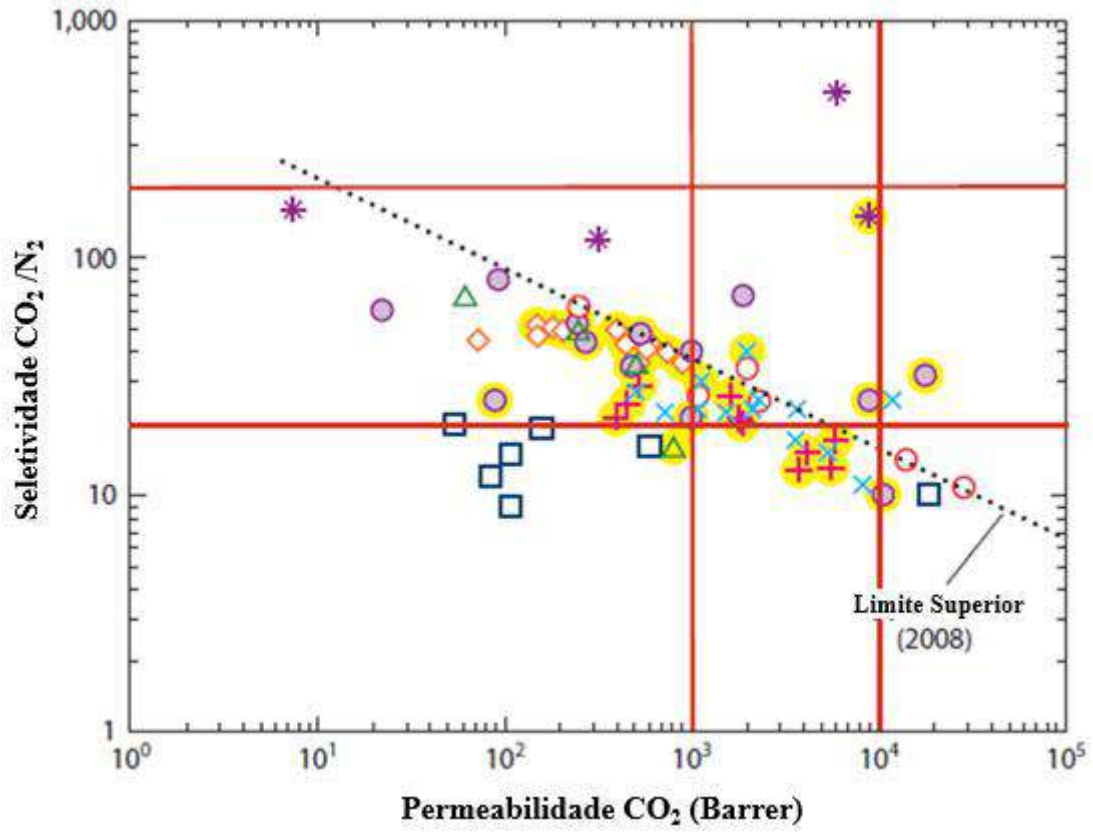
A seletividade do processo de separação por membrana é definida como a relação entre a permeabilidade de um gás pelo outro como mostrado a seguir:

$$\alpha_{CO2/N2} = \frac{K_{CO2}}{K_{N2}} \quad (3)$$

Onde $\alpha_{CO2/N2}$ é a seletividade de CO_2 comparada com a de N_2, P_{CO2} é a permeabilidade de CO_2 em testes com gás puro e P_{N2} é a permeabilidade de N_2 em testes com gás puro. Uma maior seletividade leva a uma maior concentração de CO_2 no permeado. Porém, maiores seletividades também podem levar a uma redução do fluxo de permeado por conta da diminuição da força motriz (diferença da pressão parcial do CO_2 entre a alimentação e o permeado) (PAVLO IGNATUSHA et al., 2024).

O desempenho das membranas baseadas no mecanismo de solução-difusão é frequentemente limitado pela relação entre permeabilidade e seletividade. À medida que a permeabilidade aumenta, a seletividade tende a diminuir, limitando a eficiência da separação de CO_2. Esta relação inversa entre permeabilidade e seletividade é representada conforme sugerido por (ROBESON, 2008) e mostrado na Figura 1, identificando um limite superior que representa o estado da arte no desenvolvimento de materiais para membranas.

Figura 1: limite superior de Robeson para membranas poliméricas.

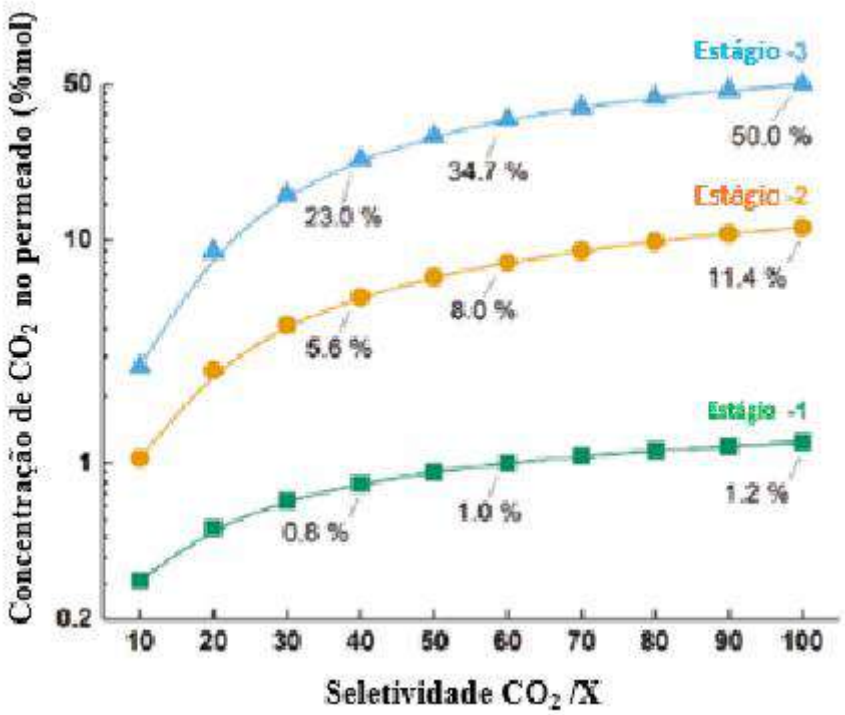


Fonte: retirado e adaptado de (WILCOX, 2014).

Portanto, a otimização desses parâmetros, seletividade e permeabilidade, deve ser feita de forma a atender as necessidades do processo e reduzir a demanda de área da membrana.

Uma das vantagens de m-DAC em relação a outras tecnologias DAC se deve ao fato de ser uma tecnologia modular e altamente adaptável. Para que a área da membrana seja reduzida e, por sua vez, o consumo de energia por módulo, a permeância deve ser maximizada e a seletividade deve ser otimizada (PAVLO IGNATUSHA et al., 2024). A partir de uma determinada concentração de CO_2 no permeado, a redução da força motriz para a permeação limita o valor da seletividade, levando a necessidade de incluir mais estágios de permeação para elevar a concentração na corrente de permeado (FUJIKAWA; SELYANCHYN; KUNITAKE, 2020) conforme mostrado na Figura 2, a seguir:

Figura 2: relação entre seletividade e concentração de CO_2 no permeado.



Fonte: retirado e adaptado de (FUJIKAWA; SELYANCHYN; KUNITAKE, 2020).

Entretanto, para o uso de membranas em captura direta de ar atmosférico (DAC) uma alta seletividade (CO_2/N_2) é necessária devido à baixa concentração de CO_2 na atmosfera (cerca de 400 ppm), já que uma baixa seletividade levaria a permeação mais elevada de gases indesejados impedindo uma maior concentração de CO_2 na corrente de permeado. (PAVLO IGNATUSHA et al., 2024).

O diferencial de pressão (ΔP) através da membrana é a diferença entre a pressão de alimentação ($\boldsymbol{P_{in}}$) e a pressão do permeado ($\boldsymbol{P_{perm}}$):

$$\boldsymbol{\Delta P = P_{in} - P_{perm}} \qquad \textbf{(4)}$$

O diferencial de pressão parcial limita a força motriz para a permeação e a concentração máxima que pode ser atingida no permeado, independente de outros parâmetros, de acordo com a equação a seguir:

$$\boldsymbol{X_P \leq X_A \times \frac{P_{in}}{P_{perm}}} \qquad \textbf{(5)}$$

Onde $\boldsymbol{X_P}$ é a fração molar do permeado e $\boldsymbol{X_A}$ a fração molar da alimentação. Um diferencial de pressão maior leva a uma maior concentração de permeado. Diversos autores observaram que, a partir de uma razão entre a pressão de alimentação pela pressão de permeado de 30, praticamente, não há mais alteração na concentração do permeado (FUJIKAWA; SELYANCHYN, 2022; PAVLO IGNATUSHA et al., 2024). Neste sentido, processos que utilizam vácuo no permeado demonstram serem mais eficientes energeticamente **(**XIE et al., 2019**;** PAVLO IGNATUSHA et al., 2024).

O fator de recuperação é definido como a razão entre a vazão de permeado ($\boldsymbol{Q_P}$) dividida pela vazão de alimentação ($\boldsymbol{Q_{in}}$) :

$$\emptyset = \frac{\boldsymbol{Q_{perm}}}{\boldsymbol{Q_{in}}} \qquad \textbf{(6)}$$

Uma vazão de alimentação elevada em relação a vazão de permeado (baixa recuperação) leva a uma menor variação nas concentrações dos gases de alimentação, o que mantém a força motriz para a permeação do CO_2. Como resultado, a pureza do permeado é maior, mas a porcentagem de recuperação é menor, já que o tempo de contato entre a molécula de CO_2 e a membrana é diminuído. Reduzir a vazão da alimentação aumenta a percentagem de CO_2 que permeia mas, ao fazer isso, reduz a força motriz para o CO_2 e favorece a permeação de outros gases presentes na alimentação. Portanto, uma recuperação mais elevada de CO_2 leva a uma pureza menor. Consequentemente, áreas maiores de membranas resultam em recuperação mais elevada e menor pureza de CO_2 na corrente de permeado **(**PAVLO IGNATUSHA et al., 2024**).**

3.1.1.1. MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASSA

O modelo de solução-difusão descreve o mecanismo de transporte para membranas não porosas. A permeação de um composto pela membrana densa pode, de forma geral, ser dividido em três etapas: sorção das moléculas de gás na superfície da membrana, difusão pela matriz polimérica e dessorção no lado do permeado. A separação não é determinada apenas pela difusão; mas também depende das interações físico-químicas entre os diversos gases e o polímero. A separação de gases, portanto, é dependente tanto da solubilidade de gases específicos dentro da membrana, quanto da sua difusão através da matriz polimérica densa. A relação entre permeabilidade, solubilidade e difusividade pode ser expressa como:

$$\boldsymbol{K_i = D_i \times S_i} \quad \textbf{(7)}$$

Onde K_i é o coeficiente de permeabilidade do gás i, medido em Barrer (10^{-10} cm^3 STP·cm·cm^{-2}·s^{-1}·$cmHg^{-1}$), D_i representa o coeficiente de difusão (cm^2·s^{-1}), que quantifica a mobilidade do componente i na matriz polimérica. Esse fator é influenciado pela forma e tamanho das moléculas de gás, assim como pelas características do polímero que forma a membrana, como rigidez segmental e fração de volume livre entre os segmentos das cadeias poliméricas. Por sua vez, a solubilidade do gás no polímero, definida pelo coeficiente S_i (cm^3 STP·cm^{-3}·$cmHg^{-1}$), está relacionada às características físico-químicas do material da membrana e do permeante, assim como à condensabilidade do gás (GAMA et al., 2025).

O fluxo de permeado do gás i (J_i^{SD}) pelo modelo de solução-difusão é, portanto, escrito como:

$$\boldsymbol{J_i^{SD} = \frac{[D_i \times S_i](p_{i,f} - p_{i,p})}{l}} \quad \textbf{(8)}$$

O transporte facilitado em membranas é um mecanismo utilizado para aprimorar a permeação seletiva de um componente-alvo, como o dióxido de carbono (CO_2), através de uma membrana. Ao contrário do mecanismo tradicional de solução-difusão, onde os gases se dissolvem na membrana e difundem-se por um gradiente de concentração, o transporte facilitado introduz um mecanismo adicional por meio do uso de agentes carreadores incorporados na membrana.

Esses agentes carreadores são grupos específicos que podem se ligar reversivelmente ao gás-alvo. Frequentemente, esses carreadores são aminas, íons metálicos ou outros agentes reativos que se ligam seletivamente às moléculas de CO_2. A reação entre o CO_2 e os agentes carreadores forma um complexo temporário. Essa reação é reversível, liberando o CO_2 no lado do permeado da membrana. Essa ligação reversível aumenta significativamente a solubilidade do CO_2 na membrana, levando a taxas de permeação muito mais altas em comparação com gases que não interagem com o carreador, como o nitrogênio (N_2). Os agentes carreadores são seletivos apenas para o CO_2, com pouca ou nenhuma afinidade pelos outros componentes da mistura, como N_2, O_2 etc. Assim, N_2 e O_2 permeiam através da membrana pelo mecanismo usual

de sorção-difusão, permitindo que as membranas atinjam altas seletividades CO_2/N_2 (GAMA et al., 2025).

Em pressões parciais mais baixas, o mecanismo de transporte facilitado domina devido à interação das moléculas de gás com os carreadores dentro da membrana. No entanto, uma vez que os carreadores saturam, o mecanismo transita para o de solução-difusão. Assim, o fluxo total nas membranas de transporte facilitado é a soma dos fluxos provenientes desses dois mecanismos: o fluxo de transporte facilitado (FT) e o fluxo de solução-difusão (SD) (GAMA et al., 2025).

O fluxo total pode ser expresso como:

$$\boldsymbol{J^T = J^{SD} + J^{FT}} \quad \textbf{(9)}$$

Onde $\boldsymbol{J^{SD}}$ é o fluxo de solução-difusão (modelado pela equação 5) e $\boldsymbol{J^{FT}}$ é o fluxo de transporte facilitado.

