



JAN GALVÃO GOMES

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DE HIDROGÊNAÇÃO DO CO₂
PARA FORMAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS**

São Luís
2019

JAN GALVÃO GOMES

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DE HIDROGÊNAÇÃO DO CO₂
PARA FORMAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Daltro de Freitas

São Luís
2019

Gomes, Jan Galvão.

Análise Termodinâmica de Hidrogenação do CO₂ para a formação de ácidos carboxílicos / Jan Galvão Gomes. - 2019.

60 p.

Orientador(a): Antonio Carlos Daltro de Freitas.
Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2019.

1. Ácidos Carboxílicos. 2. GAMS. 3. Hidrogenação do CO₂. 4. Minimização da energia de Gibbs. 5. Otimização.
I. Freitas, Antonio Carlos Daltro de. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DALTRO DE FREITAS
Orientador – COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dra. ANNAMARIA DORIA SOUZA VIDOTTI
COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. PAULO HENRIQUE DA SILVA LEITE COELHO
COEQ/CCET/UFMA

13 de dezembro de 2019

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre acreditaram no poder transformador da educação.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar agradeço a Deus, razão de tudo e de todos nós.

Aos meus pais que fizeram grandes sacrifícios para que eu tivesse uma boa educação sempre me apoiando e conduzindo para que eu pudesse continuar no caminho certo.

À minha madrinha D. Jesus por quem eu tenho um grande respeito e carinho sendo a pessoa que mais me passou confiança e força sempre me motivando a seguir me desenvolvendo profissionalmente além de contar ótimas histórias.

Ao meu orientador, Prof. Tony, por ser um excelente professor que me fez gostar mais de Termodinâmica. Além do incentivo, dedicação, orientação e auxílio me ajudando a desenvolver esse trabalho. Com quem espero poder trabalhar em outros projetos futuramente.

À todos os docentes do curso de Engenharia química da UFMA pelos conhecimentos transmitidos que serão essenciais para minha vida acadêmica e profissional.

Aos meus amigos Bruno, Vanessa, Andriana, Ananda, Roberta e Thaís que estiveram presentes nos momentos alegres e tristes durante o curso, sendo fonte contínua de apoio e incentivo.

À minha melhor amiga e namorada Dani por ser essa pessoinha maravilhosa que sempre está ao meu lado me ajudando nas dificuldades e partilhando momentos felizes.

“Não subestime o poder da visão e da direção. Elas são forças irresistíveis, capazes de transformar obstáculos incontestáveis em caminhos percorriáveis e oportunidades em expansão. Fortaleça o indivíduo. Comece com você. Cuide de si mesmo. Defina quem você é. Aperfeiçoe sua personalidade. Escolha o seu destino e articule seu ser.”

Jordan B. Peterson

GOMES, J.G. **Análise termodinâmica de hidrogenação do CO₂ para formação de ácidos carboxílicos**. 2019. 56 fls. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

RESUMO

Este estudo fará uma análise e otimização a respeito da reação de hidrogenação do CO₂ com o intuito otimizar a obtenção de ácidos carboxílicos visto que estes possuem uma vasta aplicação, principalmente nas indústrias de vernizes, produtos farmacêuticos, plastificantes e alimentos. Foram observadas as principais características do processo, bem como a apresentação dos principais resultados obtidos para a análise termodinâmica dessa reação. O equilíbrio químico e de fases combinados para a reação de hidrogenação foi resolvido aplicando a metodologia minimização da energia de Gibbs no software GAMS através do solver CONOPT3 com o algoritmo gradiente reduzido generalizado possibilitando encontrar as melhores condições para a produção dos ácidos carboxílicos de cadeias menores: ácidos metanoico, etanoico, propanoico e butanoico, avaliando a temperatura em uma faixa de 400 à 1200 K, pressão de 50 à 200 bar e razões molares iniciais de H₂/CO₂ igual a 1 e 2 para verificar o rendimento da reação. A seletividade favoreceu os ácidos de cadeia mais longa, sendo o ácido propanoico aquele que atingiu a maior, acima de 60%, indicando que a termodinâmica prefere a formação do ácido com mais átomos de carbono. Além disso, as distribuições de produtos variam bastante em diferentes pressões e proporções molares de H₂/CO₂. Logo, do ponto de vista termodinâmico é um processo promissor sendo necessário o desenvolvimento de catalisadores para melhorar o rendimento da reação além de uma avaliação de custos do sistema para verificar a possibilidade de ser adotado em grande escala.

Palavras-chave: Hidrogenação do CO₂. Minimização da energia de Gibbs. Otimização. GAMS. Ácidos Carboxílicos.

GOMES, J. G. **Thermodynamic analysis of CO₂ hydrogenation for carboxylic acid formation**. 2019. 56 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

ABSTRACT

This study will analyze and optimize the hydrogenation reaction of CO₂ to optimize the production of carboxylic acids since they have a wide application, especially in the industries of varnishes, pharmaceuticals, plasticizers and foods. The main characteristics of the process were observed, as well as the presentation of the main results obtained for the thermodynamic analysis of this reaction. The combined chemical and phase equilibrium for the hydrogenation reaction was solved by applying the Gibbs energy minimization methodology in the GAMS software through the CONOPT3 solver with the generalized reduced gradient algorithm making it possible to find the best conditions for the production of lower chain carboxylic acids: methane, ethane, propanoic and butanoic acids, evaluating the temperature in the range of 400 to 1200 K, pressure of 50 to 200 bar and initial molar ratios of H₂/CO₂ equal to 1 and 2 to verify the reaction yield. Selectivity favored longer chain acids, with propanoic acid reaching the highest, above 60%, indicating that thermodynamics prefer the formation of acid with more carbon atoms. In addition, product distributions vary greatly at different pressures and molar ratios of H₂/CO₂. Therefore, from a thermodynamic point of view it is a promising process and the development of catalysts to improve reaction performance is necessary, as well as a system cost assessment to verify the possibility of being adopted on a large scale.

Keywords: CO₂ hydrogenation. Gibbs energy minimization. Optimization. GAMS. Carboxylic acids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de ponto máximo e mínimo em uma função.....	26
Figura 2 – Fluxo de informações no GAMS.	26
Figura 3 – Estrutura do modelo no GAMS.	27
Figura 4 – Mecanismo para formação de ácido metanoico.....	32
Figura 5 – Composição dos ácidos produzidos em função da temperatura a uma pressão de 125 bar e 1,6 mols de hidrogênio no início da reação.	35
Figura 6 – Variação da composição dos ácidos em função da pressão do sistema mantendo a temperatura em 500 K e composição de H ₂ em 1,2 mols	37
Figura 7 – Variação da composição dos ácidos em função da pressão do sistema mantendo a temperatura em 750 K e composição de H ₂ em 1,6 mols	37
Figura 8 – Variação da composição dos ácidos em função da pressão do sistema mantendo a temperatura em 1000 K e composição de H ₂ em 1,2 mols	38
Figura 9 – Variação da composição dos ácidos em função da pressão do sistema mantendo a temperatura em 1000 K e composição de H ₂ em 2 mols	39
Figura 10 – Variação da composição dos ácidos em função da composição de hidrogênio mantendo a temperatura em 500 K e pressão de 75 bar.....	39
Figura 11 – Variação da composição dos ácidos em função da composição de hidrogênio mantendo a temperatura em 1000 K e pressão de 75 bar.....	40
Figura 12 – Variação da composição dos ácidos em função da composição de hidrogênio mantendo a temperatura em 500 K e pressão de 75 bar.....	40
Figura 13 – Variação da composição dos ácidos em função da composição de hidrogênio mantendo a temperatura em 1000 K e pressão de 175 bar.....	41
Figura 14 – Diagrama de Pareto mostrando os dados relevantes para produção de ácido metanoico	42
Figura 15 – Superfície de resposta para o ácido metanoico	42
Figura 16 – Diagrama de Pareto mostrando os dados relevantes para produção de ácido etanoico	43
Figura 17 – Superfície de resposta para o ácido etanoico	43
Figura 18– Diagrama de Pareto mostrando os dados significativos para produção de ácido propanoico	44
Figura 19 – Superfície de resposta para o ácido propanoico	44

Figura 20– Diagrama de Pareto mostrando os dados significativos para produção de ácido butanoico	45
Figura 21 – Superfície de resposta para o ácido butanoico	45
Figura 22 – Gráfico do modelo cinético para o ácido metanoico.....	47
Figura C1 – Composição dos ácidos produzidos em função da temperatura a uma pressão de 75 bar e 1,2 mols de hidrogênio no início da reação.....	58
Figura C2 – Composição dos ácidos produzidos em função da temperatura a uma pressão de 125 bar e 1,2 mols de hidrogênio no início da reação.	58
Figura C3 – Composição dos ácidos produzidos em função da temperatura a uma pressão de 175 bar e 2 mols de hidrogênio no início da reação.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energia livre de Gibbs, alterações de entalpia e constantes de equilíbrio padrão para hidrogenação do CO ₂ em ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, e ácido butanoico.	19
Tabela 2 – Características dos principais ácidos graxos.	20
Tabela 3 – Dados termodinâmicos das reações de hidrogenação.	29
Tabela 4 - Entalpia de formação, energia livre de Gibbs de formação e capacidades caloríficas dos produtos de interesse.	30
Tabela 5 - Temperaturas críticas, pressões críticas, volume crítico e fator acêntrico das espécies estudadas.	31
Tabela 6 – Níveis codificados e reais das variáveis independentes.	31
Tabela 7 – Dados iniciais gerados no software Statistica	32
Tabela 8 – Variação da composição do ácido metanoico em função da temperatura mantendo pressão e composição de H ₂ constantes.	36
Tabela 9 - Dados estatísticos mostrando o Teste F e probabilidade p.	46
Tabela A1 – Dados para determinação das curvas das capacidades caloríficas para cada ácido necessários para manter a coerência de unidades usadas no trabalho.	55
Tabela B1 – Composição dos ácidos formados em cada temperatura, pressão e composição de hidrogênio.	57

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{pi}	Capacidade calorífica do componente i
a_{mi}	Número de átomos do elemento m para o componente i
F_i^k	Fugacidade do componente i na fase k
F_i^0	Fugacidade do componente i no estado de referência
ν	Coefficiente estequiométrico
G	Energia livre de Gibbs
H	Entalpia
K	Constante de equilíbrio
n_i^k	Número de mols do componente i na fase k
n_i^0	Número de mols do componente i na fase k
NC	Número de componentes
NF	Número de fases
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
P	Pressão

Símbolos Gregos

μ	Potencial químico
μ_i^0	Potencial químico do componente i no estado de referência

Sobrescritos

g	fase gasosa
l	fase líquida
s	fase sólida

Subscritos

i	referente ao componente i
m	referente ao elemento m em um componente

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Dióxido de carbono	16
3.2	Problemáticas das emissões de gás carbônico	16
3.3	Reação de Hidrogenação do CO ₂	18
3.4	Ácidos Carboxílicos formados durante a fermentação anaeróbica	19
3.5	Equilíbrio de fases e minimização da energia livre de Gibbs	21
3.6	Modelagem matemática e otimização	24
3.7	Programação não-linear (PNL)	25
3.8	Convexidade	25
3.9	Gams	26
3.10	Gradiente reduzido generalizado (GRG)	28
4	MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1	Análise Termodinâmica	29
4.2	Planejamento Experimental	31
4.3	Análise Cinética	32
4.4	Análise Estatística	33
4.5	Softwares Utilizados	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Efeito da Temperatura	35
5.2	Efeito da Pressão	36
5.3	Efeito da Composição de H ₂	39
5.4	Efeito combinado e avaliação estatística	41
5.5	Estudo Cinético	47
6	CONCLUSÃO	48
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	49
	REFERÊNCIAS	50
	APÊNDICE A	55
	APÊNDICE B	57
	APÊNDICE C	58

1 INTRODUÇÃO

Devido à alta taxa de poluição atmosférica e ao aquecimento global, cada vez mais estudos estão sendo desenvolvidos para buscar uma solução para controlar o aumento do efeito estufa. Com o passar do tempo este efeito vem se agravando por causa da grande taxa de emissões de gases uma vez que a energia solar que deveria ser irradiada, em sua maior parte, está sendo absorvida. Isso tem se intensificado quando associado a outros fatores referentes ao clima, alterando a temperatura média do planeta. Dentre os gases que estão agravando o problema pode-se destacar o dióxido de carbono.

O dióxido de carbono (CO_2) é um composto químico que compõe naturalmente a atmosfera. Junto com o nitrogênio e o oxigênio formam a maior parte das camadas de proteção da Terra. Ele é um dos principais compostos que contribuem para o efeito estufa, garantindo condições de temperatura razoáveis para a existência de vida no planeta. Porém, com o excesso deliberado desse gás, causado pela queima de combustíveis fósseis, grandes pontos de desmatamento devido às queimadas e atividades humanas na indústria e na agropecuária levam a uma elevação da sua concentração na atmosfera, e conseqüentemente, da temperatura da Terra. Dessa forma, muitos ecossistemas que são sensíveis à variação de temperatura ou à poluição atmosférica podem ser extintos.

Segundo cientistas do Instituto de Pesquisa Scripps na Califórnia e do Observatório de Mauna Loa no Havaí, observaram que os níveis de concentração de CO_2 na atmosfera ficaram em torno de 290 ppm no ano de 2013. Contudo, em análises subsequentes foi observado um aumento bastante significativo nos anos de 2015 e 2016, registrando uma concentração acima dos 400 ppm. Atualmente, os níveis estão em torno de 410 ppm, tendo atingido um pico recorde de 415 ppm entre os meses de maio e junho de 2019, sendo este o sétimo ano consecutivo de aumentos globais acentuados.

Assim, este trabalho tem o intuito de contribuir com um método de simulação através da minimização da energia livre de Gibbs para a redução da emissão de CO_2 utilizando-o como reagente em uma reação de hidrogenação para produzir compostos de maior valor agregado como, por exemplo, hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, aldeídos e álcoois. Essa reação foi pouco abordada na literatura, alguns trabalhos a utilizam apenas como reações intermediárias ou possíveis reações para produção de outros compostos como álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos.

Será feita uma simulação pelo software GAMS no qual usa-se um modelo termodinâmico que será compilado e otimizado no solver CONOPT3 determinando as

composições no equilíbrio de cada possível produto com o valor mínimo da energia livre de Gibbs. Diante disso, o estudo apresenta caráter teórico computacional sendo uma fonte de pesquisa podendo ser comparado posteriormente a trabalhos experimentais dessa reação.

Uma segunda parte foi desenvolvida no software Statistica StatSoft 10 o qual fez o planejamento experimental através do delineamento composto central rotacional da reação com três variáveis independentes, um bloco e 16 respostas gerando os melhores pontos para o GAMS. Essa metodologia é bastante utilizada em diversos trabalhos no qual busca-se determinar as variáveis mais significativas do sistema e se as variáveis apresentam um efeito combinado significativo tentando otimizar o processo. O software possui muitas formas de apresentação de resultados como superfícies de resposta e de contorno, diagramas de Pareto, gráfico da comparação dos pontos experimentais e o modelo além da tabela ANOVA fazendo a avaliação estatística do experimento através do estudo de variância.

Nesse trabalho será feito o estudo termodinâmico (influências de temperatura, pressão e composição de H_2) buscando garantir uma maior conversão de CO_2 em ácidos carboxílicos. Pretende-se transformar um composto potencialmente poluente em outro com grande potencial energético.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Realizar análises termodinâmicas e cinéticas da reação de hidrogenação do CO₂ para formação de ácidos carboxílicos através do método de minimização da energia livre de Gibbs.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar os efeitos das alterações nas condições operacionais (pressão, temperatura e composição de alimentação) sobre o comportamento da produção de ácidos carboxílicos de cadeias menores.
- Estudar o efeito combinado das diferentes variáveis operacionais (pressão, temperaturas de equilíbrio e inicial de reação e composição de alimentação) sobre a formação dos produtos utilizando um delineamento composto central rotacional.
- Analisar a influência dos produtos de reação verificando a inibição de possíveis compostos formados além de observar a seletividade das espécies e a variável de maior destaque a um nível de 95% de confiança.
- Fazer análises cinéticas das reações comparando-as com a análises termodinâmicas buscando pontos em comum e possíveis divergências.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Dióxido de carbono

A atmosfera é a camada de gases que envolve a Terra sendo retida pela sua atração gravitacional. Ela tem a função de proteger o planeta dos altos níveis de radiação ultravioleta. Nela encontram-se cerca de 0,03% de dióxido de carbono, conhecido por ser um bom absorvedor de radiação infravermelha exercendo papel importante de manter a superfície do planeta aquecida (MOURA; SILVA, 2015).

