



USO DA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS PARA DESCRIÇÃO DE DIFERENTES SISTEMAS EM EQUILÍBRIO QUÍMICO

Homero Minine de Souza¹, Esly Ferreira da Costa Junior², Andréa Oliveira Souza da Costa²

1. Discente do Curso de Engenharia Química. (homerominine@gmail.com)
2. Docente do Curso de Engenharia Química. UFES – Universidade Federal do Espírito Santo (CCA), Campus de Alegre, Alto. Universitário, s/n, Caixa Postal 16, Guararema, Alegre, ES, BRASIL.CEP: 29500.000

Recebido em: 30/09/2013 – Aprovado em: 08/11/2013 – Publicado em: 01/12/2013

RESUMO

A existência de processos químicos industriais com diferentes fases em meio reacional e a necessidade de conhecer a composição dessas fases num dado sistema é um desafio comumente enfrentado pelos profissionais da indústria. Desta forma, considerar a condição de equilíbrio químico para um dado processo é uma metodologia comumente empregada por estes profissionais. Entretanto, antes de começar a modelar matematicamente um dado problema, faz-se necessário conhecer detalhadamente o processo. Ou seja, é preciso determinar as espécies químicas presentes no sistema e/ou se este sistema se comporta de forma ideal. A consideração da não idealidade aumenta significativamente a busca da solução do problema matemático, e o tempo computacional, em alguns casos, pode aumentar consideravelmente. Este trabalho apresenta alguns exemplos de como empregar a metodologia de minimização da energia livre de Gibbs em sistemas para calcular o equilíbrio químico com múltiplas reações e fases. Essa metodologia considera ainda o balanço mássico do sistema que, no problema de otimização não linear resultante, se apresenta na forma restrições. Na literatura são comuns os estudos que empregam a técnica de minimização da energia livre de Gibbs para o tratamento dos mais diversos processos. Este estudo possui a finalidade de apresentar alguns destes trabalhos.

PALAVRAS-CHAVE: Minimização da energia livre de Gibbs, equilíbrio químico, balanço mássico, comportamento ideal.

USE OF FREE GIBBS ENERGY MINIMIZATION FOR DESCRIPTION OF DIFFERENT SYSTEMS IN CHEMICAL EQUILIBRIUM

ABSTRACT

The existence of industrial chemical processes at different stages in the reaction medium and the need to know the composition of these phases in a given system is a challenge commonly faced by industry professionals. This way, considering the condition of equilibrium for a given chemical process is a method commonly employed by these professionals. However, before starting to mathematically model a given problem, it is necessary to know in detail the process. That is, one must

determine the chemical species present in the system and / or if the system behaves optimally. Consideration of non ideality significantly increases the search for the solving the mathematical problem and the computational time in some cases may increase considerably. This paper presents some examples of how to employ the methodology for minimizing the Gibbs free energy systems to calculate the chemical equilibrium with multiple phases and reactions. This methodology considers the mass balance of the system, the nonlinear optimization problem arising, presents itself in the form restrictions. In literature are common studies employing the technique of minimizing the Gibbs free energy for the treatment of various processes. This study has the purpose of presenting some of these works.

KEYWORDS: Free energy Gibbs minimization, chemical equilibrium, mass balance, ideal behavior.

INTRODUÇÃO

SMITH et al., (2007) sugerem que a energia de Gibbs total de um sistema fechado a temperatura e pressão constantes, deve diminuir durante um processo irreversível e a condição de equilíbrio é atingida quando a energia de Gibbs alcança seu valor mínimo. Assim, se uma mistura de espécies químicas não está em equilíbrio químico, qualquer reação que ocorra a T e P constantes deve levar a uma diminuição na energia de Gibbs total do sistema (SMITH et al., 2007).

Uma vez que um estado de equilíbrio seja atingido, não há mudanças posteriores, e o sistema continua a existir nesse estado a temperatura e pressão fixas. Não importa como esse estado foi efetivamente atingido; se um estado de equilíbrio existe a temperatura e pressão especificadas, os critérios se aplicam (SMITH et al., 2007). Este conceito indica que deslocamentos infinitesimais podem ocorrer no estado de equilíbrio sem causar variações na energia de Gibbs total do sistema.

As ferramentas de simulação são empregadas na solução de diversos problemas industriais. Para isto, é essencial que as condições de operação da fábrica sejam consideradas na proposta das relações que compõem o modelo matemático do sistema, de modo que seja possível estudar novas condições de operação, sem a necessidade de se efetuar mudanças drásticas nos valores adotados para as variáveis do processo. A escolha adequada do sistema que será analisado, bem como a definição das propriedades, espécies químicas e das correntes (mássicas ou energéticas) mais importantes para o sistema, influencia diretamente os resultados. Ressalta-se que tal escolha nem sempre se mostra trivial.