O fluxo para o transporte facilitado de CO_2 é matematicamente representado por:

$$\boldsymbol{J^{FT} = \frac{D_{CO_2}}{l}\left(\frac{K_{eq}p_{CO_2,f}}{1 + K_{eq}p_{CO_2,f}} - \frac{K_{eq}p_{CO_2,p}}{1 + K_{eq}p_{CO_2,p}}\right)} \quad \textbf{(10)}$$

em que $\boldsymbol{D_{CO_2}}$ é o coeficiente global relacionado à difusividade aparente do carreador de amina e a concentração de sítios de aminas na membrana, $\boldsymbol{K_{eq}}$ é a constante de equilíbrio da reação entre o CO_2 e o carreador de amina (XU; PATE; O'BRIEN, 2023).

3.1.2. PROCESSOS M-DAC

As membranas são o fator crítico no processo de separação, e os materiais das membranas geralmente determinam a eficiência da separação. Os materiais de membrana são geralmente classificados como inorgânicos (cerâmicas, zeólitas, óxidos metálicos), orgânicos (membranas de acetato, polissulfona, poliamidas) e membranas de matrizes mistas (MMM) (WILCOX, 2014). Para fim de m-DAC esse estudo se limitará apenas a membranas orgânicas e mistas.

A separação por membranas é um método para remover seletivamente um componente de uma mistura. Em membranas de sorção e difusão, as moléculas de gás difundem-se através do volume livre da membrana**,** que é criado pelo espaçamento entre cadeias poliméricas. O fluxo em regime permanente de CO_2 está relacionado ao movimento segmentar das cadeias do polímero**,** elas promovem separação por difusão conformacional (BAKER, 2012).

As vantagens da tecnologia de separação por membranas incluem simplicidade de instalação, operação simples e impacto ambiental mínimo. No entanto, o alto custo do módulo, a grande área de membrana, o alto custo energético e a durabilidade relativamente baixa do material da membrana são os principais desafios que limitam a aplicação mais ampla dessa tecnologia (GAMA et al., 2025). Alcançar o equilíbrio ideal entre essas propriedades é um objetivo central das pesquisas em membranas, visando obter alta permeabilidade com alta seletividade.

As membranas de matriz mista (MMM) têm ganhado atenção, pois as membranas poliméricas enfrentam um limite entre seletividade e permeabilidade de gases, enquanto as membranas inorgânicas são limitadas por baixa reprodutibilidade e alto custo de produção (ZAGHO et al., 2021).

As MMM consistem em dois ou mais materiais diferentes, uma matriz polimérica e partículas de preenchimento, cada um com diferentes fluxos e seletividades. As partículas de preenchimento são dispersas na fase contínua da rede polimérica (ZAGHO et al., 2021).

A matriz polimérica deve desenvolver ligações fortes entre as partículas dispersas (*fillers*) na membrana e facilitar alta seletividade de gases, mantendo boas características mecânicas e térmicas. Porém, a síntese de MMM livres de defeitos representa um grande desafio para melhorar o desempenho de separação. A dispersão inadequada das peneiras moleculares na matriz polimérica contribui para a formação de aglomerados e a redução do desempenho de separação nas MMM, especialmente quando se utilizam proporções elevadas do preenchimento inorgânico. Interações fracas de adesão desenvolvem vazios interfaciais, rigidez nas cadeias poliméricas e obstrução dos poros. Além disso, dimensões de partículas inadequadas e excesso de preenchimento inorgânico podem gerar microfuros e vazios, resultando na deterioração das membranas (ZAGHO et al., 2021).

A seletividade das membranas para gases melhora significativamente com a incorporação de pequenas quantidades de peneiras moleculares. Esse comportamento se deve à

maior eficiência de separação das peneiras moleculares em comparação com o polímero puro, e assim a eficiência das MMM supera o limite superior de Robeson (ZAGHO et al., 2021).

A forma e o tamanho dos preenchimentos (*fillers*) desempenham papéis vitais na determinação da adesão entre o preenchimento e a matriz polimérica. Novas estruturas de preenchimentos inorgânicos têm sido projetadas para produzir MMM com excelentes propriedades de transporte de gases. Esferas ocas de zeólita (HZS) são particularmente interessantes, pois minimizam a aglomeração e melhoram a dispersão dos preenchimentos na matriz polimérica (ZAGHO et al., 2021).

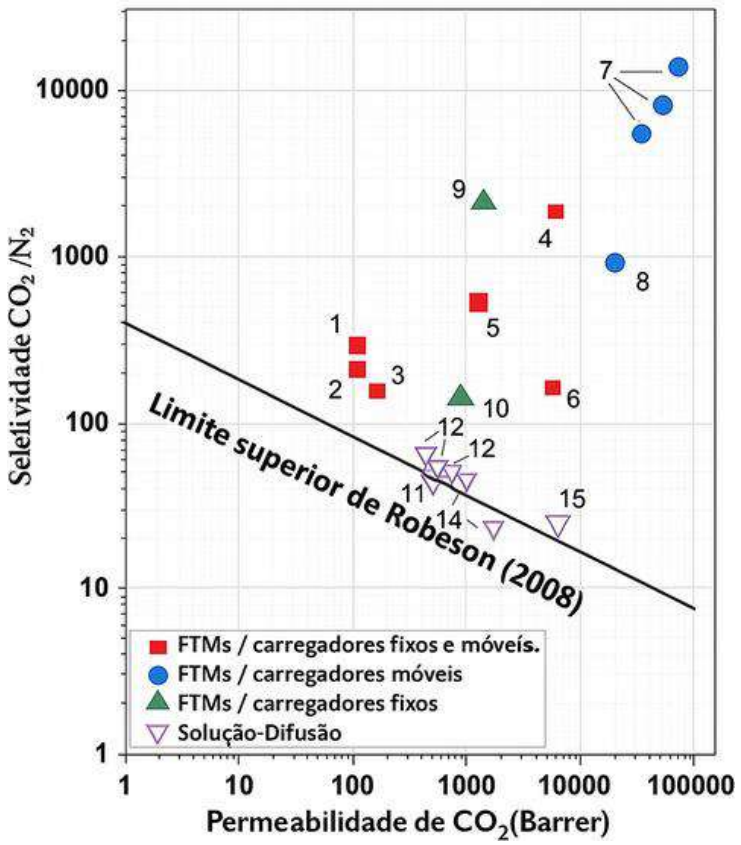
Além das zeólitas, estruturas metal-orgânicas (MOF) e materiais de carbono são usados como preenchimento. São utilizadas para diversos fins, incluindo adsorção, membranas, troca iônica e catálise, devido à sua alta área superficial, estabilidade hidrotérmica, características de seletividade estrutural e capacidade intrínseca de peneiramento molecular (ZAGHO et al., 2021).

Em comparação com outros adsorventes, as zeólitas apresentam desempenho elevado, especialmente em regimes de baixa pressão, além de uma seletividade superior para CO_2/N_2. As zeólitas podem ser modificadas com aminas, sílica, heteroátomos e troca iônica e usadas como nanopartículas, nanofibras e espumas à base para aumentar ainda mais a capacidade de adsorção de CO_2 (PÉREZ-BOTELLA; VALENCIA; REY, 2022).

A maioria das membranas poliméricas opera com base no modelo de sorção-difusão, impulsionada pela diferença de pressão entre as correntes de alimentação e de permeado e tem seu desempenho limitado pelo limite superior de Robeson. Recentemente, entretanto, as membranas de transporte facilitado (FTM) demonstraram capacidade de ultrapassar este limite (KLEMM et al., 2020).

As FTM conseguem alcançar altas permeabilidades sem reduzir a seletividade, ou vice-versa (KLEMM et al., 2020). A Figura 3 apresenta uma comparação das FTM com membranas comuns; esse gráfico de Robeson adaptado com a adição de FTM demonstra a relação entre a seletividade CO_2/N_2 e a permeabilidade ao CO_2.

Figura 3: limite de Robeson para membranas de transporte facilitado.



Fonte: retirado e adaptado de (KLEMM et al., 2020).

Na Figura 3, percebe-se que as FTM não são restritas pelo limite superior de Robeson como membranas poliméricas densas, elas incorporam um componente reativo que atua como um carreador de CO_2, como por exemplo um polímero contendo grupos amina ou uma pequena molécula incorporada à matriz polimérica. Elas combinam a capacidade seletiva de processos reativos com as vantagens de menor volume e consumo de energia típicas das membranas (TONG; HO, 2016).

O componente reativo da membrana, conhecido como carreador, reage de forma reversível com o CO_2, formando um complexo, o qual estabelece um gradiente de concentração próprio através da membrana. No lado do permeado, a reação de complexação do CO_2 é revertida devido à baixa pressão parcial de CO_2, e o carreador é regenerado com a liberação do CO_2 capturado (KLEMM et al., 2020).

Como o CO_2 possui a capacidade de formar complexos com os carreadores, esse caminho químico adicional aumenta significativamente a difusividade e, especialmente, sua solubilidade nas FTM, em comparação com as membranas convencionais baseadas no modelo

de sorção e difusão. As FTM possuem dois subgrupos: carreador móvel e carreador fixo (KLEMM et al., 2020).

Nas FTM de carreador fixo, os grupos funcionais reativos estão ancorados à cadeia principal do polímero, o que fornece uma boa integridade estrutural, e o termo D_{CO_2} representa apenas o mecanismo de salto, no qual o CO_2 "salta" de um sítio ativo para outro ao longo do gradiente de concentração (CUSSLER; ARIS; BHOWN, 1989).

Já nas FTM de carreador móvel, a combinação de diferentes mecanismos: difusão Fickiana, salto entre sítios ativos e difusão do complexo com CO_2, aumentam significativamente a permeação de CO_2 em comparação com as FTM de carreador fixo e com as membranas convencionais de sorção e difusão. Nessa abordagem, o CO_2 se move tanto "carregado" pelas moléculas móveis quanto "saltando" entre sítios de ligação (KLEMM et al., 2020).

Essas membranas superam a fronteira superior de Robeson para CO_2/N_2, mas o fluxo de CO_2 ainda é limitado pela baixa difusividade do gás, consequência da alta viscosidade dos carreadores móveis. Portanto, um ponto crítico no projeto dos carreadores móveis é o equilíbrio entre reatividade e mobilidade do CO_2 além da lixiviação e perdas de líquido em membranas com líquidos móveis (KLEMM et al., 2020).

Embora o transporte seja promissor, desafios como controle da umidade e temperatura ainda limitam aplicações práticas (KLEMM et al., 2020).

3.2. ADSORÇÃO

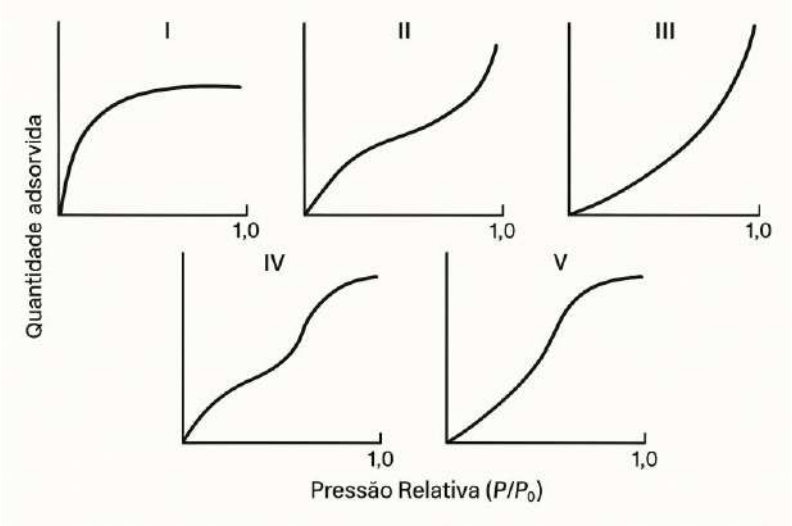
A adsorção é uma operação unitária na qual moléculas de uma fase fluida (gás ou líquido) se acumulam na superfície de um sólido, denominado adsorvente. Os adsorventes devem apresentar alta área específica, boa seletividade para o adsorvato desejado e capacidade de regenerar eficientemente. Os materiais mais utilizados incluem carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada, sendo cada um deles escolhido com base em aplicações específicas.

A estrutura dos adsorventes é composta por uma rede complexa de poros, divididos em microporos, mesoporos e macroporos, cada um influenciando a seletividade e a velocidade de adsorção. O dimensionamento adequado dos poros e a distribuição do tamanho dos poros são fundamentais para garantir um bom desempenho do processo.

O comportamento de equilíbrio da adsorção pode ser descrito por diversas isotermas, entre elas a de Henry (linear, para baixas concentrações), Langmuir e BET (multicamadas). Para adsorção em soluções líquidas, é comum o uso da isoterma de Freundlich. Em sistemas com vários componentes, a competição pelos sítios ativos pode ser descrita por uma versão estendida da isoterma de Langmuir (RICHARDSON & HARKER, 2002).

As isotermas de adsorção também podem ser classificadas em cinco tipos, segundo Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) (1938). Essa classificação descreve o comportamento da adsorção física (fisisorção) em diferentes superfícies sólidas. A Figura 4 a seguir explicita os tipos de isotermas proposto por BDDT:

Figura 4: classificação das isotermas em cinco tipos.



Fonte: retirado e adaptado de (RICHARDSON & HARKER, 2002).

A isoterma do tipo I é característica de sistemas em que a adsorção ocorre na forma de monocamada, ou seja, as moléculas de adsorvato se fixam em uma única camada sobre a superfície do sólido. Esse comportamento é típico de materiais microporosos e com alta afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, como é o caso do carvão ativado e de diversas zeólitas. À medida que a pressão aumenta, a quantidade adsorvida cresce rapidamente até atingir um platô, indicando a saturação dos sítios ativos da superfície. Esse tipo de isoterma é bem representado pelo modelo de Langmuir, que considera uma superfície homogênea e energeticamente uniforme.

Já a isoterma do tipo II descreve a adsorção em multicamadas e está associada a sólidos não porosos ou macroporosos. Inicialmente ocorre a formação de uma monocamada, mas à medida que a pressão aumenta, novas camadas de moléculas são formadas sobre as anteriores.

Esse processo não apresenta um limite definido de saturação, e a curva característica possui uma inflexão que representa a transição da monocamada para a formação de multicamadas. O modelo de Brunauer–Emmett–Teller (BET) é amplamente utilizado para representar esse tipo de comportamento, especialmente na determinação da área superficial específica dos materiais.