O dióxido de carbono (CO₂) puro é um gás incolor, inodoro e não-inflamável. Sua massa molar nas condições padrão é de 44,010 g/mol, sendo, portanto, muito mais denso que o ar. É um solvente muito utilizado em virtude da sua atoxicidade, do seu baixo custo e temperatura e pressão críticas ($T_c = 31,05 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 73,9 \text{ bar}$) inferiores a outros solventes. Abaixo da sua temperatura crítica o CO₂ pode ser líquido ou gás numa larga faixa de pressões. Acima da T_c e P_c apresenta-se em estado supercrítico. Fluidos supercríticos são fluidos comprimidos que combinam propriedades de gases e líquidos (MATHIASSEN, 2003; NIEUWOUDT; RAND, 2002).

De acordo com Lima (2016), O CO₂ também pode ser encontrado em grandes quantidades misturado ao óleo ou aprisionado em reservas de petróleo e gás natural. As reservas do pré-sal representam as maiores descobertas na indústria do petróleo das últimas décadas. Nestas reservas, os percentuais de CO₂ no gás produzido são elevados,

- campo de Lula: 10 a 20 %;
- campo de Sapinhoá: 15 a 20 %;
- campo de Búzios: 22 a 25 %;
- campo de Libra: 45 %;
- campo de Júpiter: 79 %.

3.2 Problemáticas das emissões de gás carbônico

Nos últimos séculos, a utilização de combustíveis fósseis, carvão, petróleo e gás natural ricos em carbono deu início a uma era sem precedentes de prosperidade e avanço para o desenvolvimento humano (OLAH et al., 2008) e (JIANG et al., 2010). No entanto, a concentração de dióxido de carbono na atmosfera aumentou conseqüentemente de 280 ppm antes da revolução industrial para cerca de 300 ppm em 2013, sendo previsto que atinja 570 ppm até o final do século (XU; MOULIJN, 1996). Dessa forma, a elevação da concentração do

CO₂ na atmosfera inevitavelmente causara o aumento do efeito estufa acarretando diversas mudanças climáticas.

As usinas movidas a combustível fóssil representam 80% da produção total de energia em todo o mundo e são a maior fonte pontual de emissões de CO₂. Aproximadamente 40% de todas as emissões de CO₂ são provenientes dessas usinas; essas plantas são um alvo fácil para a captura de CO₂. No entanto, a captura de CO₂ de usinas de queima de combustíveis fósseis apresenta vários desafios de projeto. Os dois mais notáveis são como lidar com impurezas, além do CO₂, na corrente de gás de combustão e como lidar com as grandes quantidades de CO₂ formadas durante a queima de combustíveis fósseis (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

Esforços têm que ser feitos para evitar as mudanças climáticas e a acidificação dos oceanos, à medida que as concentrações atmosféricas de gases de efeito estufa de CO₂ continuam aumentando. Várias estratégias estão sendo avaliadas para a redução do consumo de fósseis de carbono e emissão de CO₂ (ARESTA et al., 2014).

Apesar da possibilidade de erro nas quantificações e previsões que possam existir, muitas outras observações evidenciam o aquecimento climático (CARVALHO, 2017):

- Aumento da temperatura média de águas superficiais;
- Aumento da temperatura atmosférica medida a partir de balões atmosféricos e satélites;
- Padrão de migração de aves;
- Florescência precoce na primavera;
- Migração de peixes para águas mais geladas e profundas;
- Derretimento acelerado de geleiras e desaparecimento de neve na primavera;
- Aumento do nível dos mares.

Existem várias opções para reduzir as emissões de CO₂, como aumento da dependência de energia nuclear e renovável e sistemas de captura e armazenamento de carbono. Das opções mencionadas, acredita-se que o armazenamento apresenta a abordagem mais prática para reduções de emissões de CO₂ a longo prazo, uma vez que os combustíveis fósseis continuarão a ser uma importante fonte de energia em um futuro próximo (METZ et al., 2005; CIFERNO et al., 2009). Felizmente, o CO₂ por ser uma molécula estável, não-tóxico, não corrosivo e não inflamável e pode ser facilmente armazenado na forma líquida sob pressão moderada.

Apesar de ser uma matéria prima barata e abundante, industrialmente, tem aplicações limitadas, sendo usado na carbonatação de bebidas e na produção de ureia, usada como fertilizante, pela reação com a amônia. Recentemente, a reação de CO₂ com óxido de etileno e

óxido de propileno tem sido explorada na obtenção de carbonatos orgânicos cíclicos. A reforma seca do gás natural, em que o CO₂ reage com metano para produzir gás de síntese, uma mistura de CO e H₂, também tem sido bastante estudada nos últimos anos (MOTA et al., 2014).

3.3 Reação de Hidrogenação do CO₂

Foi relatado que o CO₂ pode ser hidrogenado em ácidos carboxílicos, como ácido fórmico e ácido acético sob certas condições (JESSOP et al., 1996; SRIVASTAVA, 2014). O ácido fórmico (HCOOH) atraiu enorme atenção como transportador de hidrogênio seguro e conveniente em células de combustível projetadas para uso portátil (MORET et al., 2014).

Segundo Jia et al. (2016) a hidrogenação do CO₂ em ácido fórmico é uma reação endotérmica com a ΔH° (298 K) de 14,9 kJ/mol e ΔG° de 43,5 kJ/mol na condição padrão, bem como, constante de equilíbrio, muito pequena, apenas $2,43 \times 10^{-8}$ a 298 K. Porém, com o aumento do número de átomos de carbono em ácidos carboxílicos, o processo de reação passa ser exotérmica e a energia livre de Gibbs passa a um valor negativo. Por exemplo, para o CO₂ para conversão de ácido acético, ΔG° diminui para -21,6 kJ / mol, que é termodinamicamente mais favorável que a formação de ácido fórmico. Embora a termodinâmica prefira a produção de ácidos com cadeia carbônica maior, é difícil acontecer o processo prático de catálise devido às restrições cinéticas no acoplamento C-C. Os dados termodinâmicos dos ácidos podem ser melhores vistos na Tabela 1.

Os estudos de Jia et al. (2016) também revelaram que os rendimentos de HCOOH calculados com o auxílio do método de minimização de energia livre de Gibbs mostraram valores muito baixo (menos de 0,01%) em uma ampla faixa de temperatura (100 – 400 °C) e pressão (1 – 300 bar). Embora o aumento da pressão e da temperatura possa melhorar a conversão de CO₂ em HCOOH, a melhoria é insignificante. Para atingir um alto rendimento de HCOOH, a adição de espécies de base no sistema de reação foi uma das estratégias utilizadas. Por exemplo, a introdução de NH₃ pode aumentar bastante a constante de equilíbrio e originar duas novas reações (reações 2 e 3 da Tabela 1). Comparada com a reação para produzir ácido fórmico, a formação de ácido acético é muito mais termodinamicamente favorecida com alta conversão de CO₂ sob as mesmas condições de reação. Diante disso, a introdução do NH₃ não se mostrou relevante. Em termos práticos, raramente são relatados catalisadores adequados para a produção de ácidos carboxílicos.

Tabela 1 – Energia livre de Gibbs, alterações de entalpia e constantes de equilíbrio padrão para hidrogenação do CO₂ em ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, e ácido butanoico.

N°	Reação	ΔG° (298 K)	ΔH° (298 K)	K°
		(Kj/mol)	(Kj/mol)	(298 K)
1	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{HCOOH}$	43,5	14,9	$2,43 \times 10^{-8}$
2	$\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} + \text{NH}_{3(\text{aq})} \leftrightarrow \text{HCO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$	- 9,5	- 84,3	/
3	$\text{O}_{2(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{aq})} \leftrightarrow \text{HCO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$	- 35,5	- 59,8	/
4	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow 1/2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	- 21,6	- 64,8	$6,11 \times 10^3$
5	$\text{CO}_2 + 7/3\text{H}_2 \leftrightarrow 1/3\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + 4/3\text{H}_2\text{O}$	- 32,6	- 80,1	$5,17 \times 10^5$
6	$\text{CO}_2 + 5/2\text{H}_2 \leftrightarrow 1/4\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} + 3/2\text{H}_2\text{O}$	- 38,5	- 88,2	$5,47 \times 10^6$

Fonte: Adaptado Jia et al., (2016).

Para Wiesberg (2016) uma metodologia de análise é fundamental para entender a reação de hidrogenação do CO₂ devido à alta estabilidade da molécula dificultando a reação. Assim, um método de análises integradas das etapas do processamento químico pode seguir o seguinte exemplo:

- I. Condicionamento de Matérias-Primas: CO₂ e H₂ puros são requeridos, em alta pressão;
- II. Reações Catalíticas em Fase Gás: Invariavelmente a altas pressões;
- III. Alto Grau de Integração Térmica: Recuperação de energia de produtos para preaquecimento de reagentes devido às altas temperaturas de reação envolvidas;
- IV. Mínimo Custo de Separação dos Produtos: Em baixas pressões com integração térmica;
- V. Reciclo nos Reatores de Hidrogenação: Recuperação de matérias-primas não convertidas.

As três reações principais que ocorrem na hidrogenação do CO₂ são as mesmas que governam a conversão do SYNGAS em metanol (VANDEN; FROMENT, 1996) e os catalisadores convencionais de Cu/ZnO/Al₂O₃ podem ser utilizados (WANG, 2011), apesar da baixa atividade em temperaturas menores que 250°C (JADHAV et al., 2014).

A diferença da hidrogenação de CO para a de CO₂ está na composição dos reagentes, fazendo com que as reações ocorram em diferentes taxas. A utilização de Pd tanto no catalisador convencional quanto em uma nova base, ou ainda a substituição do Al₂O₃ por ZrO₂ no convencional, são promissoras (JADHAV et al., 2014).

3.4 Ácidos Carboxílicos formados durante a fermentação anaeróbica

Os ácidos carboxílicos em sua grande maioria são produzidos através de rotas fermentativas. Eles possuem diversas aplicações na indústria em geral, como, vernizes,

perfumes, desinfetantes, plastificantes, tensoativos, auxiliares têxteis, produtos farmacêuticos e produtos alimentícios (ABDEL-RAHMAN et al., 2013; LIU et al., 2013, 2014; LEE et al., 2014).

Na Tabela 2 estão expostas as características mais relevantes dos principais ácidos graxos voláteis (AGV) produzidos durante a fermentação anaeróbica, componentes da plataforma carboxílica. Esses ácidos podem ser separados de acordo com o número de átomos de carbono ligados a cadeia carboxílica: ácidos graxos voláteis de cadeia curta (AGCC), compreendendo ácidos monocarboxílicos saturados com até cinco átomos de carbono (LIU et al., 2014), e ácidos graxos de cadeia média (AGCM), denominados ácidos monocarboxílicos saturados com seis a nove átomos de carbono ligados à cadeia (NAGAO; YANAGITA, 2010; GROOTSCHOLTEN et al., 2014).

Tabela 2 – Características dos principais ácidos graxos.

Grupo	Nome	Fórmula	Pka	Massa Molar (g/mol)	Densidade (kg/L)	Solubilidade (g/L)
AGCC	Acético	C ₂ H ₄ O ₂	4,76	60,1	1,049	Completa
	Propiônico	C ₃ H ₆ O ₂	4,87	74,1	0,993	Completa
	Lático	C ₃ H ₆ O ₃	3,86	90,08	1,206	Completa
	n-Butírico	C ₄ H ₈ O ₂	4,82	88,1	0,964	Completa
	n-Valérico	C ₅ H ₁₀ O ₂	4,84	102,2	0,930	40
AGCM	n-Caproico	C ₆ H ₁₂ O ₂	4,88	116,2	0,930	11
	n-Enântico	C ₇ H ₁₄ O ₂	4,89	130,18	0,918	2,4
	n-Caprílico	C ₈ H ₁₆ O ₂	4,90	144,21	0,910	0,84
	n-Pelargônico	C ₉ H ₁₈ O ₂	4,98	158,23	0,893	0,3

Fonte: Adaptado de Cavalcante (2016).

Segundo Cavalcante (2016) a fermentação anaeróbica de matéria orgânica complexa pode ser resumida em três etapas principais:

- I. Hidrólise: Quando ocorre o consumo de água para que ocorra a quebra de moléculas orgânicas maiores;
- II. Fermentação Primária: Produtos hidrolisados são convertidos em ácidos, solventes e gases;

- III. Fermentação Secundária: Produtos da fermentação primária podem ser convertidos em metano ou combinados entre si, para formar compostos carboxílicos mais complexos do que os produzidos durante a fermentação primária.

De acordo com Mosey (1983) durante o processo de fermentação primária, a produção de ácido ocorre com maior facilidade, pois essa reação fornece às bactérias acidogênicas um rendimento energético maior para o crescimento celular. A rota bioquímica de formação de ácido é necessária para o processo de digestão completa da matéria orgânica.

3.5 Equilíbrio de fases e minimização da energia livre de Gibbs

Atualmente, há disponível uma variedade de técnicas experimentais para estudos de equilíbrio de fases. A decisão sobre qual técnica pode ser mais adequada para cada caso depende tanto das propriedades dos sistemas de interesse como das propriedades que se pretende investigar. Cada método possui suas vantagens e desvantagens e nenhum pode ser absolutamente estabelecido como técnica universal (ROBINSON, 1993).

A transição de fase é caracterizada por uma mudança abrupta de uma ou mais propriedades físicas, com uma pequena ou nenhuma mudança nas variáveis termodinâmicas intensivas, tais como a temperatura e pressão (ROCHA, 2014).

O cálculo do equilíbrio de fases de uma dada mistura é um problema muito presente em processos químicos, e para resolvê-lo precisa-se conhecer a priori o número de fases presentes na mistura (SOUZA, 2010).

Segundo Prausnitz et al. (1986), para que haja o equilíbrio interno entre as fases de um sistema heterogêneo fechado é necessário:

- I. A inexistência de transferência de calor entre fronteiras de fases no sistema, exigindo que a temperatura (T) seja uniforme em todos os pontos do mesmo;
- II. Manutenção das fronteiras entre fases, o que exige a uniformidade da pressão (P) em todos os pontos do sistema;
- III. A inexistência de deslocamento de componentes através de fronteiras de fases do sistema, que corresponde à uniformidade do potencial químico (μ) de todos os componentes em todos os pontos do sistema.

Ou seja, deve obedecer às seguintes equações

$$T^I = T^{II} = \dots = T^{NF} \quad (1)$$

$$P^I = P^{II} = \dots = P^{NF} \quad (2)$$

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^{NF} \quad (3)$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II} = \dots = \mu_2^{NF}$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$\mu_{NC}^I = \mu_{NC}^{II} = \dots = \mu_{NC}^{NF}$$

Além dessas condições, deve-se também obedecer ao balanço de massa de cada espécie, de acordo com a Equação 4.

$$\sum_{i=1}^{NC} \nu_{ij} \cdot \mu_i^k = 0 \quad (4)$$

Em que i representa as diferentes espécies químicas, j o índice de uma reação, k representa as fases, os índices 1, 2, ..., NC representam o número de componentes, I, II, ..., NF representam o número de fases e ν é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j .