A busca das condições de equilíbrio químico usando-se a técnica de minimização da energia livre de Gibbs é uma ferramenta empregada com sucesso na análise de diversos sistemas. Os modelos desenvolvidos pelos profissionais da área são capazes de predizer a composição de sistemas com muitas espécies e diversas fases em equilíbrio químico.

Desse modo, o objetivo deste trabalho é apresentar a técnica de minimização da energia livre de Gibbs e também, mostrar algumas das diversas aplicações do método.

MATERIAL E MÉTODOS

Se um sistema fechado não estiver em equilíbrio químico, qualquer reação

que ocorra deverá ser irreversível e, mantendo-se o sistema a uma temperatura e uma pressão fixas, a energia livre de Gibbs do sistema reacional deverá diminuir. Sendo assim, para estes casos, é possível afirmar que a energia livre de Gibbs é mínima quando o sistema atinge o estado de equilíbrio químico, como já mencionado anteriormente. Logo, para estes casos, é possível afirmar que a energia livre de Gibbs é mínima quando o sistema atinge o estado de equilíbrio químico (COSTA, 2004).

VAN ZEGGEREN & STOREY (1970), NÉRON et al., (2012), ROSSI et al., (2009), BONILLA-PETRICOCLET et al., (2011), KOUKKARI & PAJARRE (2007) PERRY et al. (2008), SMITH et al., (2007), COSTA (2004) afirmam que ao considerar um sistema fechado com L fases e N espécies químicas distintas, a energia livre de Gibbs total pode ser escrita de acordo com a Equação 1.

$$G = \sum_{j=1}^L \sum_{i=1}^N \mu_{i,j} \cdot n_{i,j} \quad (1)$$

O potencial químico ($\mu_{i,j}$) da espécie i na fase j é descrito pela Equação 2.

$$\mu_{i,j} = G_{f_{i,j}}^o + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^o}\right) \quad (2)$$

Para as fases condensadas (sólidas e/ou líquidas):

$$\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^o} = \gamma_{i,j} \cdot x_{i,j} \quad (3)$$

Para a fase gasosa:

$$\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^o} = \phi_{i,j} \cdot x_{i,j} \cdot P \quad (4)$$

COSTA (2004) afirma que a minimização da Equação 1 fornecerá as composições de equilíbrio das L fases presentes no sistema, na pressão e na temperatura conhecidas. Além disso, as equações que descrevem as relações mássicas do sistema devem ser respeitadas durante a resolução do problema de minimização de tal forma que essas restrições sejam então incorporadas ao problema de otimização. A composição química elementar do meio reacional é constante para um sistema fechado, ou seja, os elementos químicos estarão distribuídos entre as substâncias químicas, mas obedecendo a uma concentração química elementar fixa. Assim, estabelece-se um conjunto de equações algébricas lineares, uma para cada elemento, de acordo com o que mostra a Equação 5.

$$b_k = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^L a_{k,i} \cdot n_{i,j} \quad k = 1, \dots, M \quad (5)$$

Sendo b_k definido como o número total de átomos do i-ésimo elemento da mistura reacional, $a_{k,i}$ o coeficiente estequiométrico do elemento na equação

química. Uma vez estabelecidas todas as restrições mássicas, o problema de otimização estará completamente formulado (COSTA, 2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alguns dos diversos sistemas em que a minimização da energia livre de Gibbs pode ser utilizada são explicitadas logo a seguir. São ilustrados em quais sistemas os pesquisadores empregaram a técnica bem como as ferramentas de otimização aplicadas em cada caso, a finalidade de cada trabalho e uma breve ilustração do resultado que cada pesquisador obteve.

DEMIDOV et al., (2011) utilizam a minimização da energia livre de Gibbs para estudar a oxidação parcial combinada e a reforma de dióxido de carbono a partir do metano, tendo em vista a formação de carbono. Uma vez que essa é uma das tecnologias promissoras para a conversão do metano, e assim dar uma importante contribuição para o sequestro de carbono; um importante passo para a mitigação do efeito estufa. Em seu problema há somente a fase vapor que apresenta as espécies CH_4 , CO_2 , H_2O , CO e H_2 . De acordo com DEMIDOV et al., (2011), existe uma preocupação que durante o processo possa ocorrer a formação de leito de carbono, pois isso prejudica o catalisador CSCDRM; seja formando blocos de coque em locais ativos do catalisador, seja pela formação de fibras de carbono devido a decomposição em metano. Estes autores utilizaram o método dos multiplicadores de Lagrange para tratar as restrições do problema (balanço mássico). As equações resultantes foram resolvidas utilizando o método de Newton-Raphson para equações não-lineares. Ao utilizarem o método de minimização de energia de Gibbs para o processo CSCDRM, DEMIDOV et al., (2011) perceberam que nenhuma forma de coque e do conteúdo de aditivos foi reduzida. Entretanto foi possível diminuir o limite superior de temperatura de formação do coque em 150°C e foi possível, também, reduzir pela metade o conteúdo de metano em sin-gás. Os resultados obtidos indicam que, a uma pressão de 5 atm, o processo pode ser realizada a 800°C usando um sistema composto por $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Para uma pressão igual a 20 atm, a temperatura do processo deve ser aumentada até 900°C para manter o teor total de aditivos em sin-gás abaixo de 13%.