A isoterma do tipo III ocorre em situações em que a interação entre o adsorvato e o adsorvente é muito fraca, sendo inclusive inferior à interação entre as próprias moléculas de adsorvato. Nesses casos, a adsorção inicial é pouco favorável e a quantidade adsorvida cresce lentamente, acelerando apenas em pressões mais elevadas devido à formação de aglomerados de moléculas atraídas entre si. A curva apresenta formato convexo em relação ao eixo de pressão e não há formação de platô, o que evidencia a baixa eficiência do processo. Esse tipo de isoterma é menos comum e geralmente está associado a superfícies com baixa energia de adsorção.

Por fim, a isoterma do tipo IV representa sistemas mesoporosos, ou seja, com poros de diâmetro intermediário entre microporos e macroporos. Nesse caso, a adsorção também se inicia com a formação de multicamadas, como na isoterma do tipo II, mas em determinado ponto do processo ocorre condensação capilar dentro dos poros, o que se reflete na forma da curva. Um aspecto marcante desse tipo de isoterma é a presença de um laço de histerese entre os ramos de adsorção e dessorção, decorrente das características geométricas dos poros, como forma e conectividade. Materiais como sílica mesoporosa (por exemplo, MCM-41 e SBA-15) são típicos exemplos que exibem esse comportamento (RICHARDSON & HARKER, 2002).

Os efeitos cinéticos da adsorção envolvem resistências externas (filme), resistências internas (difusão nos poros) e a velocidade da reação superficial. Tais fatores afetam diretamente a eficiência e a velocidade de saturação do leito.

3.2.1. MATERIAIS ADSORVENTES

Na tecnologia de captura direta de carbono do ar (DAC), os adsorventes desempenham um papel fundamental na remoção do CO_2 presente na atmosfera. Devido ao caráter ácido do CO_2, é essencial que os materiais adsorventes possuam propriedades alcalinas, favorecendo assim uma adsorção mais eficiente.

Após a etapa inicial de adsorção, ocorre a dessorção, na qual o CO_2 retido é liberado, permitindo a regeneração do adsorvente para novos ciclos de captura. Para que um material seja considerado ideal em aplicações de DAC, ele deve apresentar desempenho estável e eficiente

ao longo de múltiplos ciclos de adsorção e dessorção, mantendo suas propriedades físicas e químicas (XU et al., 2024).

Os adsorventes utilizados em DAC podem ser classificados em seis grupos principais: sílica gel, óxidos metálicos, estruturas metal-orgânicas (MOF), materiais à base de carbono, zeólitas e polímeros. Esses materiais podem ser aplicados em sua forma original (não funcionalizados) ou modificados quimicamente (funcionalizados). A funcionalização transforma adsorventes físicos em químicos por meio da inserção de grupos ativos, como aminas, poliaminas ou aminosilanos, que formam ligações covalentes ou de coordenação com as moléculas de CO_2. Aminas primárias e secundárias, por exemplo, aumentam significativamente a eficiência de adsorção, enquanto aminas terciárias exigem a presença de umidade para atuar de forma eficaz (XU et al., 2024).

Materiais porosos aplicados em adsorção física, como MOF e carvão ativado, se destacam pela alta área superficial e porosidade, características que favorecem a captura de gases. Já os adsorventes químicos, como compostos à base de metais alcalinos e aminas sólidas, apresentam alta capacidade de captura e elevada seletividade para CO_2, formando compostos estáveis. No entanto, essa eficácia está geralmente associada a custos operacionais mais elevados (XU et al., 2024).

A escolha do adsorvente ideal depende da aplicação específica e deve considerar fatores como custo, eficiência de captura, facilidade de regeneração e tipo de gás-alvo a ser removido.

Para adsorção de CO_2, algumas características para os principais adsorventes utilizados estão presentes na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1: principais adsorventes para CO_2.

Tipo de material	Características	Custo	Energia de regeneração
MOF	Estrutura estável, alta área superficial e porosidade. Permite captura eficiente de CO_2 por meio da estrutura.	Alto custo de produção	Moderada, devido à porosidade ajustável.
Carvão ativado	Alta área superficial e porosidade. Boa eficiência de captura de CO_2 a baixo custo, com estabilidade estrutural.	Baixo custo	Baixa a moderada, devido à alta afinidade superficial e interações.
Sílica gel	Comumente usada para remoção de umidade. Baixo custo e fácil regeneração.	Baixo custo	Baixa, devido à estabilidade e possibilidade de reutilização.
Zeólitas	Adsorção pode ser melhorada com troca iônica ou modificações estruturais.	Custo moderado	Variável, dependendo do tipo e modificação aplicados.
Sílica mesoporosa	Alta porosidade. Necessita modificação superficial para aumentar a eficiência na captura de CO_2.	Baixo custo	Adicional, para modificar a superfície e melhorar a adsorção.
Adsorvente à base de metais alcalinos	Forma compostos estáveis com CO_2. Alta capacidade e seletividade, mas custo elevado.	Moderado a alto	Alta, pois requer temperaturas elevadas para regeneração.
Adsorvente sólido à base de aminas	Captura CO_2 por grupos amina funcionalizados. Apresenta elevada taxa de adsorção e migração.	Relativamente baixo	Alta, devido à regeneração térmica ou química recorrente.

Fonte: retirado e adaptado de (XU et al., 2024).

3.2.2. PROCESSOS DE ADSORÇÃO

O sistema de adsorção funciona por meio de um processo cíclico que envolve três etapas principais: adsorção, dessorção e regeneração. Na fase de adsorção, o ar ambiente é direcionado para um leito contendo o material adsorvente, que possui afinidade seletiva pelas moléculas de CO_2. Nesse estágio, o CO_2 é retido na superfície do adsorvente, enquanto os demais componentes do ar atravessam o leito sem serem capturados.

Em seguida, na etapa de dessorção, o CO_2 previamente adsorvido é removido do leito, geralmente por meio da aplicação de calor ou alteração da pressão. Após a dessorção, o material adsorvente é regenerado e pode ser reutilizado em novos ciclos de captura, contribuindo para a eficiência e a sustentabilidade do processo de captura direta de CO_2 do ar (XU et al., 2024).

O processo de adsorção, comumente, é realizado em leitos fixos, devido à sua simplicidade e robustez. Também há leitos móveis e fluidizados, que permitem operação contínua e maior eficiência em larga escala (RICHARDSON & HARKER, 2002).

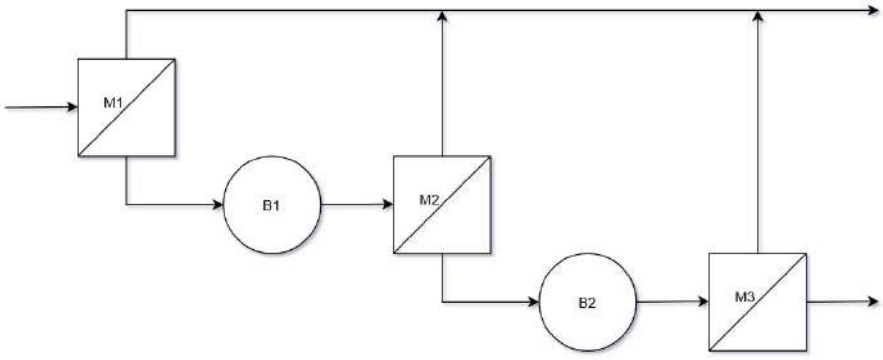
4. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

4.1. DESENVOLVIMENTO DO MODELO PARA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE MEMBRANAS

O desenvolvimento do modelo para simulação do processo de membranas para separação de CO_2 envolve a formulação matemática baseada nos balanços de massa, em modelos de permeação e na consideração das propriedades específicas das membranas e do sistema.

Para a presente modelagem foi considerada uma separação em múltiplas etapas (estágios e passos), pois a separação em etapa única é insuficiente para se obter uma concentração mais elevada de CO_2 (FUJIKAWA; SELYANCHYN, 2022). As primeiras etapas (passos) servem para alcançar uma pré-concentração do CO_2, facilitando o aumento da concentração na etapa posterior. A Figura 5 mostra um diagrama esquemático do processo de separação por membranas utilizando três passos de permeação.

Figura 5: diagrama esquemático do processo de separação por membranas.



Fonte: elaboração própria.

Este fluxograma representa um processo de separação de CO_2 utilizando três passos sequenciais de membranas densas (M1, M2 e M3), com bombas a vácuo (B1 e B2) entre elas para criar a diferença de pressão necessária para o transporte seletivo através da membrana. O

gás de alimentação entra no módulo M1. A membrana permite a passagem preferencial de CO_2, enquanto outros componentes são parcialmente retidos. O permeado (rico em CO_2) é direcionado para a bomba B1 levando para o segundo módulo (M2), enquanto o retido segue para o topo como corrente residual. O processo é repetido para o terceiro módulo (M3) que é a etapa final de purificação, o CO_2 concentrado pode ser armazenado ou utilizado para produção de químicos, como combustíveis, usado para recuperação avançada de petróleo ou até mesmo para criação de microalgas (JIANG et al., 2023).

Foi considerado que as membranas nos três passos (M1, M2 e M3) são do mesmo tipo e, portanto, possuem as mesmas características de permeância (de CO_2 e N_2) e a mesma seletividade entre esses gases. Além disso, foi considerado que as propriedades dessas membranas seriam da Polaris de 3ª geração que possui permeância de CO_2 igual a 3000 GPU e seletividade CO_2/N_2 de 55 (BATOON et al., 2022).

4.1.1. **DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS E PARÂMETROS DO MODELO**

Para a simulação do processo de separação por membranas, foram definidos os dados de entrada representativos das condições operacionais do sistema. As variáveis consideradas incluem a vazão volumétrica (Qin) e vazão molar de entrada (Fin), bem como a pressão de alimentação (Pin) e a pressão do lado do permeado (Pperm) (FUJIKAWA; SELYANCHYN; KUNITAKE, 2020). Além disso, foram utilizadas a temperatura de operação (T) e as frações molares dos componentes da mistura gasosa — dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio (N_2) — tanto na entrada quanto na corrente retida (FUJIKAWA; SELYANCHYN; KUNITAKE, 2020), a fim de avaliar a eficiência da separação. A Tabela 2 apresenta os valores adotados como variáveis de entrada para o modelo de membranas:

Tabela 2: variáveis de entrada para o modelo de membranas.

Descrição da variável	Variável	Valor
Vazão volumétrica de entrada	Qin	3 m^3/s
Vazão molar de entrada	Fin	122,62 mol/s
Pressão de entrada	Pin	101,33 Kpa
Pressão no permeado	Pperm	5,07 Kpa
Temperatura	T	25ºC
Fração molar de entrada de CO_2	X_{CO2}	0,0004
Fração molar de entrada de N_2	X_{N2}	0,9996
Fração molar no retido de CO_2	Z_{CO2}	0,0003

Fonte: elaboração própria.

O desempenho de uma membrana no processo de separação gasosa depende diretamente de suas propriedades seletivas e de transporte. Para o desenvolvimento do modelo de separação por membranas, foram considerados os parâmetros característicos do material da membrana, tais como a permeância ao CO_2 (P_{CO2}) e ao N_2 (P_{N2}), além da seletividade ($\alpha_{CO2/N2}$), que representa a razão entre as permeâncias dos dois componentes (BATOON et al., 2022).

Esses valores foram definidos com base em membranas poliméricas de alto desempenho disponíveis na literatura e foram utilizados como referência para a avaliação da eficiência do processo de separação. A Tabela 3 apresenta os parâmetros adotados no modelo:

Tabela 3: parâmetros para o modelo de membranas.

Descrição da variável	Variável	Valor
Permeância de CO_2 da membrana	P'_{CO2}	3000 GPU
Permeância de N_2 da membrana	P'_{N2}	54,54 GPU
Seletividade CO_2 /N_2 da membrana	$\alpha_{CO2/N2}$	55

Fonte: elaboração própria.

Variáveis de saída: resultados desejados ao final do cálculo, como a composição do permeado, retido, fluxos molares, eficiência de separação etc. A Tabela 4 apresenta as variáveis de saída do modelo:

Tabela 4: variáveis de saída para o modelo de membranas.

Descrição da variável	Variável
Fração molar do permeado de CO_2	Y_{CO2}
Fração molar do permeado de N_2	Y_{N2}
Fração molar do retido de N_2	Z_{N2}
Vazão molar no permeado	F_{perm}
Vazão molar no retido	F_{ret}
Fluxo molar de CO_2 pela membrana	J_{CO2}
Fluxo molar de N_2 pela membrana	J_{N2}
Área da membrana	A

Fonte: elaboração própria.

4.1.2. CÁLCULO DOS GRAUS DE LIBERDADE

Com todas as variáveis identificadas, foi feita uma análise dos graus de liberdade, com o objetivo de determinar quantas equações independentes seriam necessárias para resolver o sistema. Essa análise permitiu garantir que o número de equações fosse suficiente (e não redundante) para resolver todas as variáveis desconhecidas do modelo, assegurando a solução matemática do sistema.

$$\boldsymbol{GL = Nº\ incógnitas - Nº\ eq.independentes} \quad (11)$$

Para que seja possível resolver o sistema, sem cair em uma questão de otimização, o grau de liberdade (GL) deve ser a 0, ou seja:

$$\boldsymbol{Nº\ eq.independentes = Nº\ incógnitas} \quad (12)$$

Como o número de incógnitas é 8, são necessárias pelo menos 8 equações independentes para resolver o sistema.