De acordo com Freitas (2012) essas equações são apenas critérios básicos para o equilíbrio de fase em uma mistura de componentes. Embora sejam condições necessárias não são suficientes para garantir o equilíbrio. Diante disso, uma condição suficiente para o equilíbrio é dada pela energia de Gibbs, a qual assume a mínima energia em relação à todas mudanças possíveis do sistema, sob condições de pressão e temperatura constante, logo:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (5)$$

Com as Equações de 1 a 5 é possível satisfazer as condições necessárias e suficientes para o equilíbrio, porém não garante que o equilíbrio do sistema seja estável por ter a possibilidade de satisfazer condições metaestáveis, que são condições de mínimos locais. Deve-se, então, garantir que foi alcançado um mínimo global da energia de Gibbs para que se garanta a estabilidade do equilíbrio (JÚNIOR, 2011).

Preocupações crescentes com o meio ambiente e a regulamentação de leis ambientais difíceis estimularam o uso de técnicas para melhorar processos químicos e físicos de separação mais precisos e eficientes. O cálculo do equilíbrio químico e de fase tem uma aplicação importante na resolução de problemas de separação. Devido a isso, existem na literatura muitos trabalhos que apresentam várias metodologias matemáticas com esse objetivo. As condições

necessárias e suficientes para alcançar o equilíbrio em um sistema multicomponente multifásico, à temperatura e pressão constantes, é o mínimo global da energia livre de Gibbs do sistema. Com base nesse princípio, problemas de equilíbrio podem ser formulados e resolvidos como problemas de otimização (ROSSI; FILHO; GUIRARDELLO, 2009).

O método de minimização da energia de Gibbs apresenta maiores vantagens por ser um método de minimização direta que prevê a formação das fases do sistema e descreve as composições no equilíbrio de maneira satisfatória, como mostrado nos trabalhos de Rocha e Guirardello (2009) e Rossi et al. (2009). Dessa forma, o método de minimização da energia de Gibbs tem a vantagem de considerar, além da conservação das massas e igualdade das fugacidades, energia de Gibbs mínima do sistema (COSTA, 2009).

A energia de Gibbs de um sistema obedece à seguinte equação (SANDLER, 1999):

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} \mu_i^k dn_i^k \quad (6)$$

Onde o índice i representa as diferentes espécies químicas presentes e k representa as diferentes fases presentes. Sabe-se ainda que a energia de Gibbs é uma propriedade extensiva, logo:

$$\bar{G}_i^k = \mu_i^k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^k} \right)_{T,P,n_i^k} \quad (7)$$

Em que o potencial químico pode ser definido como:

$$\mu_i^k = \mu_i^o + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^o} \quad (8)$$

Assim, segundo Sandler (1999):

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \mu_i^k \quad (9)$$

Substituindo o valor de μ_i^k , obtemos:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \left[\mu_i^o + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^o} \right] \quad (10)$$

As expressões de fugacidade funcionam apenas para modelos de gás ideal e solução ideal. Para sistemas não ideais é necessário a utilização de equações mais robustas como as de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) e Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976) além de modelos matemáticos como, por exemplo, NRTL e UNIQUAC (FREITAS, 2012).

Assim, a minimização da energia de Gibbs total do sistema, a pressão e temperatura constantes, pode ser escrito da seguinte forma:

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k [\mu_i^o + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^o}] \quad (11)$$

Sendo respeitadas algumas restrições:

I. Não negatividade do número de mols:

$$n_i^k \geq 0 \quad (12)$$

II. Conservação do número de mols:

$$\sum_{i=1}^{NF} n_i^k = n_i^o \quad (13)$$

III. Conservação de átomos:

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} (\sum_{k=1}^{NF} n_i^k) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^k \quad (14)$$

Em que a_{mi} é o número de átomos do elemento i no componente i e NC é o número de componentes que possuem o átomo em questão em sua composição.

3.6 Modelagem matemática e otimização

A modelagem matemática é imprescindível para os processos de otimização, e deve ser composta de equações e inequações, suas variáveis e restrições, compondo as condições lógicas para a representação física e real do sistema em análise (BEHZADI et al., 2005). É um processo de transformação de um problema real em uma formulação matemática buscando uma melhor maneira para resolvê-lo e otimizá-lo.

A melhoria de um processo consiste na busca pelas melhores condições de ajuste para uma operação ou um conjunto de operações. Esse processo pode partir de uma solução inicial ou de um conjunto de soluções iniciais, realizar melhoramentos progressivos até chegar a outro conjunto que contenha uma ou todas as melhores soluções possíveis (GOMES et. al, 2017).

Segundo Andretta (2016) essa otimização ocorre quando se quer maximizar ou minimizar uma função sujeita a restrições e suas variáveis. Nesse caso temos:

Minimizar $f(x)$

Sujeito a $g_i(x) = 0, i \in \epsilon$

$g_i(x) \geq 0, i \in \lambda$

em que

$$x \in \mathbb{R}^n, f \in \mathbb{R}^n \longrightarrow \mathbb{R}, g_i \in \mathbb{R}^n \longrightarrow \mathbb{R},$$

\mathcal{E} e λ são conjunto de índices.

x – vetor de variáveis;

f – função objetivo, na qual x deve ser minimizado ou maximizado;

g – Vetor de restrições que o ponto x deve satisfazer. Sendo um vetor de funções de x em que o número de componentes de g é o número de restrições.

3.7 Programação não-linear (PNL)

Alguns problemas de otimização podem estar em várias áreas da engenharia, física e matemática ou áreas que requerem tomadas de decisões em situações complexas (ROCHA, 2009). Em problemas de equilíbrio de fases, devido à natureza não convexa e não linear de modelos termodinâmicos, necessários para este tipo de problema, há grande interesse na aplicação de técnicas de otimização mais seguras e robustas para descrever o comportamento do equilíbrio (SOUZA, 2004).

A otimização não-linear descreve o problema de otimização quando a função objetivo ou as restrições do problema são não-lineares. Para entender melhor o processo de otimização é necessário contornar o problema de convexidade. Infelizmente não existe um método que garanta o mínimo ou máximo global na resolução geral de problemas em programação não linear. Problemas comuns de otimização podem ser extremamente complicados, à medida que na sua resolução houver muitas variáveis o problema pode se tornar imensamente complexo (BOYD e VANDENBERGHE, 2004).

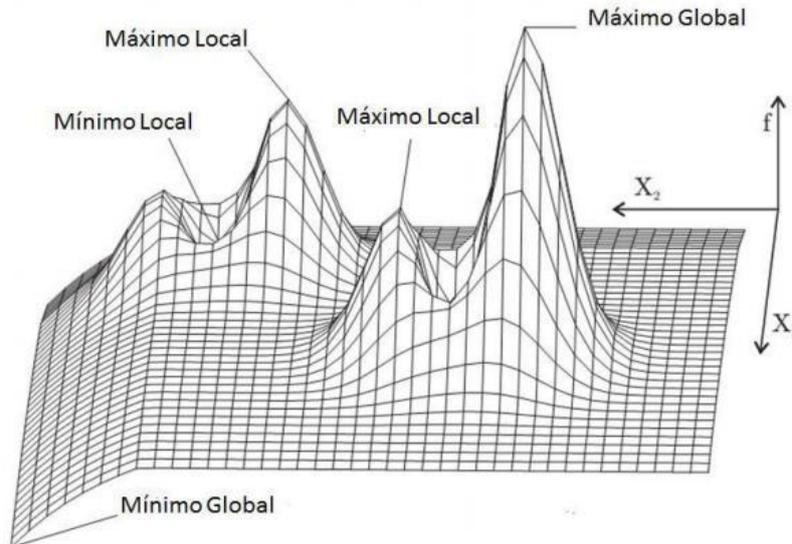
3.8 Convexidade

O cálculo do equilíbrio químico e de fase usando programação não linear para a minimização de energia livre de Gibbs é utilizado há algum tempo. Para um modelo termodinâmico convexo, o ideal global pode ser encontrado com mais facilidade. No entanto, para um modelo termodinâmico não-convexo, o problema é mais difícil de resolver, devido à existência de várias soluções ótimas locais, de modo que às vezes é necessário um palpite inicial confiável (ROSSI, FILHO e GUIRARDELLO, 2009).

A convexidade é um conceito de grande importância em otimização, pois na busca de pontos de mínimo ou máximo da função objetivo, a convexidade garante o que o mínimo ou máximo encontrado seja o global. Se a função objetivo for não convexa terá múltiplos mínimos ou máximos locais. Se a região é convexa, então as restrições são convexas. Se ao menos uma

das restrições do problema for não convexa, a região será não convexa (JÚNIOR, 2011). A Figura 1 mostra um exemplo de máximos e mínimos locais e globais

Figura 1 – Exemplo de ponto máximo e mínimo em uma função.

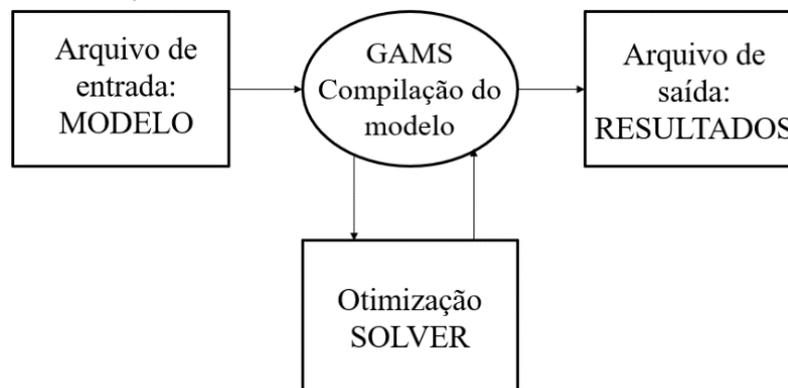


Fonte: Adaptado de Weise (2009).

3.9 Gams

O GAMS (General Algebraic Modeling System) é um ambiente de modelagem e resolução de problemas de modelagem matemática e otimização. Ele possui uma linguagem algébrica que permite a modelagem de sistemas complexos (lineares, não lineares e mistos) levando-os ao compilador que traduz as informações para o formato que o solver consiga processar. A Figura 2 faz um breve resumo de como o GAMS opera.

Figura 2 – Fluxo de informações no GAMS.



Fonte: Adaptado de Grossmann (1991).

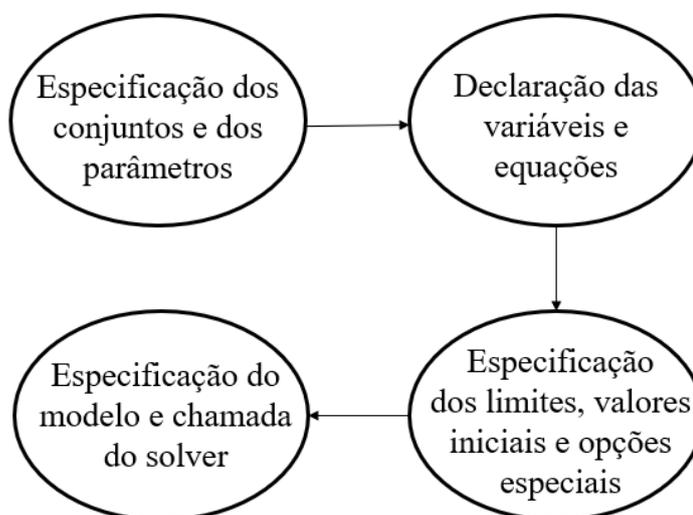
Para o desenvolvimento, implementação e resolução dos modelos matemáticos, faz-se necessária uma ferramenta computacional com um bom desempenho. O software foi selecionado devido a sua fácil utilização, robustez e velocidade de resolução de problemas complexos ou com muitas variáveis analisando a estrutura do modelo e classificando-o de acordo com o tipo de otimização (FREITAS, 2015).

O GAMS é um software desenvolvido a partir de algoritmos para solução de problemas de otimização de grande escala sendo desenvolvido no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Banco Mundial em Washington com o objetivo de permitir que modelos com diferentes graus de complexidade e de tamanho pudessem ser resolvidos em diferentes tipos de computadores (Brooke et al., 1998).

O GAMS além da formulação de problemas de PNL com o CONOPT3 que possibilita também a formulação de modelos em outras classes diferentes de programação, dentre elas temos: Programação linear (PL), Programação Inteira Mista Linear (PIML), Programação Inteira Mista Não-Linear (PIMNL), entre outros (FREITAS, 2012).

Na estrutura do modelo destacam-se algumas seções como mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura do modelo no GAMS.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Um pacote com rápida resolução e com boa aplicabilidade nos problemas não-lineares, dentre as opções, é o CONOPT3. Este algoritmo utiliza o método do Gradiente Reduzido Generalizado para resolução. O critério de parada padrão no GAMS ® para na minimização do Gradiente Reduzido é de 1×10^{-7} (JÚNIOR, 2011).

3.10 Gradiente reduzido generalizado (GRG)

Esse método tem sido muito utilizado devido à sua vasta aplicabilidade em diversos problemas de programação não-linear sendo que sua utilização em softwares comerciais é considerada vantajosa (KOKSOY, 2008). Sendo aplicado em diversos estudos como Derringer e Suich (1980), Vining (1998) e Castillo et al. (1996).

Esse é um método determinístico inicialmente proposto no início dos anos 60 e posteriormente desenvolvido por WILDE e BEIGHTLER (1967). A ideia do GRG é transformar uma PNL com restrição em uma PNL sem restrição (JÚNIOR, 2011).

Köksoy e Yalcinoz (2006) afirmam que o GRG é o método mais empregado na resolução de problemas com múltiplas respostas. Isto deve-se à sua facilidade de implantação e de seu algoritmo. Entretanto, a maior limitação da utilização do GRG provém do fato de que é necessário que a estimativa inicial dos parâmetros seja próxima ao valor do ponto ótimo para que se tenha uma garantia de convergência para o ponto ótimo.

Segundo Koksoy (2008), os métodos nomeados por direção factível (Feasible Direction Methods), em que o GRG está incluído, apresentam três vantagens significativas:

I. Se o processo for finalizado antes da confirmação do ótimo, o ponto encontrado é factível devido ao fato de que cada ponto gerado pelo processo está incluído na região factível pré-estabelecida pelas restrições do problema;

II. Se o método gerar uma sequência convergente, pode-se garantir que o ponto limite da sequência deve ser ótimo (de mínimo ou máximo) local;

III. A maioria desses métodos não apresentam problemas de estrutura, de convergência ou de convexidade.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Análise Termodinâmica

Este trabalho tem caráter teórico computacional no qual será utilizada a metodologia de minimização da energia de Gibbs mantendo a pressão e temperatura constantes ao longo de cada ponto de otimização gerado para as simulações no software GAMS, tendo como função objetivo a ser minimizada a função de Gibbs, Equação 15, buscando atingir o equilíbrio reacional. Para isso foi utilizado a não negatividade do número de mols, Equação 16, e o balanço de átomos, Equação 17, como restrições para cada componente.

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k [\mu_i^o + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^o}] \quad (15)$$

$$n_i^k \geq 0 \quad (16)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} (\sum_{k=1}^{NF} n_i^k) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^k \quad (17)$$

Para conseguir o equilíbrio do sistema foi necessário considerar a presença de alguns compostos, nesse caso: HCOOH, CH₃COOH, CH₃CH₂COOH, CH₃CH₂CH₂COOH, H₂O, CO, CO₂ e H₂. As principais reações estão descritas a seguir e alguns de seus dados termodinâmicos são mostrados na Tabela 3.

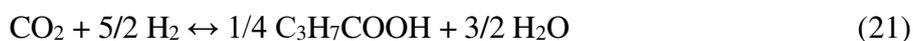
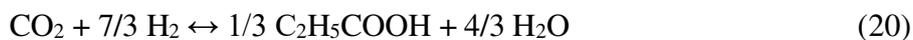


Tabela 3 – Dados termodinâmicos das reações de hidrogenação.

Reação	ΔG° (298K) (kJ/mol)	ΔH° (298K) (kJ/mol)	K° (298 K)
I	43,5	14,9	$2,43 \times 10^{-8}$
II	- 21,6	- 64,8	$6,11 \times 10^3$
III	- 32,6	- 80,1	$5,17 \times 10^5$
IV	- 38,5	- 88,2	$5,47 \times 10^6$

Fonte: Adaptado Jia et al. (2016).