4.1.3. FORMULAÇÃO DO MODELO

Nesta etapa, foram formuladas as equações que descrevem o comportamento do sistema. As principais relações utilizadas incluem:

Balanço de massa global

$$\boldsymbol{F_{in} = F_{perm} + F_{ret}} \tag{13}$$

Balanço de massa por componente

$$\boldsymbol{F_{in}\, X_{CO2} = F_{perm}\, Y_{CO2} + F_{ret}\, Z_{CO2}} \tag{14}$$

$$\boldsymbol{F_{in}\, X_{N2} = F_{perm}\, Y_{N2} + F_{ret}\, Z_{N2}} \tag{15}$$

Equações complementares:

$$\boldsymbol{X_{CO2} + X_{N2} = 1} \tag{16}$$

$$\boldsymbol{Y_{CO2} + Y_{N2} = 1} \tag{17}$$

$$\boldsymbol{Z_{CO2} + Z_{N2} = 1} \tag{18}$$

Equações de transporte de massa através da membrana

Usando como base o mecanismo de solução-difusão para ambos os gases:

$$\boldsymbol{J_{CO2} = \frac{Y_{CO2}\, F_{perm}}{A} = P'_{CO2}(P_{in}\, X_{CO2} - P_{perm}\, Y_{CO2})} \tag{19}$$

$$J_{N2} = \frac{Y_{N2}\, F_{perm}}{A} = P'_{N2}(P_{in}\, X_{N2} - P_{perm}\, Y_{N2}) \quad (20)$$

Dividindo as duas equações acima temos:

$$\frac{J_{CO2}}{J_{N2}} = \frac{P'_{CO2}(P_{in}\, X_{CO2} - P_{perm}\, Y_{CO2})}{P'_{N2}(P_{in}\, X_{N2} - P_{perm}\, Y_{N2})} \quad (21)$$

Aplicando as equações complementares:

$$\frac{Y_{CO2}}{(1 - Y_{CO2})} = \alpha_{CO2/N2} \frac{(P_{in}\, X_{CO2} - P_{perm}\, Y_{CO2})}{(P_{in}\,(1 - X_{CO2}) - P_{perm}\,(1 - Y_{CO2}))} \quad (22)$$

Rearranjando na forma de equação do segundo grau:

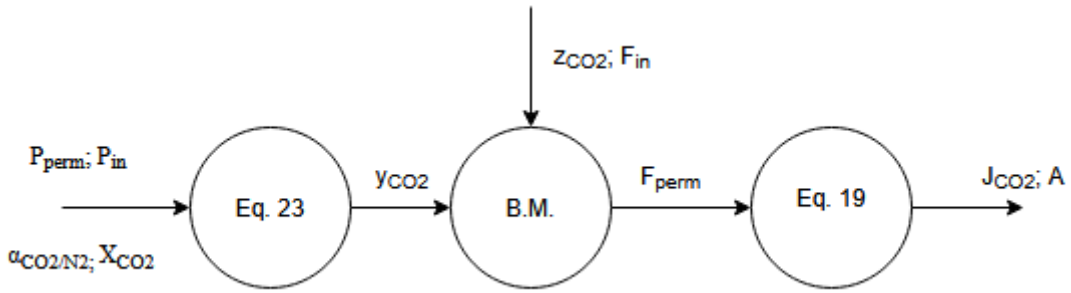
$$\left[\frac{P_{perm}}{P_{in}} - \frac{\alpha_{CO2}}{N2}(P_{perm} - P_{in})\right] Y_{CO2}^2 + \left[1 - X_{CO2} + \frac{\alpha_{CO2}}{N2} - \frac{P_{perm}}{P_{in}} + \frac{\alpha_{CO2}}{N2}(P_{perm} - P_{in})\right] Y_{CO2} - \frac{\alpha_{CO2}}{N2} X_{CO2} = 0 \quad (23)$$

São 11 equações no total sendo 8 equações independentes, possibilitando a modelagem do sistema proposto.

4.1.4. SEQUÊNCIA DE CÁLCULO

Após a definição do modelo matemático, foi necessário organizar logicamente a ordem de resolução das equações. Assim, foram identificadas as variáveis que podiam ser calculadas diretamente a partir das variáveis de entrada e parâmetros e as equações que dependiam de outras variáveis intermediárias, estabelecendo a sequência hierárquica dos cálculos. A Figura 6 abaixo representa essa sequência:

Figura 6: diagrama esquemático da sequência de cálculo utilizada.



Fonte: elaboração própria.

4.2. ESTIMATIVA DE ORDEM DE GRANDEZA DO PROCESSO COM MEMBRANAS

4.2.1. CAPEX

Para a análise de custo do CapEx do sistema de membranas foram considerados o preço dos equipamentos (membranas e bombas à vácuo), custos de instalação, montagem e custo da instrumentação.

4.2.1.1. MEMBRANAS

A área total é calculada pela soma das áreas das membranas dos 3 passos:

$$\boldsymbol{A_T = A_{M1} + A_{M2} + A_{M3}} \qquad \textbf{(24)}$$

O preço total das membranas pode ser calculado a partir da área total e do preço da membrana por área (m²):

$$\boldsymbol{C_m = A_T . P_m} \qquad \textbf{(25)}$$

Onde: C_m é igual ao custo da membrana em ($) e P_m é o preço da membrana por área em ($/m²).

4.2.1.2. BOMBAS À VÁCUO

O custo foi estimado em função a partir de uma base de dados de 2014 (“Matches’ Vacuum Pump cost - blower, dry-seal, liquid-seal.”, [s.d.]), cuja faixa de aplicação está entre 0,897 m³/s e 10,383 m³/s, para a primeira bomba e 0,165 m³/s - 0,944 m³/s para a segunda bomba, não exigindo correção de escala. Então teve seu custo corrigido para 2025 utilizando os valores de índice de custo de planta de engenharia química (CEPCI) de 2014 igual a 576,1 (“The Chemical Engineering Plant Cost Index - Chemical Engineering”, 2014) e de 2025 igual a 800 (“The Chemical Engineering Plant Cost Index - Chemical Engineering”, 2025).

$$\boldsymbol{C_{b2025} = C_{b2014} \cdot \left(\frac{CEPCI_{2025}}{CEPCI_{2014}}\right)} \quad (26)$$

O custo foi então nacionalizado utilizando o fator de nacionalização ($\boldsymbol{F_N}$) igual a 1,25 de acordo com a seguinte equação:

$$\boldsymbol{C_{bBrasil} = C_{bUSA} \cdot F_N} \quad (27)$$

4.2.1.3. INSTALAÇÃO, MONTAGEM E INSTRUMENTAÇÃO

Os custos de instalação, montagem e instrumentação foram estimados como uma porcentagem do custo dos equipamentos. Para membranas, foi estimado 20% do custo dos equipamentos (TURTON et al., 2018).

4.2.2. OPEX

Para a análise de custo do OpEx do sistema de membranas foi considerado a energia gasta pelos equipamentos por dia de operação (kWh/dia), a tarifa da energia em ($/kWh) e a vazão mássica de CO_2 no permeado da última membrana em (Kg CO_2 / dia) para chegar no valor normalizado de custo por massa de CO_2 ($/Kg CO_2).

O consumo de energia das bombas à vácuo foi calculado utilizando as equações a seguir com a eficiência (η) estimada em 70%:

$$\mathbf{W_{ideal} = F.R.T.\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)} \quad (28)$$

$$\mathbf{W_r = \frac{W_{ideal}}{\eta}} \quad (29)$$

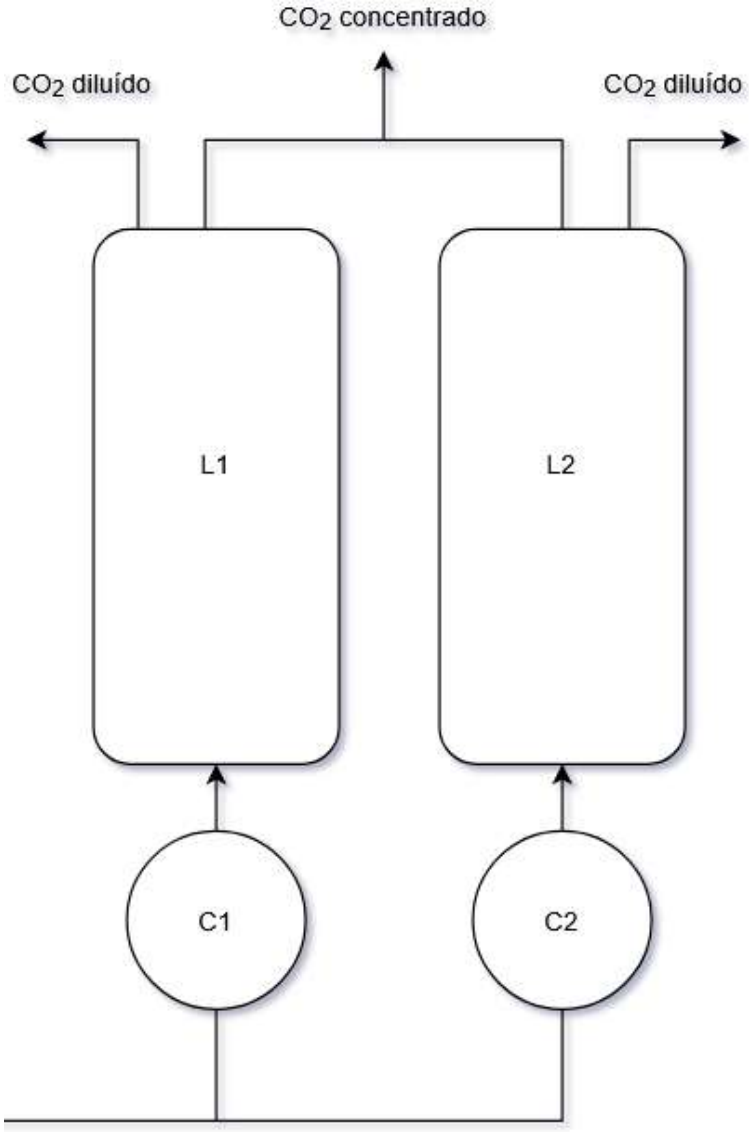
Onde ($\mathbf{W_{ideal}}$) é o trabalho ideal, (F) a vazão molar do gás, (R) a constante universal dos gases ideais, ($\boldsymbol{P_1}$) pressão inicial do gás e ($\boldsymbol{P_2}$) a pressão final do gás.

4.3. DESENVOLVIMENTO DO MODELO PARA SIMULAÇÃO DO PROCESSO COM LEITO DE ADSORÇÃO

O desenvolvimento do modelo para simulação do processo do leito de adsorção para separação de CO_2 envolve a formulação matemática baseada nos balanços de massa em um volume de controle.

Para a presente modelagem foi considerada dois leitos, um ativo e outro em regeneração, de forma a ter uma recuperação constante de CO_2. A Figura 7 mostra um diagrama esquemático do processo de separação por leito de adsorção modelado:

Figura 7: diagrama esquemático do processo com leito de adsorção.



Fonte: elaboração própria.

Este diagrama representa um sistema de captura de CO_2 com leitos adsorventes em batelada (L1 e L2), operando em ciclos alternados. Os compressores (C1 e C2) garantem a movimentação dos fluxos. Durante a fase de adsorção, o gás com CO_2 entra no leito (por C1 ou C2), e o CO_2 é retido pelo material adsorvente. O gás com CO_2 diluído sai pelos lados. Na fase de dessorção/regeneração, aquece-se o leito para liberar o CO_2 capturado, obtendo um fluxo de CO_2 concentrado na saída superior.

Foi considerado que os 2 leitos de adsorção teriam o mesmo tamanho e mesmo adsorvente e que esse adsorvente seria a zeólita 13X por conta da sua maior capacidade de adsorção de CO_2 quando comparada a outros adsorventes como o carvão ativado e zeólita 4A

(HAUCHHUM; MAHANTA, 2014). Além disso, a zeólita 13X é altamente regenerável, o que reduz o CapEx envolvido com a troca de adsorvente (SIRIWARDANE et al., 2001).

4.3.1. FORMULAÇÃO DO MODELO

O balanço de massa mencionado é realizado no volume de controle onde (z) é a coordenada relacionada à altura do leito. O balanço de massa do adsorvato no fluido ao longo do leito pode ser expresso da seguinte forma (RICHARDSON & HARKER, 2002):

$$\boldsymbol{uA\varepsilon C - \left[uA\varepsilon C + \frac{\partial(uA\varepsilon C)}{\partial z}\right] = \frac{\partial(\varepsilon ACdz)}{\partial t} + perdas} \tag{30}$$

No qual (A) é a área transversal do leito, (ε) é a porosidade do adsorvente, (C) é a concentração de adsorvato no fluído, (u) é a velocidade intersticial e (t) é o tempo.

As perdas representadas na equação anterior referem-se à remoção do soluto da fase líquida durante o processo de adsorção. Considerando que a taxa de remoção do soluto da fase líquida é igual à taxa de acumulação na fase adsorvida, obtém-se a seguinte expressão:

$$\textbf{Taxa de adsorção} = \frac{\partial[(1-\varepsilon)AC_s dz]}{\partial t} \tag{31}$$

Onde (C_s) é a concentração da fase adsorvida.

Após substituir as equações, onde (m) é função dos espaços entre partículas do leito, dá-se:

$$m = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \tag{32}$$

$$\left(\frac{\partial(uC)}{\partial z}\right)_t + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z = -\frac{1}{m}\left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_z \tag{33}$$

Que por sua vez ao ser rearranjada, obtém-se:

$$\boldsymbol{u\frac{\partial C}{\partial z}+\frac{\partial C}{\partial t}=-\frac{1}{m}\frac{\partial C_s}{\partial C}\frac{\partial C}{\partial t}} \tag{34}$$

Com $u\frac{\partial C}{\partial z}$ = f' (C), então:

$$\boldsymbol{u\frac{\partial C}{\partial z}+\frac{\partial C}{\partial t}=-\frac{1}{m}f'(C)\frac{\partial C}{\partial t}} \tag{35}$$

A seguinte relação também pode ser estabelecida:

$$\boldsymbol{\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z=-\left(\frac{\partial C_s}{\partial z}\right)_t\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_c} \tag{36}$$

Que pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$\boldsymbol{\left\{u-\left[1+\frac{1}{m}f'(C)\right]\frac{\partial z}{\partial t}\right\}\frac{\partial C}{\partial z}=0} \tag{37}$$

Para que a equação possa ser aplicada em casos de equilíbrio é necessário considerar a concentração de adsorvato no fluido (C) constante:

$$\boldsymbol{\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_c=\frac{u}{1+\frac{1}{m}f'(C)}} \tag{38}$$

A integração com C constante:

$$\boldsymbol{\frac{ut}{1+\frac{1}{m}f'(C)}=z-z_0} \tag{39}$$

O termo z_0 está relacionado à posição da concentração de adsorvato (C) no fluido inicial. Para um leito de adsorção inicialmente livre de adsorvato, z_0 é zero para todos os valores de C.

A condição na qual o leito é operado próximo do equilíbrio é quando a vazão de alimentação é baixa. Nesta condição a dispersão longitudinal é pouco importante. Soluções matemáticas para a condição de equilíbrio foram encontradas por Lapidus e Amundson e por Levenspiel e Bischoff (RICHARDSON & HARKER, 2002):

$$\frac{\boldsymbol{C}}{\boldsymbol{C_0}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\left\{\mathbf{1} + \boldsymbol{erf}\left[\left(\frac{\boldsymbol{uz}}{\mathbf{4}\boldsymbol{D_L}}\right)^{\mathbf{1/2}} \frac{(\boldsymbol{t} - \boldsymbol{t_{min}})}{(\boldsymbol{tt_{min}})^{\mathbf{1/2}}}\right]\right\} \tag{40}$$

Onde (t_{min}) é o tempo mínimo, em dadas condições de escoamento, para saturar um leito de comprimento z, ($\boldsymbol{D_L}$) é a difusividade axial e (C_0) é a constante de adsorvato no fluido entrando no leito. O tempo mínimo é dado pela expressão a seguir:

$$\boldsymbol{t_{min}} = \left(\mathbf{1} + \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{m}}\frac{\boldsymbol{C_{S\infty}}}{\boldsymbol{C_0}}\right)\frac{\boldsymbol{z}}{\boldsymbol{u}} \tag{41}$$

Sendo ($C_{S\infty}$) a concentração da fase adsorvida em equilíbrio com C_0, que pode ser calculado através da concentração máxima da fase adsorvida em massa de adsorvente que é calculada utilizando a isoterma de Langmuir:

$$\boldsymbol{q} = \frac{\boldsymbol{q_m}.\boldsymbol{K}.\boldsymbol{p_{CO2}}}{\mathbf{1} + \boldsymbol{K}.\boldsymbol{p_{CO2}}} \tag{42}$$

Onde, (q) é a quantidade de adsorvato adsorvida por massa de adsorvente, ($\boldsymbol{q_m}$) é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente e (K) á a constante de equilíbrio de adsorção.

Para estimar a perda de carga num leito de adsorção a equação de Darcy foi utilizada:

$$-\frac{\Delta \boldsymbol{P}}{\boldsymbol{\rho g}} = \left(\frac{\boldsymbol{W_A}}{\boldsymbol{g}}\right)_{\boldsymbol{MP}} = \frac{\boldsymbol{L}}{\boldsymbol{\rho g}}\left[\frac{\boldsymbol{\mu}}{\boldsymbol{k}} + \frac{\boldsymbol{c\rho g}}{\sqrt{\boldsymbol{k}}}\right]\boldsymbol{v} \tag{43}$$

O Termo (W_A) representa a energia dissipada devido ao atrito por unidade de massa de fluido. Os outros termos presentes na equação são a altura do leito (L), massa específica da água (ρ), viscosidade da água (μ), permeabilidade (κ), a aceleração da gravidade (g), o fator (c), que é um fator empírico adimensional relacionado à contribuição da perda de carga inercial no escoamento do fluido através do leito poroso, e a velocidade superficial da coluna (v). Esta velocidade superficial pode ser determinada através da razão entre a vazão de água na coluna e a área da secção transversal da coluna.

A permeabilidade (κ) é dada pela expressão a seguir:

$$\boldsymbol{k = \frac{(D_p \Phi)^2 \varepsilon_p^3}{36\beta(1-\varepsilon_p)^2}} \tag{44}$$

Onde (D_P) é o diâmetro médio de Sauter, (Φ) é a esfericidade, (ε_p) é a porosidade do meio e (β) é o fator estrutural ($\beta \approx 4{,}5$).

O fator (c) pode ser calculado através de um outro parâmetro adimensional (Ω) e da porosidade e ambos podem ser calculados da seguinte forma (MASSARANI, 2002):

$$\boldsymbol{c = \frac{\Omega}{\varepsilon_p^{3/2}}} \tag{45}$$

$$\boldsymbol{\Omega = \left[0{,}13\left(\frac{k_0}{k}\right)^{0{,}37} + 0{,}10\left(\frac{k_0}{k}\right)^{0{,}01}\right]^{0{,}98}} \tag{46}$$

Os intervalos de aplicação da Equação 4.48 são:

$$\boldsymbol{k_0 = 10^{-6} cm^2}$$
$$\boldsymbol{0{,}15 < \varepsilon_p < 0{,}75}$$
$$\boldsymbol{10^{-9} < k < 10^{-3} cm^2}$$

A velocidade superficial do fluido (v) é relacionada com a velocidade e intersticial por (MASSARANI, 2002):

$$\boldsymbol{v = \varepsilon_p u} \tag{47}$$

4.3.2. DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS E PARÂMETROS DO MODELO

A próxima etapa consiste na definição de dados referentes às variáveis de entrada, como vazão volumétrica de entrada (Qin), pressão de entrada no leito (Pin), temperatura (T), concentração de adsorvato no fluído de entrada (C_0), concentração de adsorvato no fluido de saída (C), fração molar de entrada de N_2 (X_{N2}) e CO_2 (X_{CO2}), que foram retiradas das condições de processo das membranas para fim comparativo. Outras variáveis como a altura (z) e diâmetro

(d_L) do leito foram estimadas como dados iniciais para o cálculo. A Tabela 5 os valores utilizados como dados de entrada:

Tabela 5: variáveis de entrada para o modelo de leito adsorvente.

Descrição da variável	Variável	Valor
Vazão volumétrica de entrada	Q_{in}	3 m³/s
Vazão molar de entrada	F_{in}	122,62 mol/s
Pressão de entrada no leito	P_{in}	110 Kpa
Temperatura	T	25ºC
Altura do leito	z	1 m
Diâmetro do leito	d_L	0,65 m
Concentração de adsorvato (CO_2) no fluido de entrada	C_0	1,63495E-08 kmol/m³
Concentração de adsorvato (CO_2) no fluido de saída	C	1,22622E-08 kmol/m³
Fração molar de entrada de N_2	X_{N2}	0,9996
Fração molar de entrada de CO_2	X_{CO2}	0,0004

Fonte: elaboração própria.

Além das variáveis operacionais e geométricas, o modelo do leito adsorvente requer parâmetros físicos e termodinâmicos específicos para a caracterização do meio poroso e do comportamento de adsorção. Esses parâmetros incluem propriedades do leito, como densidade aparente (ρ_L) (“BASF 13X Molecular Sieve”, [s.d.]), porosidades inter- e intraparticular (ε_i e ε_p) (TINGELINHAS et al., 2023), além de propriedades do adsorvente, como os parâmetros da isoterma de Langmuir (q_m e K) (HAUCHHUM; MAHANTA, 2014). Adicionalmente, são considerados aspectos relacionados ao transporte de massa e escoamento, como a difusividade axial (D_L) (DANTAS et al., 2011), diâmetro de partícula (D) (“BASF 13X Molecular Sieve”, [s.d.]), esfericidade das partículas (Φ) que foi estimada como 0,9, constante de permeabilidade (K_0) que foi calculado e propriedades do fluido, como viscosidade (μ) e densidade (ρ_{ar}). A Tabela 6 apresenta todos os parâmetros utilizados na modelagem do leito adsorvente:

Tabela 6: parâmetros para o modelo de leito adsorvente.

Descrição da variável	Variável	Valor
Densidade aparente do leito	ρ_L	700 Kg/m³
Porosidade interparticular	ε_i	0,5
Porosidade intraparticular	ε_p	0,21
Difusidade longitudinal	D_L	8,00E-06 m²/s
Parâmetro isoterma Langmuir 1	q_m	4,245
Parâmetro isoterma Langmuir 2	K	19,031
Diâmetro de partícula	D	0,0025 m
Esfericidade	Φ	0,9
Fator estrutural	β	4,5
Constante de permeabilidade	K_0	1,00E-06
Viscosidade do fluido (ar)	μ	1,85E-05 Pa.s
Gravidade	g	9,80665 m/s²
Densidade do fluido (ar)	ρ_{ar}	1,184 Kg/m³

Fonte: elaboração própria.

A Tabela 7 apresenta as variáveis de saída do modelo utilizado para descrever a adsorção.

Tabela 7: variáveis de saída para o modelo de leito adsorvente.

Descrição da variável	Variável
Concentração máxima da fase adsorvida em massa de adsorvente	q_{ads}
Concentração máxima da fase adsorvida em volume de adsorvente	$C_{s\infty}$
Porosidade total do leito	ε
Velocidade intersticial	u
Razão de vazio intersticial	m
Tempo mínimo de saturação	t_{min}
Tempo de adsorção para concentração de adsorvato na saída	t
Velocidade superficial da coluna	v
Permeabilidade	k
Parâmetro adimensional 1	Ω
Parâmetro adimensional 2	c
Perda de carga	ΔP

Fonte: elaboração própria.

4.4. ESTIMATIVA DE ORDEM DE GRANDEZA DO PROCESSO COM LEITO DE ADSORÇÃO

4.4.1. CAPEX

Para a análise de custo do CapEx para o processo com leito de adsorção foram considerados o preço dos equipamentos (Vaso, compressor e adsorvente), custos de instalação, montagem e custo da instrumentação.

4.4.1.1. VASO

O custo foi estimado a partir de uma base de dados Capcost de 2017 (TURTON, 2017), cuja faixa de aplicação é de 0,3 m³ a 520 m³, não necessitando de ajustes de escala. Após teve seu custo corrigido para 2025 utilizando os valores de índice de custo de planta de engenharia

química (CEPCI) de 2017 igual a 567,5 (“The Chemical Engineering Plant Cost Index - Chemical Engineering”, 2017) e de 2025 igual a 800 (“The Chemical Engineering Plant Cost Index - Chemical Engineering”, 2025).

$$\boldsymbol{C_{v2025} = C_{v2017} \cdot \left(\frac{CEPCI_{2025}}{CEPCI_{2017}}\right)} \quad (48)$$

Em seguida foi feita a nacionalização utilizando o fator de nacionalização ($\boldsymbol{F_N}$) igual a 1,25 de acordo com a seguinte equação:

$$\boldsymbol{C_{vBrasil} = C_{vUSA} \cdot F_N} \quad (49)$$

4.4.1.2. COMPRESSOR

Similarmente ao vaso, o custo foi estimado em função a partir de uma base de dados Capcost de 2017 (TURTON, 2017), cuja faixa de aplicação é de 93,212 kW a 2237,1 kW, necessitando de ajustes de escala feito através da equação 48. Após teve seu custo corrigido para 2025 utilizando os valores de índice de custo de planta de engenharia química (CEPCI) de 2017 igual a 567,5 (“The Chemical Engineering Plant Cost Index - Chemical Engineering”, 2017) e de 2025 igual a 800 (“The Chemical Engineering Plant Cost Index - Chemical Engineering”, 2025).

$$\boldsymbol{C_{c2017} = C_{cref} \cdot \left(\frac{Pot}{Pot_{ref}}\right)^{0,6}} \quad (50)$$

$$\boldsymbol{C_{c2025} = C_{c2017} \cdot \left(\frac{CEPCI_{2025}}{CEPCI_{2017}}\right)} \quad (51)$$

Então, a nacionalização foi feita utilizando o fator de nacionalização ($\boldsymbol{F_N}$) igual a 1,25 de acordo com a seguinte equação:

$$\boldsymbol{C_{cBrasil} = C_{cUSA} \cdot F_N}$$

4.4.1.3. ADSORVENTE

Foi considerado o volume de adsorvente usado e o preço da zeólita 13x por volume igual a 1,65€/Kg (TINGELINHAS et al., 2023) e densidade aparente de 750 Kg/ m³. Após correção temporal (CEPCI 2023 = 797,9 e CEPCI 2025 = 800) e de nacionalização (fator de nacionalização = 1,25) o custo corrigido usado é de 1799,098 $/ m³:

$$\boldsymbol{C_a = V.P_a} \tag{53}$$

4.4.1.4. INSTALAÇÃO, MONTAGEM E INSTRUMENTAÇÃO

Os custos de instalação, montagem e instrumentação foram estimados como uma porcentagem do custo dos equipamentos. Para o leito, foi estimado 30% do custo dos equipamentos (TURTON et al., 2018).

4.4.2. OPEX

Para o cálculo do OpEx como principal componente foram consideradas as energias inerentes ao processo, como as energias de operação do compressor, da dessorção e da remoção de umidade da corrente de entrada.

4.4.2.1. CUSTO DE OPERAÇÃO DO COMPRESSOR

O consumo de energia dos compressores foi calculado utilizando as equações a seguir com a eficiência (η) estimada em 70%:

$$\boldsymbol{W_{ideal} = \frac{k}{k-1} . P_1 . Q_{in} . \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]} \tag{54}$$

$$\mathbf{W}_r = \frac{\boldsymbol{W_{ideal}}}{\boldsymbol{\eta}} \tag{55}$$

Onde (k) é a razão das capacidades caloríficas, definida como $\boldsymbol{k} = \frac{\boldsymbol{C_p}}{\boldsymbol{C_v}}$.

4.4.2.2. CUSTO DESSORÇÃO

Calor total de dessorção foi calculado somando o calor sensível e o calor emitido pela dessorção de CO_2 do adsorvente estimando uma temperatura de dessorção de 95ºC (XU et al., 2024):

$$\boldsymbol{Q_{total} = Q_{sensível} + Q_{dessorção}} \tag{56}$$

$$\boldsymbol{Q_{sensível} = m_{adsorvente} . C_p . \Delta T} \tag{57}$$

$$\boldsymbol{Q_{sensível} = q_{CO2} . \rho . \Delta H_{ads}} \tag{58}$$

4.4.2.3. CUSTO REMOÇÃO DE UMIDADE

O calor de condensação ($\boldsymbol{Q_{desumidificação}}$) para remoção da umidade do ar foi calculado por:

$$\boldsymbol{Q_{desumidificação} = \dot{m}_{H2O} . \Delta H_{vap}} \tag{59}$$

Onde ($\boldsymbol{\dot{m}_{H2O}}$) é a vazão mássica de vapor de água a ser removido e ($\boldsymbol{\Delta H_{vap}}$) é a entalpia de vaporização da água.