Em que ΔG° , ΔH° e K° representam, respectivamente, a variação da energia de Gibbs padrão, variação de entalpia padrão e constante de equilíbrio padrão da reação na temperatura de 298 K.

Jia et al. (2016) validaram experimentalmente seus resultados simulados e discutiram as faixas mais adequadas de temperatura pressão e composição no qual se consegue diferentes produtos (ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, hidrocarbonetos e monóxido de carbono). Como neste trabalho será feita análise termodinâmica apenas dos ácidos carboxílicos formados foi determinada uma faixa de temperatura de 400 a 1200 K, pressão de 50 a 200 bar e razão inicial de H_2/CO_2 na razão de 1 e 2. As reações ocorreram a temperaturas, pressões e razão inicial H_2/CO_2 constantes pré-determinadas nessas faixas citadas.

Todos os cálculos de equilíbrio e combinação de fases foram planejados como problema de programação não linear utilizando a função solver CONOPT3 do software GAMS. O CONOPT3 possui uma lógica incorporada considerável que seleciona uma abordagem de solução que parece ser a melhor adequado para o tipo de modelo em questão, e a abordagem é ajustada dinamicamente como informações sobre o comportamento do modelo. Este solver utiliza o algoritmo gradiente reduzido generalizado (GRG) para resolver as equações.

No GAMS foi feita a modelagem do problema com os parâmetros entalpia de formação, energia livre de Gibbs de formação e as equações de capacidades caloríficas como mostrado na Tabela 4, além das temperaturas críticas, pressões críticas, volume crítico, o fator acêntrico dos reagentes e produtos esperados na Tabela 5.

Tabela 4 - Entalpia de formação, energia livre de Gibbs de formação e capacidades caloríficas dos produtos de interesse

COMPOSTOS	ΔH_f (kJ/mol)	ΔG_f (kJ/mol)	C_p (J/(Kmol.K))
ÁCIDO FÓRMICO	- 378,6	- 351,0	$78060 + 71,54*T$
ÁCIDO ACÉTICO	- 432,8	- 374,6	$139640 - 320,8*T + 0,8985*T^2$
ÁCIDO PROPANOICO	- 453,5	- 366,7	$213660 - 702,7*T + 1,6605*T^2$
ÁCIDO BUTANOICO	- 475,8	- 360,0	$237700 - 746,4*T + 1,829*T^2$

FONTE: Perry's chemical engineers' handbook. — 7th ed.

Os valores de ΔH_f e ΔG_f foram convertidos de kJ/ mol para cal/gmol visto que esta é a unidade utilizada no programa. No caso das capacidades caloríficas calculou-se diversos valores de c_p na faixa de temperatura estudada (400 a 1200 K) com um passo de 10 K. Foram convertidos todos os pontos de J/Kmol.K para cal/gmol.K e plotou-se um gráfico no Excel

encontrando novas curvas. Fazendo ajuste polinomial quadrático foram obtidas as equações com coeficientes de correlação ótimos iguais a 1. Os dados podem ser consultados no apêndice A.

Tabela 5 - Temperaturas críticas, pressões críticas, volume crítico e fator acêntrico das espécies estudadas

COMPOSTOS	T_c (K)	P_c (Pa)	V_c (m³/Kmol)	Fator acêntrico
ÁCIDO FÓRMICO	588	58,1	0,125	0,317
ÁCIDO ACÉTICO	591,95	57,4	0,179	0,463
ÁCIDO PROPANOICO	600,81	46,1	0,232	0,574
ÁCIDO BUTANOICO	615,7	40,7	0,291	0,682

FONTE: Perry's chemical engineers' handbook. — 7th ed.

4.2 Planejamento Experimental

Além do GAMS foi utilizado o software Statistica para geração dos pontos ótimos iniciais de temperatura, pressão e composição inicial de hidrogênio. Esses pontos são determinados a partir do estudo combinado feito pelo Statistica encontrando as melhores faixas de conversão da reação.

O efeito da aplicação de diferentes temperaturas, pressões e composições de H₂ foi estudado através de um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2³, contendo os níveis das variáveis independentes mostrando os pontos de máximo (+1), mínimos (-1), centrais (0) e externos (+ α e - α) de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6 – Níveis codificados e reais das variáveis independentes

Variáveis Independentes	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
	-α	-1	0	1	+α
Temperatura (K)	329,55	500	750	1000	1170,45
Pressão (bar)	40,91	50	125	200	209,09
Composição H₂ (mols)	0,93	1,2	1,6	2	2,27

Fonte: Próprio Autor (2019).

O α é a distância de cada ponto axial (também chamado ponto de estrela) sendo o centro em um experimento central composto. Ele juntamente com o número de pontos centrais, determina se um experimento pode estar disposto ortogonalmente em blocos e se é rotativo.

Com essas três variáveis foram geradas 16 respostas como visto na Tabela 7.

Tabela 7 – Dados iniciais gerados no software Statistica

ORDEM EXECUÇÃO	TEMPERATURA (K)	PRESSÃO (bar)	COMPOSIÇÃO H ₂
1	500,00	75,00	1,20
2	500,00	75,00	2,00
3	500,00	175,00	1,20
4	500,00	175,00	2,00
5	1000,00	75,00	1,20
6	1000,00	75,00	2,00
7	1000,00	175,00	1,20
8	1000,00	175,00	2,00
9	329,55	125,00	1,60
10	1170,45	125,00	1,60
11	750,00	40,91	1,60
12	750,00	209,09	1,60
13	750,00	125,00	0,93
14	750,00	125,00	2,27
15	750,00	125,00	1,60
16	750,00	125,00	1,60

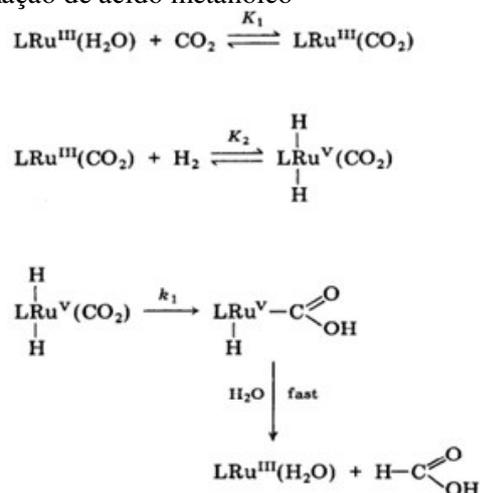
Fonte: Próprio Autor (2019).

A partir desse ponto alimentou-se o Gams com cada um dos pontos encontrando as composições de equilíbrio dos produtos formados.

4.3 Análise Cinética

Essa análise se baseia na Equação 18 e no mecanismo de KHAN et al., (1989), como visto na Figura 4.

Figura 4 – Mecanismo para formação de ácido metanoico



Fonte: KHAN et al. (1989).

KHAN et al, utilizam um catalizador a base de Rutênio com o intuito de aumentar o rendimento de ácido metanoico. Obtendo os seguintes modelos cinéticos para formação (Equação 22) e decomposição do ácido (Equação 23).

$$r_1 = \left(\frac{1}{k_1 K_1 K_2 [CO_2]} + \frac{1}{k_1 K_2} \right) \frac{1}{[H_2]} + \frac{1}{k_1} \quad (22)$$

$$r_2 = \left(\frac{1}{k_1 k_2} \right) \frac{1}{[HCOOH]} + \frac{1}{k_2} \quad (23)$$

Em que:

$$k_1 = 25 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 14,3 \text{ min}^{-1}$$

$$K_1 = 6,6 \text{ M}^{-1}$$

$$K_2 = 0,24 \text{ M}^{-1}$$

Utilizou-se o MatLab para traçar a variação da composição de ácido metanoico no tempo de 1 segundo. Diante disso, irá apenas se comparar o comportamento da curva cinética buscando confirmar a análise termodinâmica.

Foram feitas análises cinéticas apenas para o ácido metanoico visto que não se encontrou modelos disponíveis para os ácidos etanoico, propanoico e butanoico na literatura.

4.4 Análise Estatística

Essa análise foi feita através do software Statistica o qual mostra na tabela ANOVA que é uma técnica estatística que permite avaliar afirmações sobre médias. A análise visa verificar a existência de uma diferença significativa entre as médias, e se os fatores que exercem influência em alguma variável dependente. A tabela ANOVA mostra os valores da razão de variância de grupos pela variância interna dos grupos, ou seja, o teste F determinado os termos com maior variância e possivelmente significativas para o sistema e a probabilidade de erros p o qual determina uma faixa de erro máxima na distribuição de probabilidade para que se possa considerar o efeito da variável significativo. Nesse estudo esse valor máximo para p foi de 0,05.

4.5 Softwares Utilizados

Durante todo o trabalho foram usados basicamente 4 programas.

- **GAMS versão 23.9** utilizado para otimizar a reação determinando as composições no equilíbrio de cada possível produto formado em condições de temperatura, pressão e composição de H₂ constantes.
- **Statística StatSoft 10** utilizado no planejamento experimental gerando os melhores pontos para alimentar o GAMS. Além da análise estatística verificando as variáveis significativas, a de maior influência e o efeito combinado dado nos gráficos de Pareto e na Tabela ANOVA.
- **Microsoft Excel 2016** utilizado na análise dos dados simulados no GAMS além de traçar os gráficos avaliando o efeito de cada variável (temperatura, pressão e composição de H₂).
- **MatLab versão 7.12.0** (R2011a) utilizado para a análise cinética no qual fez os cálculos das EDO's modelo através da função ODE45 que resolve as equações através do método numérico Runge Kutta de quarta ordem e traçar o gráfico.

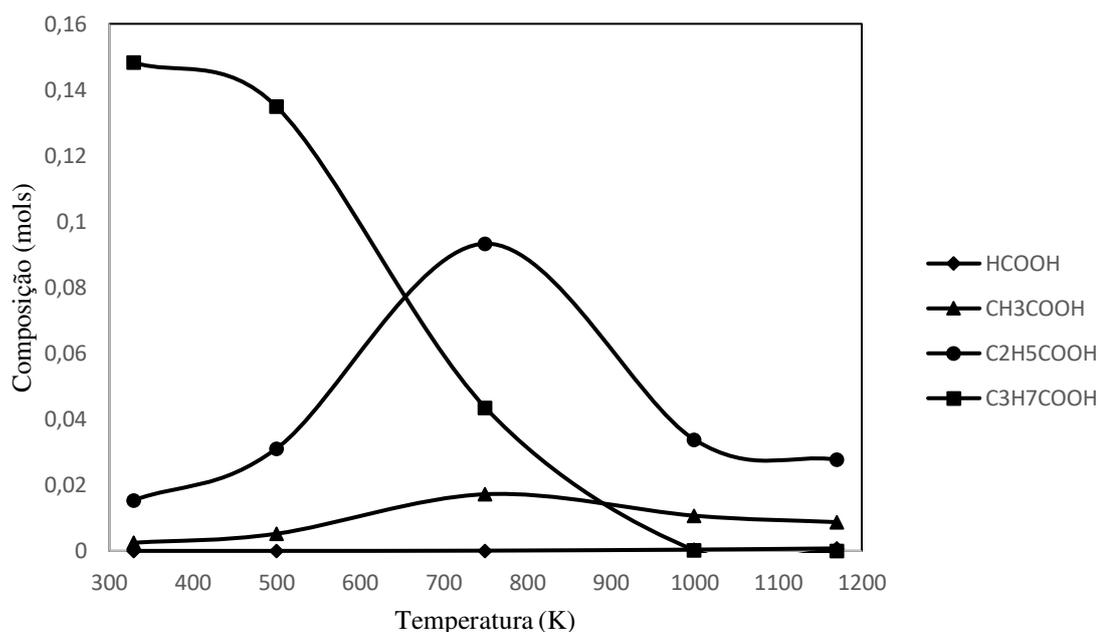
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os dados otimizados de temperatura, pressão e composição de H_2 obtidos no Statistica (Tabela 7) e as simulações feitas no Gams obteve-se os produtos em equilíbrio nos seus estados de menor energia de Gibbs. Foram feitas análises termodinâmicas dos dados verificando as variáveis que mais influenciaram na produção dos ácidos carboxílicos.

5.1 Efeito da Temperatura

Primeiramente avaliou-se o efeito isolado de cada variável do sistema para formação dos produtos desejados. Na Figura 5 observa-se a produção dos ácidos em função da temperatura mantendo pressão e composição inicial de H_2 constantes no ponto central.

Figura 5 – Composição dos ácidos produzidos em função da temperatura a uma pressão de 125 bar e 1,6 mols de hidrogênio no início da reação.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Como esperado, quando se aumenta a temperatura há uma leve elevação na composição do ácido metanoico em toda faixa estudada. Esse aumento está relacionado a endotermicidade da reação favorecendo sua produção. Porém, esse acréscimo na produção não é significativo devido ao baixo valor da constante de equilíbrio e ao valor positivo da energia de Gibbs. Os dados do ácido metanoico podem ser melhor observado na Tabela 8. Dados completos podem ser observado na Tabela B1 do Apêndice B.

Tabela 8 – Variação da composição do ácido metanoico em função da temperatura mantendo pressão e composição de H₂ constantes.

T (K)	P (bar)	H₂ (mols)	HCOOH
329,55	125,00	1,60	1,03E-08
500,00	125,00	1,60	9,61E-07
750,00	125,00	1,60	0,00007
1000,00	125,00	1,60	0,0004
1170,45	125,00	1,60	0,00076

Fonte: Próprio Autor (2019).

Para os ácidos etanoico e propanoico ocorre uma elevação da composição até uma faixa de 700 a 800 K mostrando a contribuição relevante da temperatura. Sendo o ácido propanoico o que obteve maior rendimento, com uma seletividade média de 60% considerando toda faixa de temperatura. Acima de 800 K as composições começam a entrar em declínio aumentando a taxa de subprodutos. Essa diminuição da composição está relacionada a exotermicidade das reações e a reações paralelas de degradação dos ácidos produzindo monóxido de carbono e coque. No caso do ácido butanoico sempre há diminuição de sua produção evidenciando que essa reação não é favorecida com a elevação da temperatura e devido aos demais efeitos relatados para os ácidos etanoico e propanoico. Resultados similares foram obtidos por Jia et al. (2016) pois ele encontrou as mesmas condições, porém com uma seletividade para o ácido propanoico de 90%.

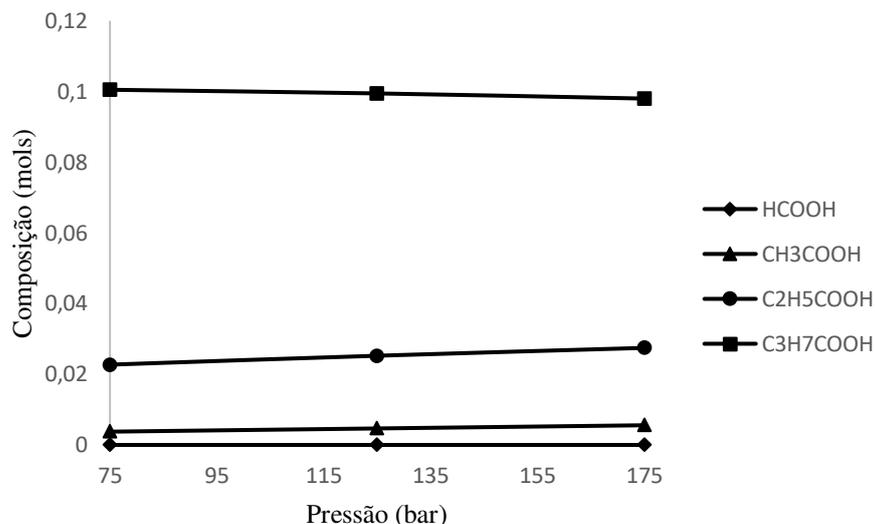
Com o estudo do sistema é possível perceber que a reação de hidrogenação do CO₂ favorece a produção de ácidos com maiores cadeias de átomos em temperaturas menores. Essa preferência está associada a maiores valores da constante de equilíbrio e menor ΔG reacional, porém a partir de quatro carbonos na estrutura os ácidos começam a se degradar com aumento da temperatura.