5. ANÁLISE DOS RESULTADOS

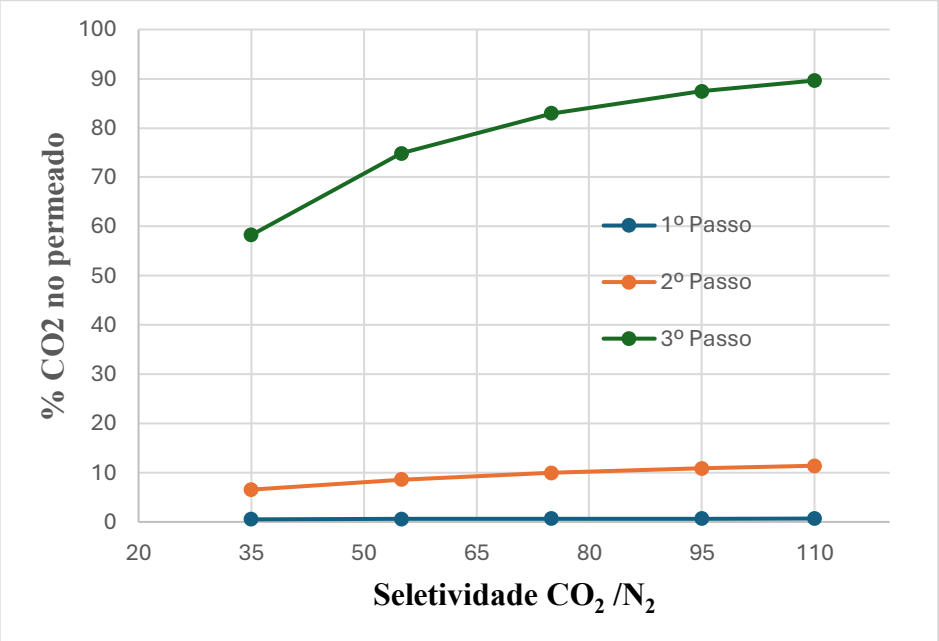
Para os resultados de ambos os sistemas foram mantidos fixos os valores explicitados nos itens 4.1.1 e 4.3.2, de acordo com o sistema, e apenas as variáveis de entrada foram alteradas como apresentados nos gráficos.

5.1. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

A modelagem do sistema de separação por membranas é uma ferramenta essencial para a compreensão e o dimensionamento desses processos, permitindo prever o comportamento do sistema sob diferentes condições operacionais.

As figuras a seguir mostram os resultados referentes à modelagem do processo de separação com membranas na configuração apresentada na Figura 5, verificando o efeito do aumento da seletividade e razão de pressão (P_{in} / P_{perm}) na fração de CO_2 na corrente de saída de cada passo do processo. A simulação foi realizada para vários valores de seletividade e razão de pressão.

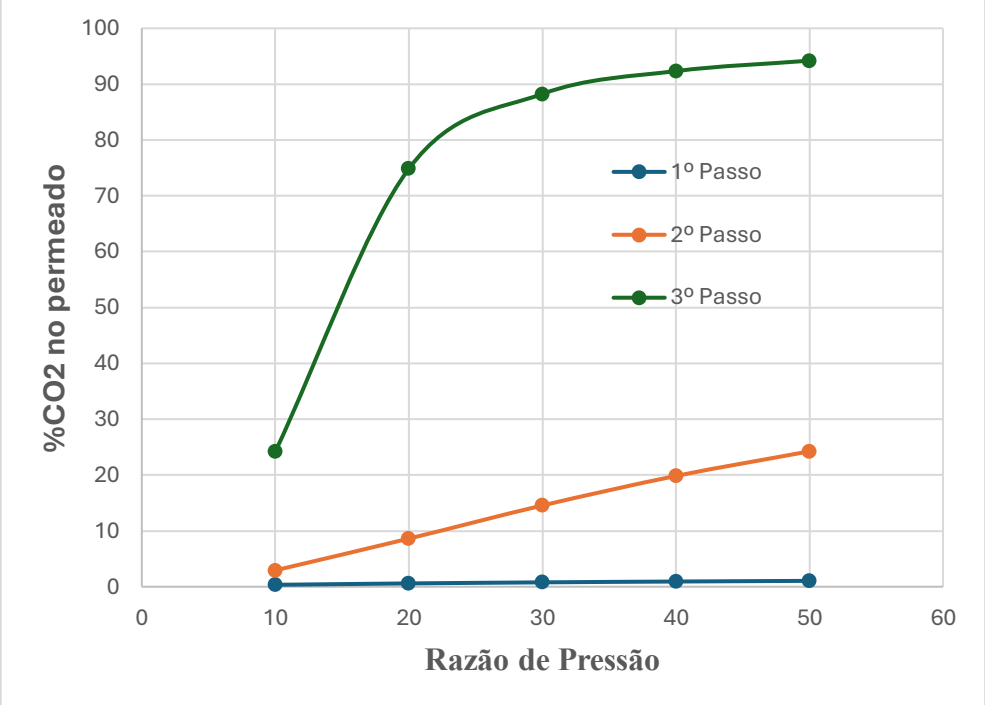
Figura 8: Concentração de CO_2 no permeado de cada passo do processo de permeação em função da seletividade da membrana.



Fonte: elaboração própria.

O gráfico na Figura 8 mostra que à medida que a seletividade da membrana aumenta, a concentração de CO_2 na saída de cada passo do processo de permeação também se eleva, principalmente no terceiro passo, que utiliza como alimentação o permeado do segundo passo. Isso ocorre porque membranas mais seletivas discriminam melhor o CO_2 em relação ao N_2, permitindo maior pureza do permeado, cujo efeito é intensificado em cascata com a introdução de mais passos de permeação. O efeito é mais expressivo no terceiro passo, com aumento acentuado da concentração de CO_2, o que indica o papel crítico dos passos sucessivos de permeação na purificação do CO_2. Essa tendência demonstra a importância de utilizar membranas de alta seletividade em sistemas de permeação com arranjos com múltiplas etapas.

Figura 9: Concentração de CO_2 no permeado de cada passo de permeação em função da razão de pressão no sistema.



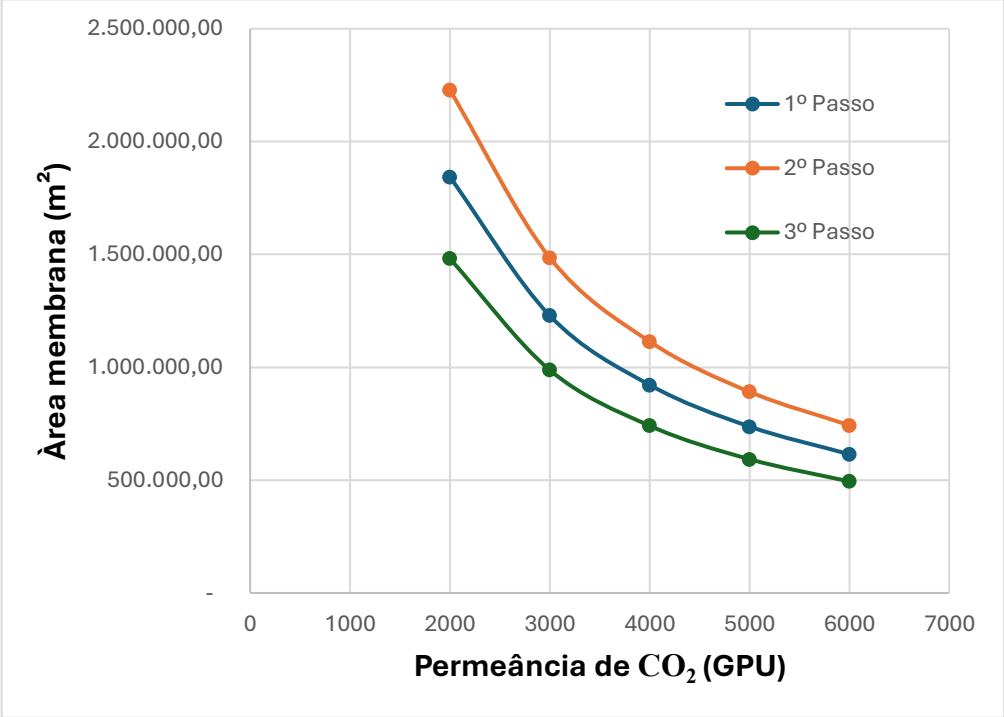
Fonte: elaboração própria.

A razão entre as pressões de alimentação e do permeado exerce influência significativa sobre a separação. Para todos os passos de permeação, o aumento da razão de pressão favorece a transferência seletiva do CO_2, com maior ganho observado no terceiro passo, que atinge concentrações de CO_2 superiores a 90% com razões acima de 30. Já o primeiro passo apresenta crescimento linear e modesto, típico de um estágio de pré-concentração. Essa análise reforça que o aumento da razão de pressão nos módulos intermediários e finais é mais efetivo para melhorar a pureza do CO_2, e que a compressão deve ser otimizada para cada estágio. Percebe-

se também que esse aumento chega ao começo de um platô por volta dos valores de 110 para a seletividade e 40 para a razão de pressão.

Uma outra simulação foi feita considerando o aumento da permeância e da pressão de entrada sobre a demanda de área da membrana. A simulação foi realizada para vários valores de permeância e pressão de entrada.

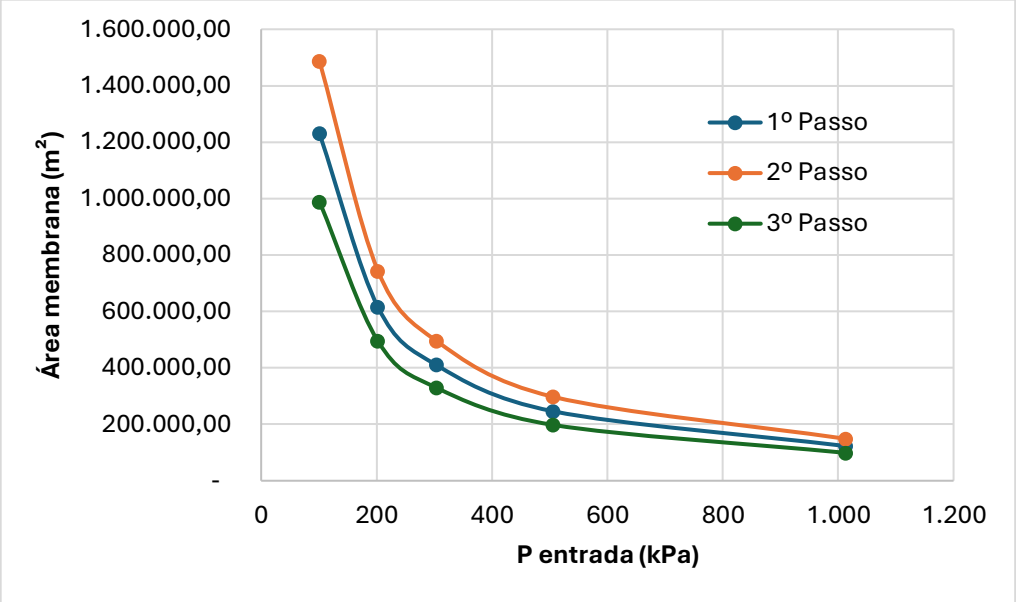
Figura 10: Área da membrana necessária para remoção CO_2 em função a permeância da membrana.



Fonte: elaboração própria.

No gráfico da Figura 10 a área necessária de membrana diminui com o aumento da permeância. Como esperado, membranas com alta permeância permitem maior fluxo de CO_2 por unidade de área, reduzindo os custos com área de módulo, reduzindo o CapEx. Os primeiros passos, quando comparado ao terceiro passo, demanda mais área devido à menor concentração de CO_2 na entrada, exigindo maior superfície para captar a mesma quantidade de CO_2. O comportamento observado confirma que, embora membranas mais permeáveis sejam vantajosas em termos de área, é necessário equilibrar com a seletividade para manter a eficiência da separação.

Figura 11: Área da membrana necessária para a remoção de CO_2 em função da pressão de entrada de cada passo do sistema de permeação.



Fonte: elaboração própria.

O gráfico na Figura 11 mostra que à medida que a pressão de entrada de cada passo aumenta, a área de membrana necessária diminui drasticamente. Isso se dá porque a força motriz para a separação é ampliada, aumentando o fluxo de CO_2 e reduzindo a necessidade de área instalada. A queda é mais pronunciada nos passos iniciais, que processam maior volume gasoso com menor teor de CO_2. Contudo, é importante destacar que o aumento da pressão está associado a maior consumo energético com compressão, e esse efeito precisa ser avaliado em conjunto, considerando o OpEx do sistema.

Para o cálculo dos custos de investimento e operação foi usado como base os parâmetros da membrana Polaris de 3ª geração (BATOON et al., 2022) e as condições de processo explicitadas no item 4.1.1 desse trabalho. O preço da membrana por área (Prm) foi estimado de forma conservadora a partir do intervalo 27-80/m² (ZHAI, 2019) enquanto o preço da energia foi cotado como o preço da energia do Rio de Janeiro atualizado no mês de janeiro de 2025 que apresenta R$ 1,40 por kWh (“Mapa de tarifas de energia no Brasil - Clarke Energia”, 2025). Este valor foi então convertido para dólar com a cotação de 5,58 dólares por real.

Além disso, foram incluídas duas situações hipotéticas para o cálculo de custo: membrana hipotética com 6000 GPU (hipótese 1) e pressão de entrada hipotética de 1013,25 kPa (hipótese 2). Segue na Tabela 8 a seguir o custo de CapEx e OpEx do processo com membranas.

Tabela 8: resultados dos cálculos de energia e custo da membrana considerando a membrana Polaris de 3ª geração, membrana hipotética com maior permeância e cenário com pressão de entrada maior.

Custos de capital					
Descrição	Variável	Condição inicial	Valor Hipotético 1	Valor Hipotético 2	Unidade
Área da Membrana M1	A1	1.229.216,78	614.608,39	122.921,68	m²
Área da Membrana M2	A2	1.485.762,04	742.881,02	148.576,20	m²
Área da Membrana M3	A3	987.979,93	493.989,97	98.797,99	m²
Preço da membrana por Área	Prm	30	30	30	$/m²
Custo da membrana	Cm	111.088.762,40	55.544.381,20	11.108.876,24	$
Custo bomba 1		92.171,50	92.171,50	92.171,50	$
Custo bomba 2		13.886,48	13.886,48	13.886,48	$
Custo compressor		-	-	860.440,90	$
Custo total dos equipamentos	Ce	111.194.820,38	55.650.439,18	12.075.375,11	$
Custo de instalação, montagem e instrumentação		22.238.964,08	11.130.087,84	2.415.075,02	$
Custo total		133.433.784,45	66.780.527,01	14.490.450,13	$

Custos operacionais					
Descrição	Variável	Condição inicial	Valor Hipotético 1	Valor Hipotético 2	Unidade
Consumo de energia Bombas à vacuo	Wr	1323,230978	1323,230978	1323,230978	KWh
Consumo de energia compressor	Wr	-	-	1414,544211	KWh
Consumo de energia total	Et	31757,54346	31757,54346	65706,60452	KWh/dia
Tarifa de energia	Pe	0,25	0,25	0,25	$/KWh
Custo da energia por dia	Cem	7.967,84	7.967,84	16.485,53	$/dia
Vazão mássica de CO2 no permeado por dia		46,64	46,64	46,64	Kg CO2/dia
Energia por KgCO2/dia		28,37	28,37	28,37	KWh/KgCO2/dia
Custo por Kg de CO2		170,82	170,82	353,43	$/Kg CO2

Fonte: elaboração própria.