Esses comportamentos térmicos foram observados em todas as simulações mantendo-se pressão e composição de H₂ constantes em pontos diferentes do ponto central verificando um efeito similar como mostrados nas Figuras C1, C2 e C3 do Apêndice C.

5.2 Efeito da Pressão

Ao se avaliar o efeito da pressão observa-se um comportamento dependente da temperatura reacional. Variando a pressão em temperaturas menores todas as composições não se modificam significativamente, como visto na Figura 6.

Figura 6 – Variação da composição dos ácidos em função da pressão do sistema mantendo a temperatura em 500 K e composição de H_2 em 1,2 mols

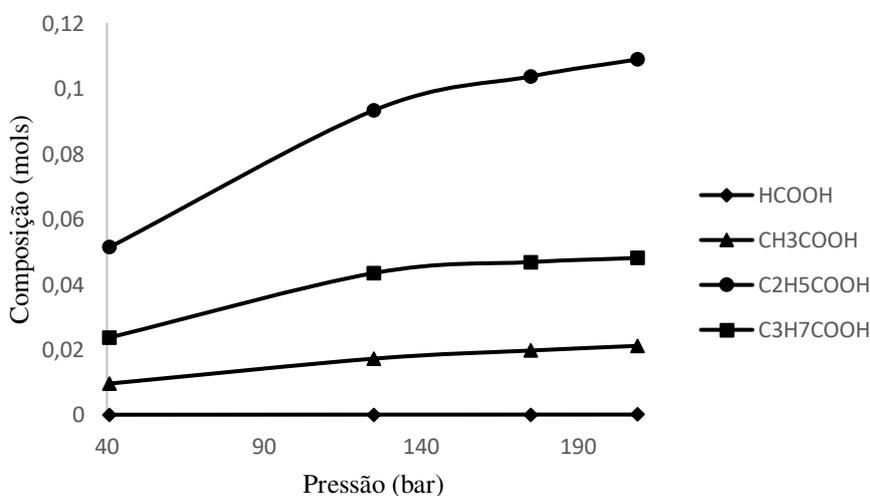


Fonte: Próprio Autor (2019).

A Figura 6 revela que em altas pressões os ácidos com maior cadeia de carbono são mais favorecidos sendo observado uma maior conversão do ácido butanoico com uma leve diminuição com aumento da pressão. Em seguida o ácido propanoico tendo uma leve elevação na sua conversão com aumento da pressão e em menores quantidades os ácidos etanoico e metanoico praticamente constantes. Esse comportamento era esperado devido os dados termodinâmicos da Tabela 3.

Quando se eleva a temperatura para 750 K uma nova situação se apresenta na Figura 7.

Figura 7 – Variação da composição dos ácidos em função da pressão do sistema mantendo a temperatura em 750 K e composição de H_2 em 1,6 mols

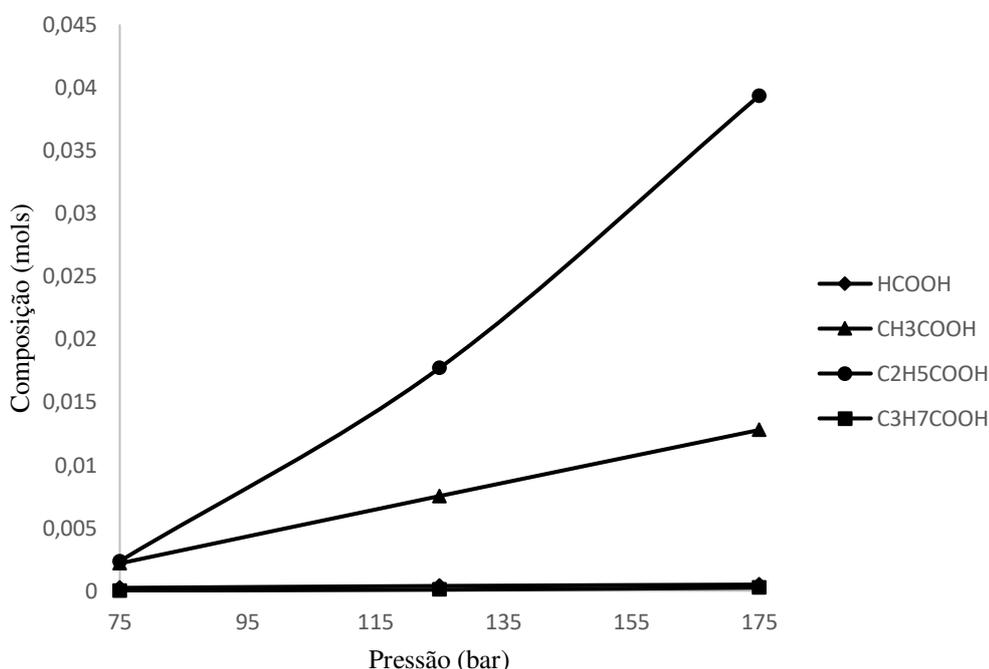


Fonte: Próprio Autor (2019).

Na figura 7 percebe-se uma grande mudança quando comparada a Figura 6, há uma maior conversão de ácido propanoico como esperado, porém, houve grande redução do ácido butanoico. Esse efeito pode estar relacionado a limitação térmica da reação de produção do ácido butanoico. Ele passa a se degradar a temperaturas elevadas sendo produzido em menor quantidade.

Fazendo a mesma análise na temperatura de 1000 K, o sistema continua a apresentar o mesmo comportamento, como mostra a Figura 8.

Figura 8 – Variação da composição dos ácidos em função da pressão do sistema mantendo a temperatura em 1000 K e composição de H_2 em 1,2 mols

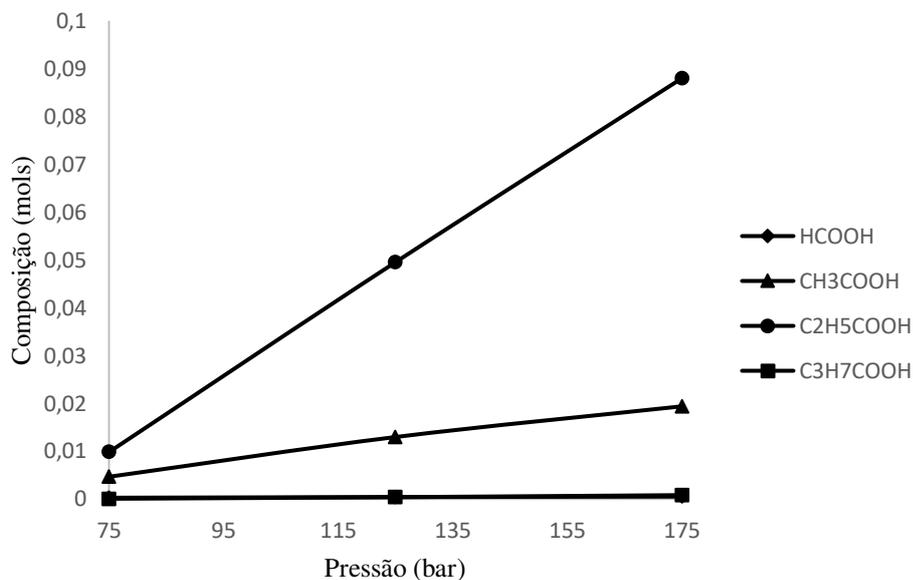


Fonte: Próprio Autor (2019).

A conversão do ácido butanoico cai para próximo do ácido metanoico e as curvas dos ácidos propanoico e etanoico passam a assumir um comportamento crescente. Esse efeito é atribuído ao aumento da composição de H_2 no início das reações, sendo confirmado quando se compara as Figuras 8 e 9.

Para a mesma faixa de pressão e temperatura as curvas se linearizam tendo o ácido propanoico como o produto desejado de maior rendimento.

Figura 9 – Variação da composição dos ácidos em função da pressão do sistema mantendo a temperatura em 1000 K e composição de H₂ em 2 mols

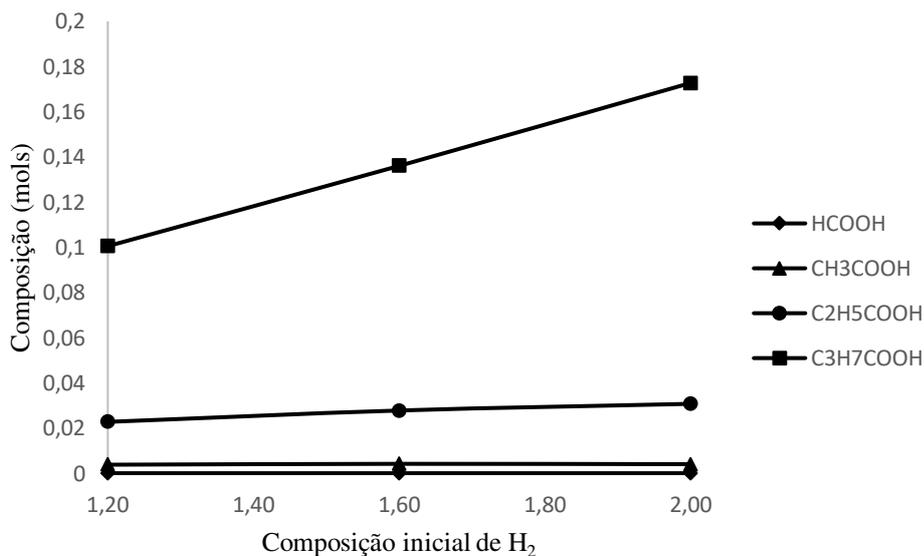


Fonte: Próprio Autor (2019).

5.3 Efeito da Composição de H₂

Avaliando o efeito da composição de H₂ observa-se em todos os casos a elevação da composição inicial de hidrogênio favorece a produção dos ácidos como mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Variação da composição dos ácidos em função da composição de hidrogênio mantendo a temperatura em 500 K e pressão de 75 bar

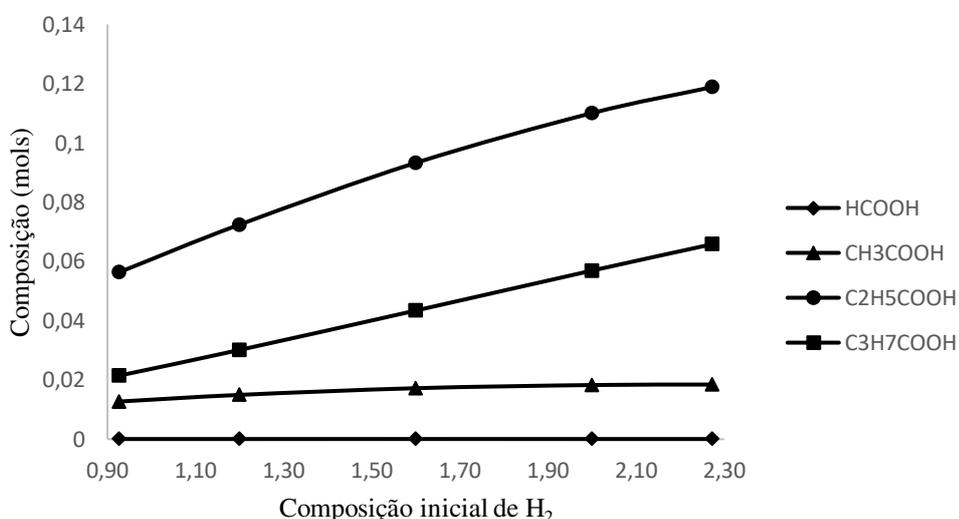


Fonte: Próprio Autor (2019).

Apenas no caso do ácido metanoico não há modificações visíveis devido as limitações termodinâmicas da reação. As demais curvas apresentam um crescimento sendo que em menores temperaturas há maior formação do ácido butanoico.

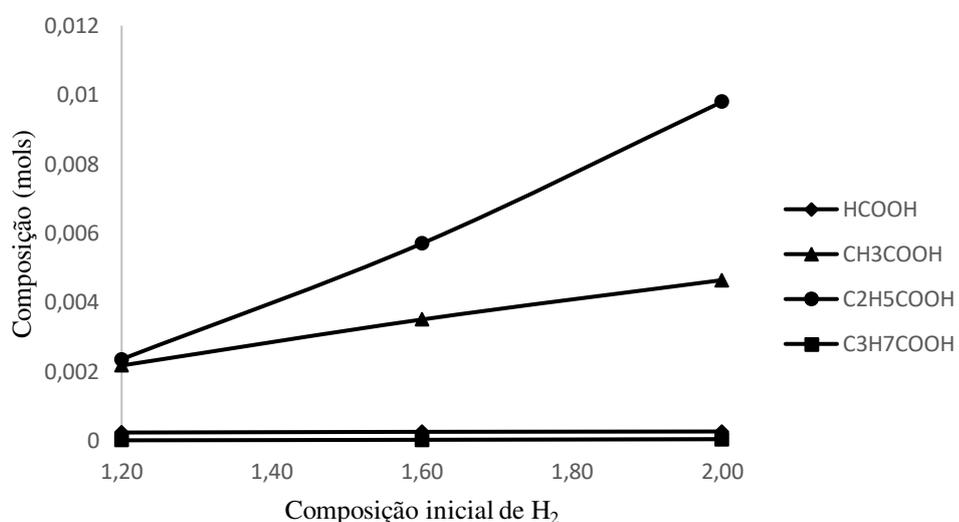
Com aumento da composição de H_2 percebe-se uma maior taxa de produção do ácido propanoico, sendo este o que é mais produzido quando se eleva a temperatura até 800 K. A composição apresenta comportamento similar ao da pressão como visto nas Figuras 11, 12 e 13 quando comparados com as Figuras 7, 8 e 9.

Figura 11 – Variação da composição dos ácidos em função da composição de hidrogênio mantendo a temperatura em 1000 K e pressão de 75 bar



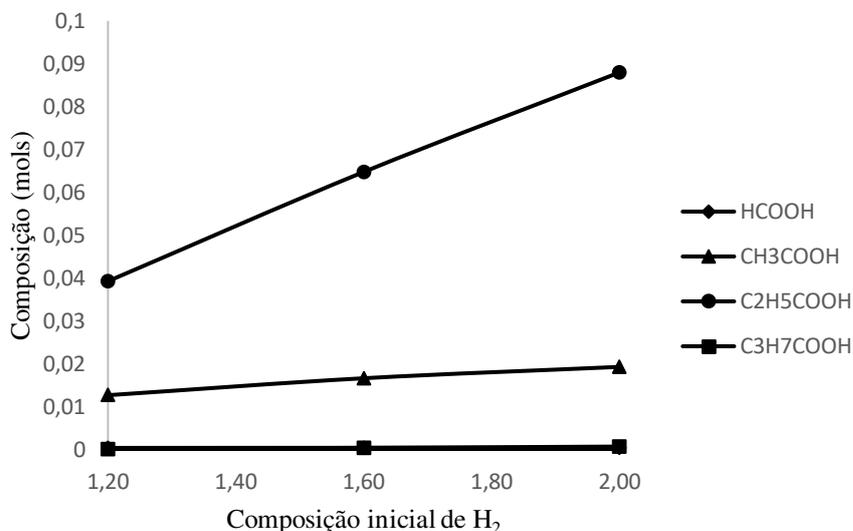
Fonte: Próprio Autor (2019).

Figura 12 – Variação da composição dos ácidos em função da composição de hidrogênio mantendo a temperatura em 500 K e pressão de 75 bar



Fonte: Próprio Autor (2019).

Figura 13 – Variação da composição dos ácidos em função da composição de hidrogênio mantendo a temperatura em 1000 K e pressão de 175 bar



Fonte: Próprio Autor (2019).

Além da produção dos ácidos foram observadas grandes quantidades de CO e CO₂. O CO foi produzido em maiores quantidades em temperaturas mais elevadas, acima de 800 K, devido a decomposição dos ácidos e teve seu ponto de mínimo justamente na faixa de temperatura que as composições dos ácidos são máximas. A produção de CO não foi dependente da pressão nem da composição de hidrogênio.

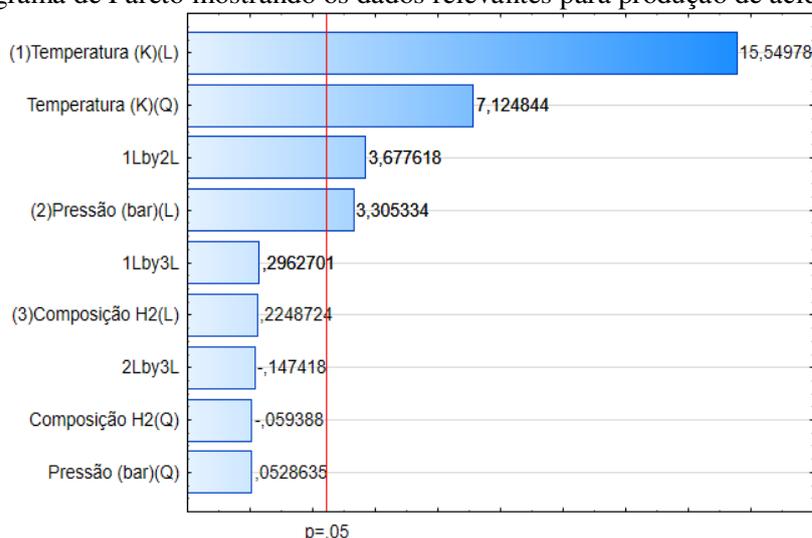
O CO₂ não reagiu completamente sobrando grande quantidade quando em equilíbrio. Isso está relacionado a alta estabilidade da molécula dificultado sua quebra. Diante disso, seria necessário o desenvolvimento de catalisadores que pudessem facilitar a reação de hidrogenação. Estudos como de Khan et al. (1989) e Jia et al. (2016) utilizaram rutênio e amônia, respectivamente, para a produção de ácido metanoico. No primeiro caso houve um aumento significativo, porém, deve-se avaliar esse aumento em relação aos outros ácidos formados visto que ele trabalha apenas com a produção deste ácido. No segundo caso a amônia não apresentou um rendimento satisfatório na produção do ácido metanoico em relação aos outros ácidos.

5.4 Efeito combinado e avaliação estatística

O estudo combinado, feito com base na Tabela 6, revela como o sistema se comporta, avaliando a mudança simultânea das variáveis. Na Figura 14 observa-se no diagrama de Pareto que o efeito linear da temperatura, quadrático da temperatura, pressão linear e a relação temperatura/pressão. Estes foram os únicos relevantes para a produção de ácido metanoico de acordo com o valor de significância dado por p. Como os efeitos citados são positivos eles

favorecem a produção do ácido. No caso da temperatura isso ocorre devido a endotermicidade da reação.

Figura 14 – Diagrama de Pareto mostrando os dados relevantes para produção de ácido metanoico

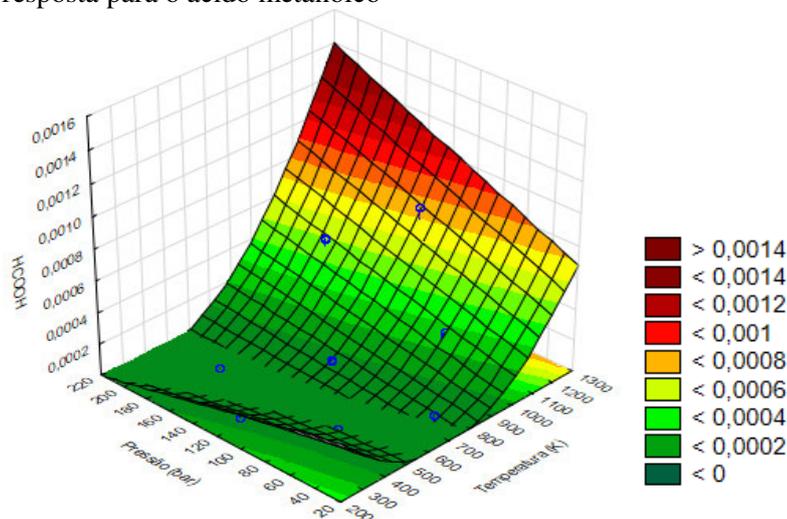


Fonte: Próprio Autor (2019).

Em todas os casos em que a pressão é significativa pode-se destacar o princípio de Le Chatelier que afirma: ao aumentar a pressão de um sistema em equilíbrio gasoso, sem que haja variação de temperatura, ocorrerá um deslocamento no sentido da reação que diminuir a pressão.

Diante disso, a pressão e a temperatura exercem um efeito significativo combinado que contribui para a produção de ácido metanoico com um valor de R^2 igual a 0,98236. O valor ótimo de temperatura foi 1170 K e pressão de 209 bar como pode ser visto na curva de superfície de resposta, Figura 15. Para essas condições ótimas tem-se um máximo de 0,0014 mols de ácido metanoico dentro da faixa de estudo.

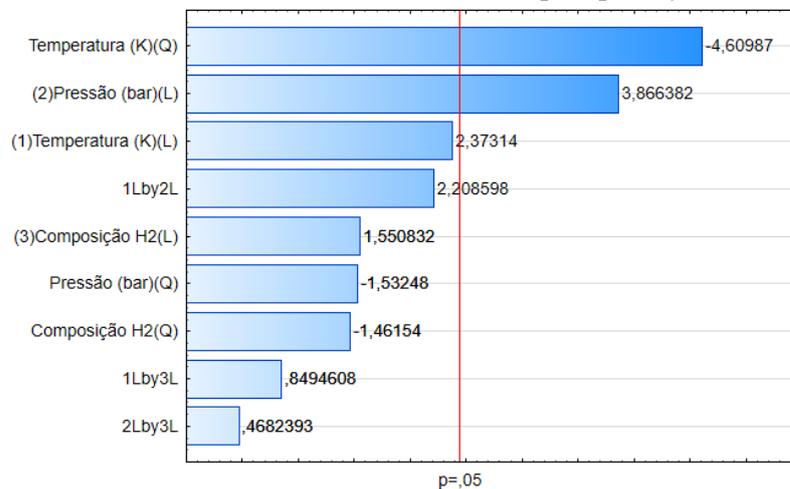
Figura 15 – Superfície de resposta para o ácido metanoico



Fonte: Próprio autor (2019).

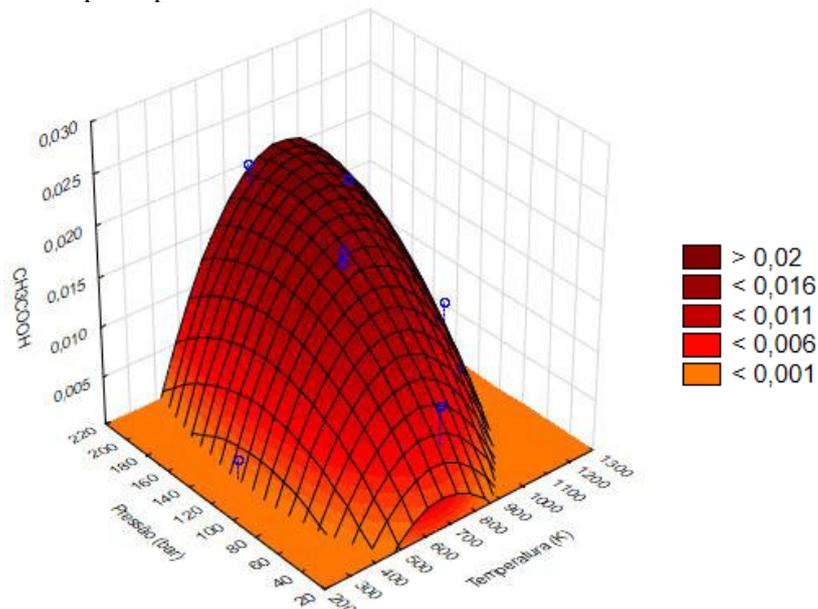
No caso do ácido etanoico, Figura 16, percebe-se que apenas a temperatura quadrática e pressão linear tem efeito significativo. O maior destaque se dá no efeito negativo da temperatura, ou seja, desfavorece a produção do ácido em questão. Isso ocorre devido a exotermicidade da reação. Quanto mais se aumenta a temperatura menor tende a ser a conversão em produtos. A pressão, por sua vez, apresenta efeito positivo. Devido a essa oposição de efeitos e a não significância do efeito da composição confirmou-se que o efeito combinado não foi relevante. O modelo apresentou um R^2 igual a 0,89367. O valor ótimo para temperatura foi de 943 K e a pressão de 215 bar. Porém esse valor de pressão não é confiável visto que ficou fora da faixa de estudo. A Figura 17 mostra a superfície de resposta para o ácido etanoico. Observou-se que para essas condições há um máximo de composição de ácido de 0,02 mols.

Figura 16 – Diagrama de Pareto mostrando os dados relevantes para produção de ácido etanoico



Fonte: Próprio Autor (2019).

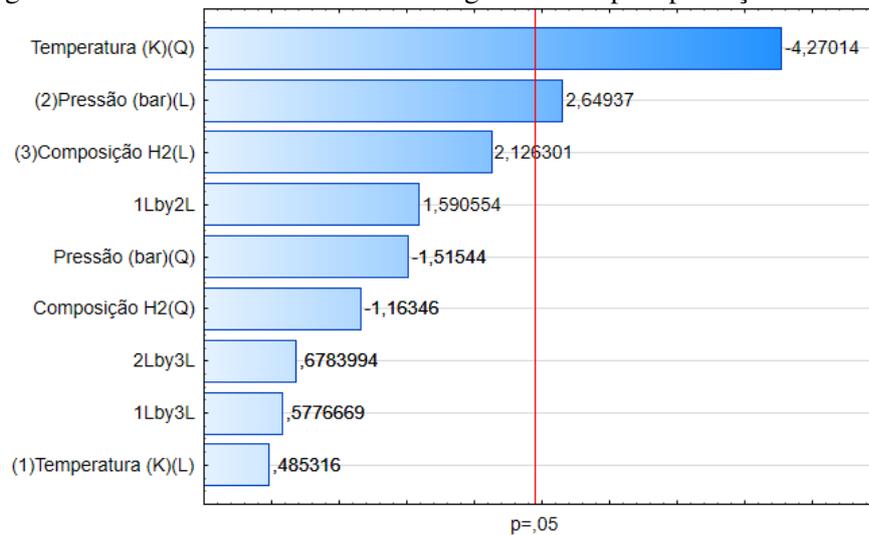
Figura 17 – Superfície de resposta para o ácido etanoico



Fonte: Próprio autor (2019).

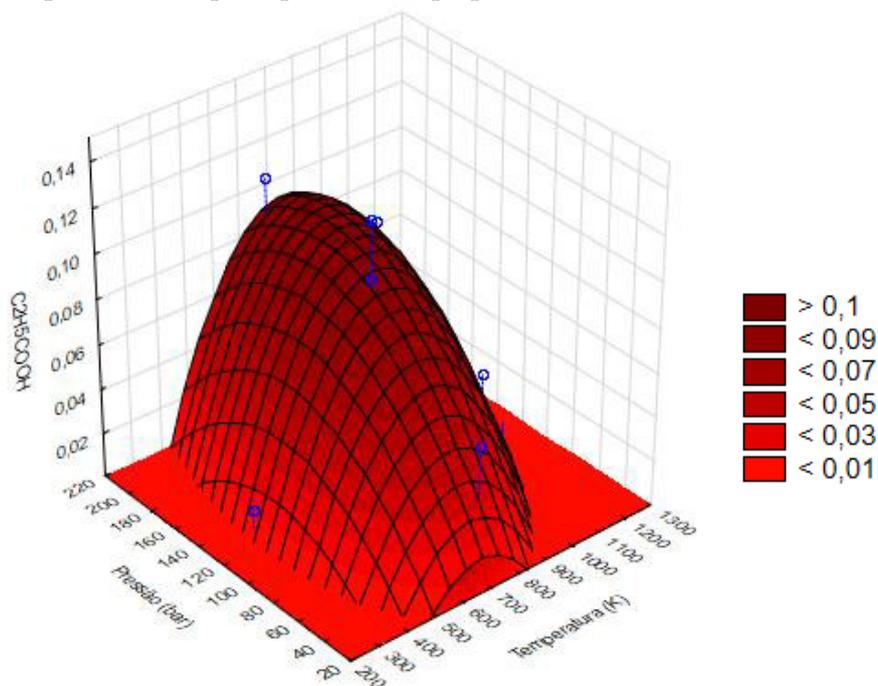
O ácido propanoico apresenta um comportamento similar ao ácido etanoico, Figura 18, visto que a temperatura também possui efeito negativo e a pressão efeito positivo tendo, portanto, a mesma justificativa. O modelo apresentou um R^2 igual a 0,84938 com o ponto ótimo de temperatura de 846 K e pressão de 187 bar e um máximo de 0,1 mols, como revela a superfície de resposta, Figura 19.

Figura 18– Diagrama de Pareto mostrando os dados significativos para produção de ácido propanoico



Fonte: Próprio Autor (2019).

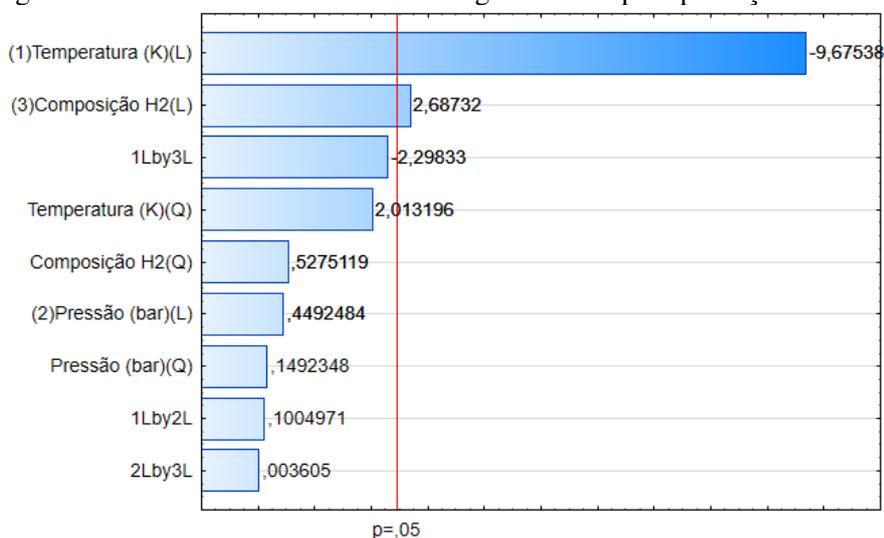
Figura 19 – Superfície de resposta para o ácido propanoico



Fonte: Próprio autor (2019).

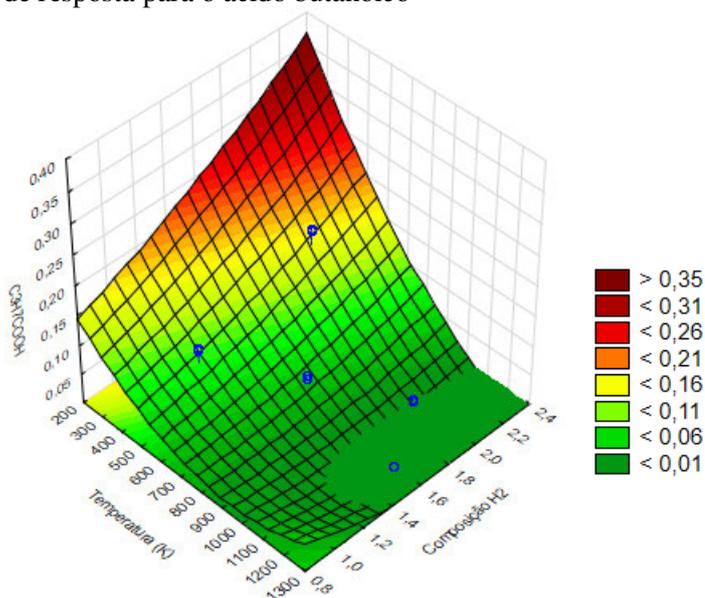
Por fim, tem-se a análise para o ácido butanoico como observado na Figura 20. A temperatura teve bastante significância, porém desfavorecendo a reação com R^2 igual a 0,94871. Dentre os resultados significativos de todos os ácidos este foi o único que apresentou uma certa relevância da composição de H_2 . Isso demonstra que a composição tende a aumentar sua importância de acordo com o aumento da cadeia carbônica do ácido. O ponto ótimo de temperatura foi 348 K e de composição não foi confiável pois ficou acima da faixa de estudo. A figura 21 mostra a superfície de resposta para o ácido butanoico confirmando os pontos ótimos, com um máximo de 0,35 mols.