A análise econômica do processo de separação de CO_2 atmosférico utilizando membranas revelou um investimento de capital elevado e um custo operacional significativamente alto por unidade de massa de CO_2 capturado.

O principal componente do CapEx é o custo associado às membranas, totalizando aproximadamente 111 milhões de dólares, valor fortemente influenciado pela grande área de membrana requerida. Os três passos do sistema de permeação demandaram juntos mais de 3,7 milhões de metros quadrados de área de membrana, sendo o segundo passo o mais exigente em termos de área, seguido pelos primeiro e terceiros passos. A magnitude do investimento reflete

a baixa concentração de CO_2 no ar atmosférico e a consequente necessidade de grandes superfícies para garantir a recuperação desejada de CO_2.

Os custos operacionais se mostraram igualmente desafiadores. Quando normalizado pela massa de CO_2 capturada, o consumo energético é de aproximadamente 28,37 kWh por kg de CO_2, resultando em um custo operacional de 170,82 $/kg CO_2. O custo de energia por Kg de CO_2 por dia (kWh/Kg CO_2/dia) calculado é próximo ao reportado por (FUJIKAWA; SELYANCHYN; KUNITAKE, 2020), que reportou entre 12 e 16 KWh/Kg CO_2/dia por estágio de separação.

Na Hipótese 1, a adoção de uma membrana com maior permeância permitiu uma redução de 50% na área total de membrana necessária. Como o custo da membrana é diretamente proporcional à área instalada, o investimento nesse componente caiu de aproximadamente US$ 111 milhões para US$ 55,5 milhões. Considerando também os custos de instalação e montagem, o CapEx total foi reduzido pela metade, passando de US$ 133,6 milhões para cerca de US$ 67 milhões. Importante destacar que, nessa configuração, o consumo energético não foi alterado, mantendo-se em 1.323 kWh/dia. Assim, a Hipótese 1 se apresenta como uma alternativa vantajosa, com menor custo de capital sem comprometer o desempenho energético.

Na Hipótese 2, a estratégia adotada foi o aumento da pressão de entrada no sistema, o que intensificou o gradiente de pressão através das membranas. Isso permitiu uma redução drástica da área requerida, cerca de 90% menor que a original, com um custo de membrana de apenas US$ 11,1 milhões e CapEx total de US$ 14,3 milhões. Contudo, essa alternativa exigiu a inclusão de compressores, elevando o consumo energético para 4.061 kWh/dia e o custo de energia para US$ 16.485,53/dia. Isso resultou em um custo por kg de CO_2 capturado de US$ 353,43, mais que o dobro do caso base. Portanto, apesar do baixo investimento inicial, a Hipótese 2 demonstrou-se economicamente inviável em operação contínua, a menos que houvesse disponibilidade de energia excedente ou subsídios energéticos.

Entende-se pelos resultados que, para a otimização do custo do processo de separação com membranas com mais de um passo de permeação, é necessário que o primeiro passo seja otimizado para uma pré-concentração, para tal é necessária uma membrana com alta permeabilidade de CO_2 de forma a diminuir a área da membrana de todos os demais passos de permeação, que por sua vez diminuirá o CapEx do projeto. Para os passos de permeação seguintes, membranas com altas seletividades são favorecidas, já que agora com um volume de

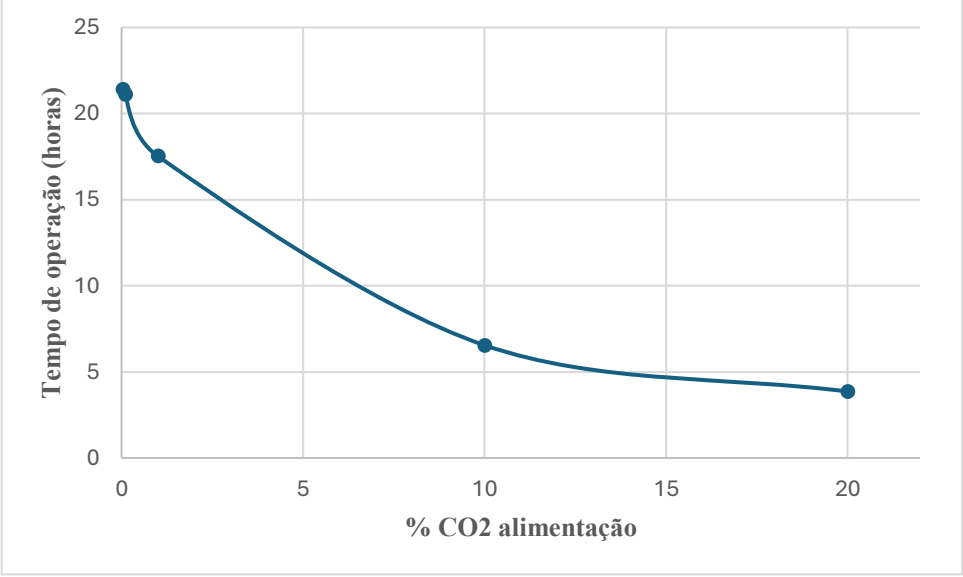
alimentação e área da membrana diminuídos, haverá redução do custo de energia por Kg de CO_2 por dia. Sobre essa otimização, Roberto Castro-Muñoz (2022) diz que, para a otimização do custo de captura, os passos de permeação posteriores necessitam ter altas seletividades com permeabilidade moderada.

Todos esses parâmetros devem ser ajustados para sistemas m-DAC, dependendo do objetivo final, seja ele a recuperação total ou uma alta pureza para aplicações posteriores.

5.2. PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM LEITO DE ADSORÇÃO

Os resultados referentes à modelagem do processo de leito de adsorção mostrados a seguir verificam a influência da porcentagem molar de adsorvato no tempo de operação. Neste caso considerou-se um leito com 1 m de altura e 0,65 m de diâmetro.

Figura 12: Efeito da concentração de CO_2 na entrada sobre o tempo de operação do leito de adsorção.

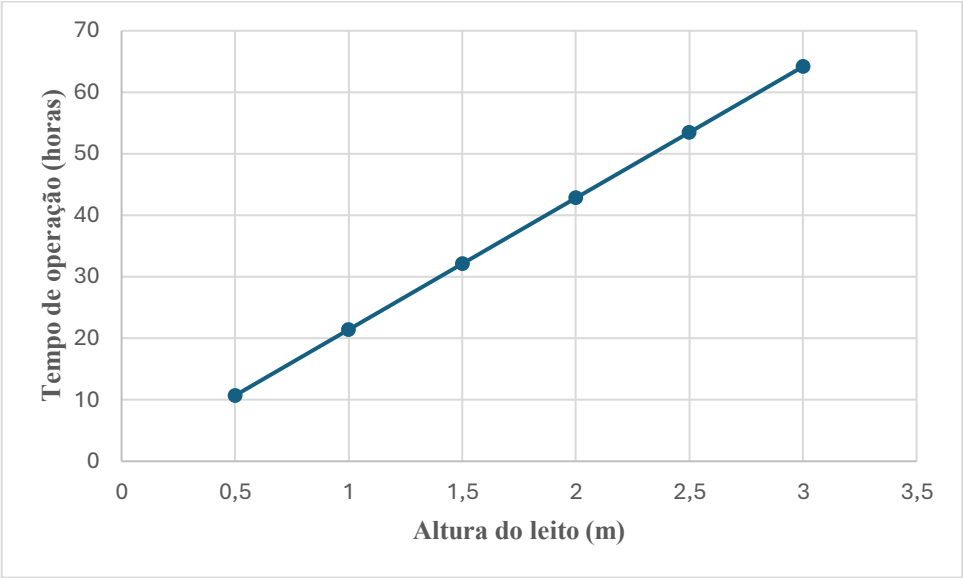


Fonte: elaboração própria.

A curva obtida indica que quanto maior a concentração de CO_2 na entrada, menor o tempo de operação necessário até a saturação do leito. Isso ocorre porque, em concentrações mais elevadas, o adsorvente atinge rapidamente sua capacidade máxima devido à maior carga de CO_2. Por outro lado, para concentrações muito baixas, como no caso de DAC, com 0,04% de CO_2, o tempo de operação é mais longo pois a carga mássica é mais diluída e o leito opera por mais tempo antes de se saturar.

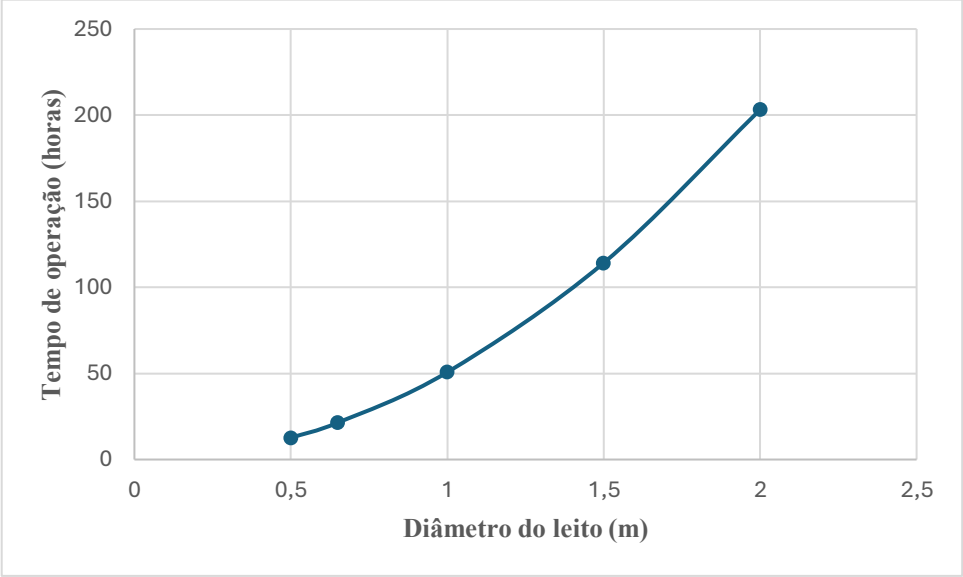
As influências da altura e do diâmetro do leito de adsorção sobre o tempo de operação, também foram investigadas:

Figura 13: Efeito da altura do leito de adsorção sobre tempo de operação (diâmetro do leito = 0,65 m).



Fonte: elaboração própria.

Figura 14: Efeito do diâmetro do leito de adsorção sobre o tempo de operação (Altura do leito = 1 m).



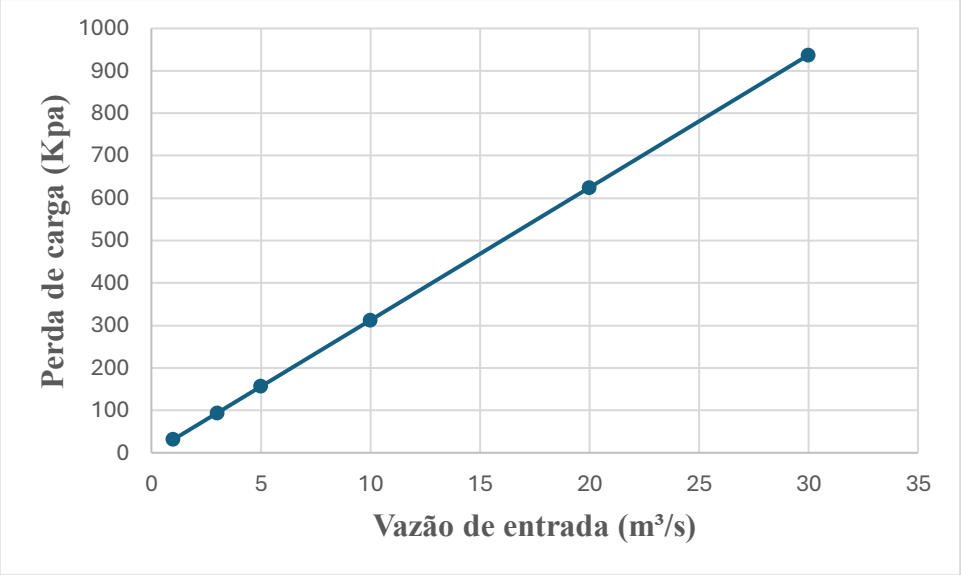
Fonte: elaboração própria.

O aumento no tempo de operação tem um relacionamento linear com a altura da coluna, porém, um aumento elevado na altura pode limitar a eficiência da transferência de massa pelo

leito. Por outro lado, o diâmetro do leito possui um maior impacto no tempo de operação, pois sua redução afeta diretamente a velocidade superficial. Observa-se uma tendência crescente e não linear entre o diâmetro do leito e o tempo de operação. À medida que o diâmetro aumenta, há um ganho quadrático na área transversal, que aumenta a quantidade de material adsorvente disponível, ampliando o tempo até que o leito necessite de regeneração. Isso demonstra uma oportunidade de otimização de custo operacional, já que tempos de ciclo maiores podem significar menos intervenções e menor consumo térmico para regeneração, diminuindo o OpEx.

A vazão de entrada tem comportamento aproximadamente linear com a perda de carga como visto a seguir:

Figura 15: gráfico da perda de carga do leito em relação a vazão de entrada no leito.



Fonte: elaboração própria.

Isso indica que, apesar de um possível regime de escoamento laminar no início, rapidamente a resistência ao escoamento aumenta com o volume de ar tratado. Tal comportamento impacta diretamente no consumo energético do sistema, pois maiores vazões exigem maior potência dos equipamentos, já que para altas vazões de entrada uma pressão maior de entrada deve ser fornecida para superar a perda de carga, influenciando o OpEx.

Para o cálculo de custo foi usado como base os parâmetros da zeólita 13x e as condições de processo explicitadas no item 4.3.2 desse trabalho. Seguem na Tabela 9 a seguir os custos de CapEx e OpEx do processo com leito de adsorção:

Tabela 9: resultados dos cálculos de energia e custo para modelo de leito adsorvente.