Figura 20– Diagrama de Pareto mostrando os dados significativos para produção de ácido butanoico



Fonte: Próprio Autor (2019).

Figura 21 – Superfície de resposta para o ácido butanoico



Fonte: Próprio autor (2019).

Todas as análises foram feitas no Statistica com uma confiança de 95% em todas as variáveis com o valor de R^2 baseado no modelo considerando todos as 9 variáveis mostradas nos diagramas de Pareto (temperaturas, pressões, composições e efeitos combinados entre elas).

Na Tabela 8 é possível ver os valores para o teste F e valor de p para cada parâmetro estudado verificando sua significância.

Tabela 9 - Dados estatísticos mostrando o Teste F e probabilidade p.

	METANOICO		ETANOICO		PROPANOICO		BUTANOICO	
	F	P	F	P	F	P	F	P
(1)Temperatura (K)(L)	241,7957	0,000004	5,63179	0,055283	0,23553	0,644663	93,61300	0,000070
Temperatura (K)(Q)	50,7634	0,000385	21,25086	0,003654	18,23406	0,005262	4,05296	0,090752
(2)Pressão (bar)(L)	10,9252	0,016299	14,94891	0,008301	7,01916	0,038061	0,20182	0,669024
Pressão (bar)(Q)	0,0028	0,959557	2,34850	0,176291	2,29655	0,180442	0,02227	0,886258
(3)Composição H2(L)	0,0506	0,829541	2,40508	0,171922	4,52116	0,077605	7,22169	0,036182
Composição H2(Q)	0,0035	0,954571	2,13609	0,194179	1,35364	0,288815	0,27827	0,616767
1L by 2L	13,5249	0,010360	4,87791	0,069277	2,52986	0,162814	0,01010	0,923224
1L by 3L	0,0878	0,777011	0,72158	0,428212	0,33370	0,584500	5,28234	0,061240
2L by 3L	0,0217	0,887631	0,21925	0,656140	0,46023	0,522808	0,00001	0,997241

Fonte: Próprio Autor (2019).

Com os dados da Tabela 8 percebe-se que o efeito combinado das variáveis não é significativo. Isso está relacionado ao efeito negativo da temperatura em três dos quatros produtos de interesse devido a exotermicidade dessas reações. Apenas na formação do ácido metanoico o efeito pressão/ temperatura se torna relevante visto que é a única reação em que o efeito da temperatura é positivo além ser favorecido pelo princípio de Le Chatelier em que há menor número de átomos gasosos nos produtos. Esse efeito significativo pode estar relacionado ao valor positivo do ΔH reacional juntamente com a maior diferença entre o número de mols gasosos entre produtos e reagentes quando se comparam todos os ácidos pois um contribui para o aumento do outro. Também pode estar ligado ao comprimento da cadeia carbônica pois ao se comparar esse efeito para todos os ácidos observa-se que com o aumento da cadeia menor tende ser a variância no teste F e maior o valor de p afastando-se da taxa aceitável de erros.

O teste F mostra que quanto maior a razão entre as variâncias maior tende a ser o efeito da variável de estudo sobre o sistema. Este foi confirmado com os valores de p dentro da probabilidade aceita de erros de 5%.

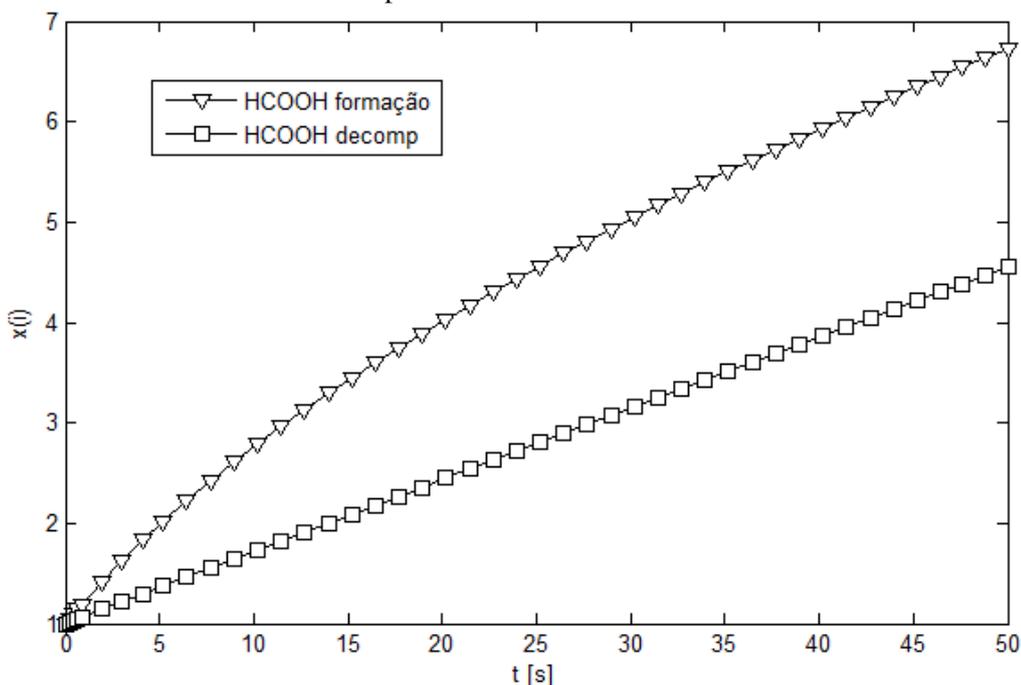
5.5 Estudo Cinético

O estudo cinético está baseado em dois pontos importantes que são a energia de ativação e a formação do complexo ativado que é o composto intermediário composto pelos reagentes e produtos.

Nesse estudo utilizou-se o mecanismo de Khan et al, (1989) para a produção de ácido metanoico, Figura 4. Os autores utilizaram um catalizador a base de Rutênio para aumentar a formação do produto. O modelo cinético está representado pelas Equações 22 e 23.

Resolvendo as equações no MatLab considerando razão H_2/CO_2 igual a 1 e tempo de 50 minutos obtém-se a Figura 18. Com o passar do tempo taxa de decomposição se aproxima da taxa de formação, igualando no tempo de 230 minutos.

Figura 22 – Gráfico do modelo cinético para o ácido metanoico.



Fonte: Próprio autor (2019).

Comparando a Figura 18 com os dados da Tabela B1 para o ácido metanoico percebe-se que ambos seguem um crescimento constante revelando que o modelo cinético de Khan et al (1989) e termodinâmico deste trabalho são consistentes, tendo diferença na composição de ácido visto que no trabalho de Khan et al (1989) há utilização de um catalizador aumentando a conversão do produto desejado.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou a viabilidade termodinâmica de reações de hidrogenação de dióxido de carbono para produção de ácidos carboxílicos (metanoico, etanoico, propanoico e butanoico) através da minimização da energia de Gibbs das reações buscando condições ótimas de temperatura, pressão e composição de H_2 . Essa reação é possível e se mostrou promissora para produção dos componentes desejados.

A temperatura apresentou grande influência no rendimento das reações aumentando a produção de ácido metanoico e reduzindo a produção dos demais ácidos. Isso deve-se a endotermicidade e exotermicidade do sistema de reações. Tendo como pontos ótimos para os ácidos metanoico, etanoico, propanoico e butanoico de 1170 K, 943 K, 846 K e 348 K, respectivamente. A pressão também se demonstrou relevante para a produção da maioria dos ácidos devido a menor quantidade de mols gasosos nos produtos, todas ficaram em torno de 200 bar. Apenas na reação de geração do ácido butanoico não teve efeito significativo. A composição de H_2 foi relevante apenas na reação do ácido butanoico revelando maior preferência para produção de ácidos com maiores cadeias carbônicas.

O efeito combinado das variáveis não foi significativo. Apresentando efeito apenas para a reação do ácido metanoico na qual a elevação da temperatura e pressão atuam simultaneamente para aumentar a produção do ácido. O estudo teve como variável de destaque a temperatura e a seletividade de 60% para o ácido propanoico considerando 95% de confiança estatística.

O composto indesejado formado foi o monóxido de carbono. O CO é produzido em altas quantidades apenas nas temperaturas mais elevadas tendo a temperatura como a única variável relevante. Além do CO observou-se grande quantidade de CO_2 . Isso deve-se a alta estabilidade da molécula dificultando a reação. Diante disso, é necessária uma busca de catalisadores para melhorar o rendimento da reação. Analisando todas as reações percebe-se que a temperatura é a variável de maior relevância.

Uma comparação de modelo cinético foi feita com o modelo termodinâmico usado apenas para o ácido metanoico devido à falta de dados na literatura. Para esse tipo de modelo observou-se que a cinética proposta apresenta comportamento similar a análise de otimização apesar da utilização de catalizador confirmando a eficácia da metodologia utilizada. Logo, o trabalho busca contribuir para o estudo e desenvolvimento dessas reações visto que existem poucos trabalhos na literatura.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido ao caráter teórico deste trabalho seria interessante uma abordagem experimental buscando validar os resultados obtidos além do desenvolvimento do modelo cinético para os ácidos etanoico, propanoico e butanoico visto que não existem na literatura.

Utilizar outros métodos de estudos para complementar este estudo como a maximização da entropia buscando melhorar a eficiência energética da reação visto que existem reações endotérmicas e exotérmicas.

Estudos sobre desenvolvimentos de catalisadores é fundamental visto que o CO_2 é uma molécula bastante estável necessitando de condições mais favoráveis para reagir por completo.

Estimar outras faixas de temperatura, pressão e composição para alguns dos ácidos pois, em alguns casos, não houve confiança nos valores encontrados. As faixas de valores ótimos ficaram fora da faixa estudada neste trabalho.

Avaliar a produção de outros ácidos carboxílicos de cadeias maiores pois estes costumam ser mais interessantes do ponto de vista comercial.

A reação de hidrogenação de CO_2 pode produzir alguns outros produtos como, por exemplo, álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos de acordo com as condições empregadas. Dessa forma, pode ser uma rota interessante para produção de outros compostos de maior valor agregado. Podendo-se aplicar a mesma metodologia usada neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ABDEL-RAMAN, M. A. TASHIRO, Y. SONOMOTO, K. Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processo. *Biotechnology advances*, v. 31, n. 6, p. 877-902, nov. 2013.

ANDRETTA, M. *Otimização Linear e Modelagem*. ICMC – USP, 2016.

ARESTA, M. DIBENEDETTO, A. ANGELINI, A. *Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels*. Technological Use of CO₂ Department of Chemistry, University of Bari, Via Orabona 4, 70125 Bari, Italy.

BEHZADI, B.; GHOTBI, C.; Galindo, A., Application of the simplex simulated annealing technique to nonlinear parameter optimization for the SAFT-VR equation of state, *Chemical Engineering Science*, 60 (2005) 6607 – 6621.

BOYD, S.; VANDENBERGHE, L. *Convex Optimization*, 1^a Ed. Cambridge University Press, 2004, 716p.

BROOKE, A., KENDRICK D., MEERAUS A., RAMAN R. *GAMS- A User's Manual*. In GAMS Development Corp.: Washington, DC, USA, 1998.

CARVALHO, D. F. *Hidrogenação catalítica de dióxido de carbono (co₂) para síntese de metanol e dimetil éter utilizando catalisador sólido bifuncional*. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (mestrado em ciências em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

CASTILLO, E.; MONTGOMERY, D.; McCARVILLE, D. Modified desirability functions for multiple response optimization. *Journal of Quality Technology*, v. 28, p. 337-345, 1996.

CAVALCANTE, W. A. *Fermentação anaeróbica para formação de ácido caproico a partir de produtos e subprodutos da cadeia produtiva da cana-de açúcar*. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

CIFERNO, J, P. FOUT, T, E. JONES, A, P. MURPHY, J, T. *Membrane Engineering*. *Chem. Eng. Prog.* 2009, 33–41.

COSTA, G. M. N. *Estabilidade de Fases em Processos Industriais de Polimerização de Eteno a Alta pressão*. Salvador: Escola politécnica UFBA, 2009. 342p Tese (Doutorado).

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980.

FREITAS, A. C. D. Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch. Campinas, SP: [s.n.], 2012.

FREITAS, A. C. D. Análise termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global. 2015. 313 p. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.

GOMES, F. M. PEREIRA, F. M. MARINS, F. A. S. SILVA, M. B. Comparative study between the generalized reduced gradient and genetic algorithm in multiple response optimization. *Revista Produção Online*. Florianópolis, SC, v.17, n. 2, p. 592-619, 2017.

GROOTSCHOLTEN, T. I. M. STRIK, D. P. B. T. B. STEINBUSCH, K. J. J. BUISMAN, C. J. N. HAMELERS, H. V. M. Two-stage médium chain fatty acid (MCFA) production from municipal solid waste and etanol. *Applied Energy*, v. 116, p. 223-229, mar. 2014.

GROSSMANN, I. E. Introduction to GAMS, 1991.

JADHAV, S. et al. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, n. 11, p. 2557-2567, 2014.

JESSOP, P, G. HSIAO, Y. IKARIYA, T. NOYORI, R. Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids: Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide to Formic Acid, Alkyl Formates, and Formamides. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 2, 344-355.

JIA, C. et al., The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO₂ hydrogenation process, *Journal of Energy Chemistry* (2016).

JIANG, Z. XIAO, T. KUZNETSOV, V, L. EDWARDS, P, P. Turning carbon dioxide into fuel. The Royal Society Publishing, 2010.

JÚNIOR, V, N, T. Aplicação do Método da Minimização da Energia de Gibbs no Cálculo de Equilíbrio Químico e de Fases em sistemas Eletrolíticos. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2011.

KHAN, M. M. T. HALLIGUDI, S. B. SHUKLA, S. Reduction of CO₂ by molecular hydrogen to formic acid and formaldehyde and their decomposition to CO and H₂O. *Discipline of Coordination Chemistry and Homogeneous Catalysis*, Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, Bhavnagar 364 002. *Journal of Molecular Catalysis*, 57, 47 – 60, 1989.

KÖKSOY, O.; YALCINOZ, T. Mean square error criteria to multiresponse process optimization by a new genetic algorithm. *Applied Mathematics and Computation*, v. 175, n. 2, p. 1657-1674, 2006.

KOKSOY, O. A nonlinear programming solution to robust multi-response quality problem. *Appl. Mathematics and Computation*, 196 (2008) 603-612.

LEE, W. S. CHUA, A. S. M. YEOH, H. K. NGOH, G. C. A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids. *Chemical Engineering Journal*, v. 235, p. 83-99, jan. 2014.

LIMA, P. C. R. (Consultor da câmara dos deputados). A solução para o CO₂ do pré-sal, por Paulo César Ribeiro Lima | GGN. 2016. Disponível em: <<https://jornalggn.com.br/energia/a-soucao-para-o-co2-do-pre-sal-por-paulo-cesar-ribeiro-lima/>> acesso em 09 de novembro de 2019.

LIU, S. BISCHOFF, K. M. LEATHERS, T. D. QUERESHI, N. RICH, J. O. HUGHES, S. R. Butyric acid from anaerobic fermentation of lignocellulosic biomass hydrolysates by clostridium strain RPT – 4213. *Bioresource technology*, v. 143, p 322-9, set 2013.

LIU, S. LI, X. KANG, X. YUAN, Y. DU, M. Short chain fatty acids accumulation and microbial community succession during ultrasonic-pretreated sludge anaerobic fermentation process: Effect of alkaline adjustment. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 94, p. 128-133, out. 2014.

MATHIASSEN, O. M. CO₂ as injection gas for enhanced oil recovery and estimation of the potential on the norwegian continental shelf. *Norwegian University of Science and Technology*, 2003.

METZ, B. DAVIDSON, O. CONINCK, H. D. LOOS, M. MEYER, L. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge, United Kingdom and New York, 2005, pp. 107–171.

MORET, S. DYSON, P, J. LAURENCZY, G. Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media. *nature communications*, volume 5, article number: 4017 (2014).

MOSEY, F. E. Mathematical modeling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanism for the formation of short-chain volatile acids from glucose. *water science & technology*, v. 15, p. 209-232, 1983.

MOTA, C. J. A. MONTEIRO, R. S. MAIA, E. B. V. PIMENTEL, A. F. MIRANDA, J. L. ALVES, R. M. B. COUTINHO, P. L. A. O dióxido de carbono como matéria-prima para a indústria química. produção do metanol verde. *revista virtual de química*, 2014, 6 (1), 44-59.

MOURA, C, M, R. SILVA, G, A. Avaliação da utilização da metanação de CO₂ para o controle das emissões nocivas à atmosfera. trabalho (conclusão de curso) – departamento de engenharia química e de petróleo – universidade federal fluminense, 2015.

NAGAO, K. YANAGITA, T. Medium-chain fatty acids: functional lipids for the prevention and treatment of the metabolic syndrome. *pharmacological research: the official journal of the italian pharmacological society*, v. 61, n. 3, p. 208 – 12, mar. 2010.

NIEUWOUDT, I; RAND, M. Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins. *journal of supercritical fluids*, v. 22, p. 185–199, 2002.

OLAH, G. A. GOEPPERT, A. SURYA, G. K. P. Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. *J. Org. Chem.* 2009, 74, 2, 487-498.

PENG, D. Y. e ROBINSON, D. B. A new two Constant equation of state. *Ind. Eng. Chem.*, 15 (1976) 59-64.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th. edt., New York, McGraw-Hill Book Co., 1997.

PRAUSNITZ, J. M.; R. N. LICHTENTHALER; E. G. AZEVEDO. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, Chap. 9, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1986.

ROBINSON, B.D. Experimental methods for measurement of phase equilibria at high pressures. *Pure & Appl. Chem.*, v.65, n. 5, 971-976, 1993.

ROCHA, S.A.; GUIRARDELLO, R., An approach to calculate solid-liquid phase equilibrium for binary mixtures, *Fluid Phase Equilibria* vol. 281, p. 12-21, 2009.

ROCHA, I. C. C. Estudo do equilíbrio de fases de sistemas modelos e representativos de petróleo com CO₂ supercrítico. Tese Doutorado - Universidade Federal da Bahia - Salvador, 2014.

ROSSI, C, C, R, S. FILHO, L, C, GUIRARDELLO, R. Gibbs free energy minimization for the calculation of chemical and phase equilibrium using linear programming. Department of Chemical Engineering, UEM, 2009.

SANDLER, S.I., *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 3rd edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1999.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 27 (1972) 1197-1203.

SOUZA, A. T. de. Aplicação de Métodos de Otimização para o Cálculo de Equilíbrio Termodinâmico. 2004.106p. Tese de doutorado em Engenharia Química – FEQ/Unicamp.

SOUZA, J, S. Teste de estabilidade termodinâmica: uma análise através de um algoritmo de enxame de partículas. Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2010.

SPIGARELLI, B, P. KAWATRA, S, K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. Journal of CO₂ Utilization, 1, 69-87.

SRIVASTAVA, V. In Situ Generation of Ru Nanoparticles to Catalyze CO₂ Hydrogenation to Formic Acid. Catalysis Letters. October 2014, Volume 144, Issue 10, pp 1745-1750.

VANDEN B. K. M. AND FROMENT G. F., A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst, JOURNAL OF CATALYST 161, 1-10, Article NO. 0156, 1996.

VINING G. A compromise approach to multiresponse optimization. Journal of Quality Technology, v. 30, n. 4, p. 309-313, 1998.

WANG, W.; WANG, S.; MA, X.; GONG, J. Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide. Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 3703-3727.

WILDE, D.J.; BEIGHTLER, C.S. 1967. Foundations of Optimization. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs. New Jersey

WIESBERG, I L. Produção de Metanol via Hidrogenação de CO₂ ou Bireforma de Gás Natural: Análise Técnica, Exergética, Econômica e Ambiental. Dissertação (Mestrado) Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQB, 2015.

XU, X. MOULIJN, J, A. Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products. Energy Fuels 1996, 10, 2, 305-325.

APÊNDICE A

Tabela A1 – Dados para determinação das curvas das capacidades caloríficas para cada ácido necessários para manter a coerência de unidades usadas no trabalho.

T (K)	Cp (Metanoico) (cal/mol.K)	Cp (Etanoico) (cal/mol.K)	Cp (Propanoico) (cal/mol.K)	Cp (Butanoico) (cal/mol.K)
400	25,4962	37,0651	47,3853	55,3968
410	25,6672	38,0378	48,9205	57,1537
420	25,8382	39,0534	50,5350	58,9981
430	26,0092	40,1121	52,2289	60,9298
440	26,1801	41,2136	54,0022	62,9490
450	26,3511	42,3581	55,8548	65,0556
460	26,5221	43,5456	57,7868	67,2497
470	26,6931	44,7760	59,7982	69,5312
480	26,8641	46,0494	61,8890	71,9001
490	27,0351	47,3657	64,0591	74,3564
500	27,2061	48,7250	66,3086	76,9002
510	27,3770	50,1272	68,6375	79,5314
520	27,5480	51,5723	71,0458	82,2500
530	27,7190	53,0604	73,5334	85,0560
540	27,8900	54,5915	76,1004	87,9495
550	28,0610	56,1655	78,7468	90,9304
560	28,2320	57,7825	81,4726	93,9988
570	28,4029	59,4424	84,2777	97,1545
580	28,5739	61,1452	87,1622	100,3977
590	28,7449	62,8910	90,1261	103,7283
600	28,9159	64,6798	93,1693	107,1464
610	29,0869	66,5115	96,2919	110,6519
620	29,2579	68,3862	99,4939	114,2448
630	29,4289	70,3038	102,7753	117,9251
640	29,5998	72,2643	106,1361	121,6929
650	29,7708	74,2678	109,5762	125,5481
660	29,9418	76,3143	113,0957	129,4907
670	30,1128	78,4037	116,6945	133,5207
680	30,2838	80,5360	120,3728	137,6382
690	30,4548	82,7113	124,1304	141,8431
700	30,6258	84,9296	127,9674	146,1354
710	30,7967	87,1908	131,8838	150,5152
720	30,9677	89,4949	135,8795	154,9824
730	31,1387	91,8420	139,9546	159,5370
740	31,3097	94,2321	144,1091	164,1791
750	31,4807	96,6651	148,3430	168,9085
760	31,6517	99,1410	152,6562	173,7254
770	31,8226	101,6599	157,0488	178,6298
780	31,9936	104,2218	161,5208	183,6215
790	32,1646	106,8266	166,0721	188,7007
800	32,3356	109,4743	170,7029	193,8673

T (K)	Cp (metanoico) (cal/mol.K)	Cp (Etanoico) (cal/mol.K)	Cp (Propanoico) (cal/mol.K)	Cp (Butanoico) (cal/mol.K)
810	32,5066	112,1650	175,4130	199,1214
820	32,6776	114,8986	180,2024	204,4628
830	32,8486	117,6752	185,0713	209,8917
840	33,0195	120,4948	190,0195	215,4081
850	33,1905	123,3573	195,0471	221,0118
860	33,3615	126,2627	200,1541	226,7030
870	33,5325	129,2111	205,3404	232,4816
880	33,7035	132,2024	210,6062	238,3477
890	33,8745	135,2367	215,9513	244,3012
900	34,0454	138,3140	221,3757	250,3421
910	34,2164	141,4342	226,8796	256,4704
920	34,3874	144,5973	232,4628	262,6861
930	34,5584	147,8034	238,1254	268,9893
940	34,7294	151,0524	243,8673	275,3799
950	34,9004	154,3444	249,6887	281,8580
960	35,0714	157,6793	255,5894	288,4235
970	35,2423	161,0572	261,5695	295,0764
980	35,4133	164,4780	267,6289	301,8167
990	35,5843	167,9418	273,7678	308,6444
1000	35,7553	171,4486	279,9860	315,5596
1010	35,9263	174,9982	286,2835	322,5622
1020	36,0973	178,5909	292,6605	329,6523
1030	36,2683	182,2265	299,1168	336,8297
1040	36,4392	185,9050	305,6525	344,0946
1050	36,6102	189,6265	312,2676	351,4470
1060	36,7812	193,3909	318,9621	358,8867
1070	36,9522	197,1983	325,7359	366,4139
1080	37,1232	201,0486	332,5891	374,0285
1090	37,2942	204,9419	339,5217	381,7306
1100	37,4651	208,8781	346,5336	389,5200
1110	37,6361	212,8573	353,6249	397,3969
1120	37,8071	216,8794	360,7956	405,3613
1130	37,9781	220,9445	368,0457	413,4130
1140	38,1491	225,0525	375,3751	421,5522
1150	38,3201	229,2035	382,7839	429,7788
1160	38,4911	233,3974	390,2721	438,0928
1170	38,6620	237,6343	397,8397	446,4943
1180	38,8330	241,9141	405,4866	454,9832
1190	39,0040	246,2369	413,2129	463,5595
1200	39,1750	250,6026	421,0186	472,2233

Fonte: Próprio autor (2019).

APÊNDICE B

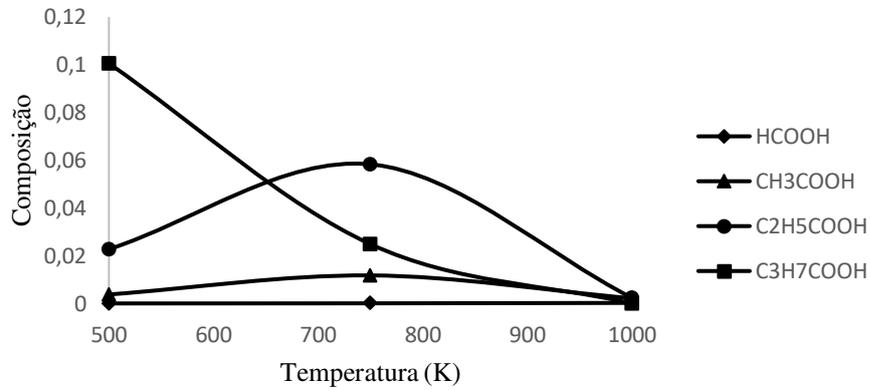
Tabela B1 – Composição dos ácidos formados em cada temperatura, pressão e composição de hidrogênio

T (K)	P (bar)	H2 (mols)	HCOOH	CH₃COOH	C₂H₅COOH	C₃H₇COOH
329,55	125,00	1,60	1,03E-08	0,00247	0,01541	0,14823
500,00	75,00	1,20	6,19E-07	0,00376	0,02272	0,1005
500,00	75,00	2,00	5,29E-07	0,004	0,03071	0,1727
500,00	125,00	1,20	9,27E-07	0,00467	0,02524	0,09947
500,00	125,00	1,60	9,61E-07	0,00521	0,03108	0,13485
500,00	175,00	1,20	1,32E-06	0,00557	0,02746	0,09801
500,00	175,00	2,00	1,24E-06	0,0062	0,03817	0,16991
750,00	40,91	1,60	0,00004	0,00958	0,05138	0,02371
750,00	75,00	1,20	0,00005	0,01175	0,05827	0,02484
750,00	125,00	0,93	0,00006	0,01272	0,05639	0,02148
750,00	125,00	1,20	0,00006	0,01496	0,07244	0,03012
750,00	125,00	2,27	0,00006	0,01844	0,11884	0,0658
750,00	125,00	1,60	0,00007	0,01721	0,09328	0,04342
750,00	125,00	1,60	0,00007	0,01721	0,09328	0,04342
750,00	175,00	2,00	0,00007	0,02063	0,12216	0,06202
750,00	209,09	1,60	0,00009	0,02113	0,10888	0,04805
1000,00	75,00	1,20	0,00023	0,00217	0,00235	5,09E-06
1000,00	75,00	2,00	0,00026	0,00464	0,0098	0,00004
1000,00	125,00	1,20	0,00038	0,00752	0,01769	0,00008
1000,00	125,00	1,60	0,0004	0,01068	0,03375	0,00021
1000,00	175,00	1,20	0,00049	0,01277	0,03933	0,00024
1000,00	175,00	2,00	0,0005	0,01937	0,08797	0,0008
1170,45	125,00	1,60	0,00076	0,00872	0,02769	4,84E-06

Fonte: Próprio autor (2019).

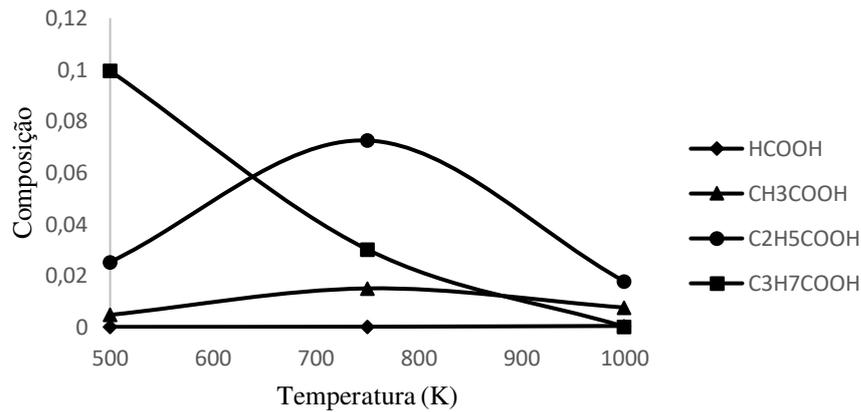
APÊNDICE C

Figura C1 – Composição dos ácidos produzidos em função da temperatura a uma pressão de 75 bar e 1,2 mols de hidrogênio no início da reação.



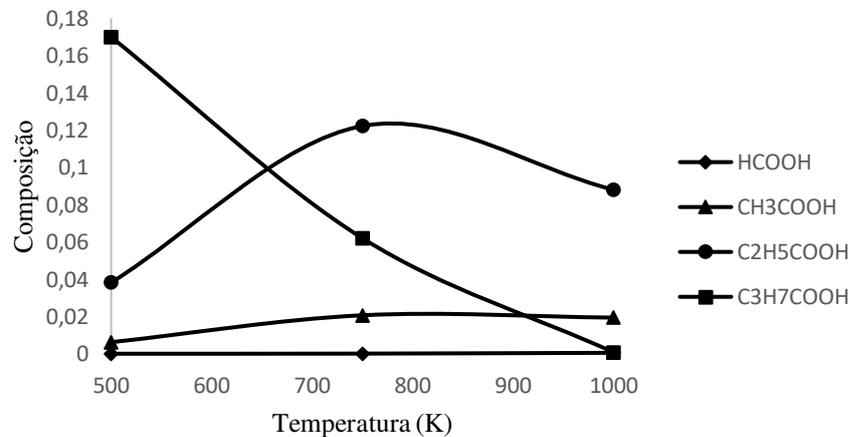
Fonte: Próprio autor (2019).

Figura C2 – Composição dos ácidos produzidos em função da temperatura a uma pressão de 125 bar e 1,2 mols de hidrogênio no início da reação.



Fonte: Próprio autor (2019).

Figura C3 – Composição dos ácidos produzidos em função da temperatura a uma pressão de 175 bar e 2 mols de hidrogênio no início da reação.



Fonte: Próprio autor (2019).