Custos equipamentos			
Descrição	Variável	Valor	Unidade
Volume do Leito	VL	0,332	m³
Número de Leitos	NL	2	n/a
Volume de adsorvente	Va	0,332	m³
Preço do adsorvente	Pr	1809,437	$/m³
Custo do Adsorvente	Ca	600,43	$
Número de Leitos	NL	2	n/a
Custo dos Vasos		7.149,01	$
Número de Compressores	NL	2	n/a
Custo compressores		121.624,43	$
Custo total dos equipamentos	Ce	129.373,86	$
Custo de instalação, montagem e instrumentação		38.812,16	$
Custo total		168.186,02	$
Custos operacionais			
Custo compressor			
Descrição	Variável	Valor	Unidade
Consumo de energia compressores	Wr	72,19	KWh
Consumo de energia total	Et	1.732,53	KWh/dia
Tarifa de energia	Pe	0,251	$/KWh
Custo da energia por hora	Cel	434,68	$/dia
Massa de Co2 adsorvida por m3 de adsorvente		1,09	kg/m3
Energia por KgCO2		200,37	KWh/KgCO2
Custo por Kg de CO2		50,27	$/Kg CO2
Custo dessorção			
Descrição	Variável	Valor	Unidade
Capacidade de adsorção	q	0,0353	mol CO2/Kg ads
Entalpia ads	ΔHads	20	KJ/mol CO2
Calor de dessorção	Qdes	0,328	KJ
Calor específico do adsorvente	Cp	0,92	KJ/Kg.K
Diferencial de temperatura	ΔT	368,15	K
Massa do adsorvente	mads	232,282	Kg
Calor sensível	Qsen	157,347	MJ
Calor total	Qt	157,674	MJ
Custo energia		0,0697	$/MJ
Custo por Kg de CO2		10,989	$/Kg CO2
Custo remoção umidade			
Descrição	Variável	Valor	Unidade
Vazão mássica H2O		0,0426	Kg/s
Entalpia vap H2O	ΔHvap	2,45	MJ/Kg H2O
Calor de condensação	Qdesu	375,944	MJ/h
Energia por KgCO2		12,306	KWh/KgCO2
Custo por Kg de CO2		3,088	$/Kg CO2
Custo por Kg de CO2 total		64,348	$/Kg CO2

Fonte: elaboração própria.

A estimativa de custos para o sistema de captura de CO_2 atmosférico com leitos adsorventes demonstrou uma estrutura significativamente mais econômica, tanto em termos de investimento de capital quanto nos custos operacionais, quando comparado aos 3 casos do processo com membranas.

No que se refere ao CapEx, o custo do adsorvente foi de apenas 600,43 dólares, resultado da pequena quantidade de material necessário (0,332 m^3 de volume). O CapEx total do sistema foi calculado em 168.186,02 dólares, um valor quase mil vezes menor que o do processo com membranas no caso base.

Essa diferença marcante em investimento inicial torna os leitos adsorventes particularmente atraentes para aplicações modulares ou de menor escala, como na captura direta do ar. Mesmo considerando o uso de compressores de potência significativa, o custo total de equipamentos permaneceu baixo, destacando a viabilidade técnica com infraestrutura relativamente simples.

Já a análise do OpEx, com três principais frentes de consumo energético: compressão, dessorção e remoção de umidade. Com a soma dessas contribuições, o OpEx total foi estimado em 64,348 \$/kg de CO_2, valor ainda bastante inferior ao processo com membranas. Esse resultado reforça o apelo econômico do sistema de leito adsorvente, mesmo que o processo envolva múltiplas etapas térmicas e mecânicas.

Portanto, do ponto de vista econômico, o processo baseado em adsorção mostra-se significativamente mais atrativo. A sua simplicidade operacional, o baixo consumo energético por etapa de separação e a modesta exigência de capital o tornam promissor para a captura direta do ar.

6. CONCLUSÃO

Com base nas estimativas econômicas e análises técnicas realizadas neste trabalho, verificou-se que o processo de captura de CO_2 atmosférico utilizando leitos de adsorção se mostrou mais atrativo, tanto do ponto de vista do investimento inicial (CapEx), quanto do custo operacional (OpEx), quando comparado ao processo baseado em membranas.

Muitos fatores justificam essa diferença, entre eles, a baixa concentração de CO_2 no ar atmosférico de 0,04% reduz significativamente o gradiente de pressão que é a força motriz da separação por membrana. Já nos leitos de adsorção a zeólita 13X possui uma seletividade muito alta, facilitando a operação.

Por consequência, a separação por membranas precisa de uma razão de pressão entre a pressão de entrada e pressão no permeado muito grande para balancear a baixa concentração de CO_2 na alimentação que, por sua vez, aumentam os requisitos energéticos. Já os leitos podem operar em pressões mais brandas.

Além disso, as membranas possuem custo elevado por área se comparado ao custo por volume de adsorvente, o que eleva o custo total do equipamento.

Portanto, apesar das membranas apresentarem potencial promissor para separação de gases em misturas com maior teor de CO_2, como pós-combustão, no contexto de captura direta do ar, os leitos de adsorção demonstram uma relação custo-benefício superior, tanto em termos energéticos quanto econômicos.

Esses resultados estão em consonância com as tendências observadas em projetos comerciais de DAC, como os da Climeworks (Suíça) e Carbon Engineering (Canadá), que utilizam adsorção como tecnologia principal devido à sua eficiência e menor custo por tonelada de CO_2 capturada.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como continuidade deste estudo, espera-se ampliar a modelagem computacional desenvolvida para torná-la ainda mais representativa da composição real do ar atmosférico. Atualmente, o modelo é capaz de simular a separação entre dois componentes (CO_2 e N_2), mas futuramente pretende-se expandi-lo para incorporar os demais gases relevantes presentes no ar, como o oxigênio (O_2) e o argônio (Ar), o que permitirá simular de maneira mais completa o

desempenho de membranas em condições reais. Essa extensão do modelo exigirá o refinamento do sistema de equações, com a inclusão de mais balanços molares e novos parâmetros de permeabilidade e seletividade para esses componentes.

Além disso, planeja-se aplicar a metodologia desenvolvida para a análise de outros tipos de membranas além das membranas densas consideradas neste trabalho. Pretende-se estudar, por exemplo, as membranas de transporte facilitado (FTM)**,** membranas de matriz mista (MMM), que combinam materiais poliméricos com materiais inorgânicos como zeólitas ou MOF. Avaliar essas tecnologias sob a mesma base comparativa permitirá um panorama mais amplo sobre as possibilidades tecnológicas para captura de CO_2 e contribuirá para identificar soluções mais eficientes, sustentáveis e economicamente viáveis para aplicações futuras de captura direta do ar.

REFERÊNCIAS

1. 1PointFive and Carbon Engineering. Announce Direct Air Capture Deployment Approach to Enable Global Build-Out of Plants. Disponível em: https://www.oxy.com/news/news-releases/1pointfive-and-carbon-engineering-announce-direct-air-capture-deployment-approach-to-enable-global-build-out-of-plants/. Acesso em: 3 jul. 2025.

2. ABOLFAZL JOMEKIAN; BEHBAHANI, R. M. Experimental, Modeling and AspenPlus Simulation of Different Configurations of Membrane Separation Systems for Highly Loaded CO2 Selective Pebax 1657-ZIF-8 Membrane. v. 7, n. 3, p. 209–223, 1 jul. 2021.

3. ALLEN, M. R. et al. Warming caused by cumulative carbon emissions towards the trillionth tonne. *Nature*, v. 458, n. 7242, p. 1163–1166, abr. 2009.

4. BAKER, R. W. *Membrane technology and applications.* [s.l.]: Chichester John Wiley & Sons, 2012.

5. BASF. 13X Molecular Sieve. [s.l: s.n.]. Disponível em: https://bs4f9264a9.blob.core.windows.net/assets/files/literature-library/BF-9391_13X-Molecular-Sieve_TDS_02-2024_2024-02-21-113505_xxmq.pdf. Acesso em: 20 jul. 2025.

6. BATOON, V. et al. Scale-Up Testing of Advanced PolarisTM Membrane CO2 Capture Technology. *SSRN Electronic Journal*, 2022.

7. BISHOP, B. A.; LIMA, F. V. Modeling, Simulation, and Operability Analysis of a Nonisothermal, Countercurrent, Polymer Membrane Reactor. *Processes*, v. 8, n. 1, p. 78, 7 jan. 2020.

8. CASTRO-MUÑOZ, R. et al. A new relevant membrane application: CO2 direct air capture (DAC). *Chemical Engineering Journal*, v. 446, p. 137047, out. 2022.

9. CLIMEWORKS. Orca is Climework's new large-scale carbon dioxide removal plant. Disponível em: https://climeworks.com/plant-orca. Acesso em: 3 jul. 2025.

10. CUSSLER, E. L.; ARIS, R.; BHOWN, A. On the limits of facilitated diffusion. *Journal of Membrane Science*, v. 43, n. 2, p. 149–164, 1 maio 1989.

11. DANTAS, T. L. P. et al. Modeling of the fixed-bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide-nitrogen mixture on zeolite 13X. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 3, p. 533–544, set. 2011.

12. DEWITT, S. J. A. et al. Critical Comparison of Structured Contactors for Adsorption-Based Gas Separations. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 9, n. 1, p. 129–152, 7 jun. 2018.

13. Direct Air Capture - Energy System. Disponível em: https://www.iea.org/energy-system/carbon-capture-utilisation-and-storage/direct-air-capture#tracking. Acesso em: 3 jul. 2025.

14. FRIEDLINGSTEIN, P. et al. Global Carbon Budget 2024. *Earth System Science Data*, v. 17, n. 3, p. 965–1039, 14 mar. 2025.

15. FUJIKAWA, S.; SELYANCHYN, R. Direct air capture by membranes. *MRS Bulletin*, 5 maio 2022.

16. FUJIKAWA, S.; SELYANCHYN, R.; KUNITAKE, T. A new strategy for membrane-based direct air capture. *Polymer Journal*, 15 out. 2020.

17. GAMA, V. et al. Connecting Material Characteristics with System Properties for Membrane-Based Direct Air Capture (m-DAC) Using Process Operability and Inverse Design Approaches. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 10 abr. 2025.

18. GAMA, V. V. et al. Modeling and Process Operability Analysis of a Direct Air Capture System. *IFAC-PapersOnLine*, v. 55, n. 7, p. 316–321, 1 jan. 2022.

19. HAUCHHUM, L.; MAHANTA, P. Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, v. 5, n. 4, p. 349–356, 2 ago. 2014.

20. Heirloom Blog. Heirloom unveils America's first commercial Direct Air Capture facility. Disponível em: https://www.heirloomcarbon.com/news/heirloom-unveils-americas-first-commercial-direct-air-capture-facility. Acesso em: 3 jul. 2025.

21. ICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. "ADSORPTION". In: *Coulson and Richardson`s Chemical Engineering Volume 2 - Particle Technology and Separation Processes*, 5 ed., Butterworth-Heinemann, 2002. cap. 17.

22. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **CO2 Emissions – Global Energy Review 2025 – Analysis - IEA**. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025/co2-emissions>.

23. JIANG, L. et al. Sorption direct air capture with CO2 utilization. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 95, p. 101069, 1 mar. 2023.

24. LU, G. et al. Recent progress in carbon dioxide capture technologies: A review. *Clean Energy Science and Technology*, v. 1, n. 1, 25 set. 2023.

25. MAPA de tarifas de energia no Brasil - Clarke Energia. Disponível em: https://clarke.com.br/mapa-de-tarifas-de-energia-no-brasil/. Acesso em: 21 jul. 2025.

26. MASSARANI, G. *Fluidodinâmica em Sistemas Particulados.* 2ª ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2002.

27. Matches. Vacuum Pump cost - blower, dry-seal, liquid-seal. Disponível em: https://www.matche.com/equipcost/PumpVacuum.html. Acesso em: 19 jul. 2025.

28. PAVLO IGNATUSHA et al. Membrane Separation Technology in Direct Air Capture. *Membranes*, v. 14, n. 2, p. 30–30, 24 jan. 2024.

29. PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers.* Boston: McGraw-Hill, 2003.

30. RAGANATI, F.; MICCIO, F.; AMMENDOLA, P. Adsorption of Carbon Dioxide for Post-combustion Capture: A Review. *Energy & Fuels*, v. 35, n. 16, p. 12845–12868, 5 ago. 2021.

31. ROBESON, L. M. The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, v. 320, n. 1–2, p. 390–400, jul. 2008.

32. SIRIWARDANE, R. V. et al. Adsorption of CO2 on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy & Fuels*, v. 15, n. 2, p. 279–284, mar. 2001.

33. The Chemical Engineering Plant Cost Index - Chemical Engineering. Disponível em: https://www.chemengonline.com/pci-home.

34. TINGELINHAS, J. et al. Pillared Clays as Cost-Effective Adsorbents for Carbon Capture by Pressure Swing Adsorption Processes in the Cement Industry. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 62, n. 13, p. 5613–5623, 22 mar. 2023.

35. TONG, Z.; HO, W. S. W. Facilitated transport membranes for CO2 separation and capture. *Separation Science and Technology*, v. 52, n. 2, p. 156–167, 11 ago. 2016.

36. TURTON, R. et al. **Analysis, synthesis, and design of chemical processes**. 5. ed. Boston: Prentice Hall, 2018.

37. TURTON, R. Richard Turton | Analysis Synthesis and Design of Chemical Processes 5th Edition. Disponível em: https://richardturton.faculty.wvu.edu/publications/analysis-synthesis-and-design-of-chemical-processes-5th-edition.

38. WEBB, D. How to get direct air capture costs to under $150 per ton. Disponível em: https://www.weforum.org/stories/2023/08/how-to-get-direct-air-capture-under-150-per-ton-to-meet-net-zero-goals/.

39. WILCOX, J. et al. Advancing Adsorption and Membrane Separation Processes for the Gigaton Carbon Capture Challenge. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 5, n. 1, p. 479–505, 7 jun. 2014.

40. XIE, K. et al. Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO2 capture. *Journal of Membrane Science*, v. 572, p. 38–60, fev. 2019.

41. XU, H. et al. A comprehensive review on direct air carbon capture (DAC) technology by adsorption: From fundamentals to applications. *Energy Conversion and Management*, v. 322, p. 119119–119119, 3 out. 2024.

42. ZAGHO, M. M. et al. A Review on Recent Advances in CO2 Separation Using Zeolite and Zeolite-like Materials as Adsorbents and Fillers in Mixed Matrix Membranes (MMMs). *Chemical Engineering Journal Advances*, p. 100091, fev. 2021.

43. ZHAI, H. Advanced Membranes and Learning Scale Required for Cost-Effective Post-combustion Carbon Capture. *iScience*, v. 13, p. 440–451, mar. 2019.