NEMATOLLAHI et al., (2012) seguem uma linha de raciocínio semelhante à de DEMIDOV et al., (2011). No entanto, NEMATOLLAHI et al., (2012) trabalham com um catalisador de rutênio (Ru). Para minimizar a energia livre de Gibbs, bem como para solucionar as restrições quanto ao balanço de massa foi utilizado o método dos multiplicadores de Lagrange. Os resultados foram comparados uns com os outros para a obtenção de condições de funcionamento ótimas. NEMATOLLAHI et al., (2012) perceberam que o aumento da pressão de trabalho levou à diminuição de metano, das conversões de CO_2 e de rendimentos de H_2 . Na presença de O_2 , os resultados evidenciaram que a formação de carbono pode ser reduzida e a atividade de carbono aumentada. Além disso, seus resultados indicaram um aumento na conversão do metano com o catalisador de rutênio. De todas as pressões utilizadas, a pressão atmosférica é a preferível para reformar, a seco, a oxidação parcial do metano. Tanto DEMIDOV et al., (2011) quanto NEMATOLLAHI et al., (2012) consideraram suas fases se comportando idealmente.

TANG & KITAGAWA (2004) aplicaram a técnica de minimização da energia livre de Gibbs para a determinação da composição química que estará presente em um sistema de gás de água supercrítica (SCWG) proveniente da biomassa. A fase

gasosa considerada é composta por glicose, metanol, CO₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆ e H₂O. Para a solução do problema, considera-se que a fase gasosa comporta-se idealmente. O modelo desenvolvido com a minimização da energia livre de Gibbs foi aplicado com sucesso para analisar os processos, incluindo água supercrítica, reforma de metanol, gaseificação de água supercrítica de celulose, glicose, e biomassa real. TANG & KITAGAWA (2004) afirmam que a técnica empregada é eficiente para a análise de gaseificação de água supercrítica de biomassa.

ROSSI et al., (2009) estudam, pela minimização da energia livre de Gibbs, a composição, no equilíbrio químico, do equilíbrio líquido-vapor de três sistemas binários sendo esses: Benzeno-Acetonitrila; Benzeno-Água; Acetonitrila-Água. Entretanto neste caso as fases são consideradas não-ideais e, portanto, foram utilizados os métodos NRTL e UNIQUAC, para que pudesse comparar os resultados finais. Também foi realizado o mesmo procedimento para um sistema ternário (água-etanol-hexano) e ao utilizarem o CPLEX solver do programa GAMS® 2.5 em um computador Pentium III (512 MB, 900 MHz), foram obtidos os resultados em 9.7s (NRTL) e em 17.2s (UNIQUAC). Segundo ROSSI et al., (2009), a metodologia proposta foi testada para sistemas com 4 ou mais componentes, entretanto como o esforço computacional necessário para a solução do problema inviabilizou a busca por soluções.

COSTA (2004) utiliza a minimização da energia de Gibbs objetivando descrever os fenômenos que ocorrem durante a queima do licor negro numa caldeira de recuperação *Kraft* empregada na produção de celulose. Além disso, COSTA (2004) objetivava descrever detalhadamente as espécies químicas provenientes da queima do licor preto. COSTA (2004) faz uso de dois métodos diferentes de otimização na busca das concentrações de equilíbrio: o SQP (*Sequential Quadratic Program*) e o método de otimização PSO (*Particle Swarm Optimization*), que simula o comportamento de organismos vivos tais como uma revoada de pássaros ou o movimento de cardumes.

Desta forma, durante a utilização do método PSO, não apenas uma solução é encontrada, mas um grupo de soluções. Esta característica viabiliza o emprego deste método na resolução de problemas multimodais e reduz a necessidade do conhecimento de boas estimativas iniciais (COSTA Jr et al., 2003). Durante os cálculos COSTA (2004) considera fases ideais e baseado em seus resultados, a descrição matemática da caldeira de recuperação *Kraft* mostrou-se satisfatória. Segundo COSTA (2004) o emprego da técnica de minimização da energia livre de Gibbs viabilizou uma descrição da queima do licor preto no interior da fornalha da caldeira, mesmo não conhecendo as reações químicas envolvidas no processo. Ao empregar diferentes métodos de otimização (PSO e SQP) COSTA (2004) conseguiu de modo satisfatório estabelecer uma composição química para a fornalha. Os resultados obtidos reproduzem tanto com informações presentes na literatura quanto as informações industriais.

CONCLUSÕES

Nesse trabalho, foram apresentadas situações em que a técnica de minimização da energia livre de Gibbs foi adotada considerando-se a idealidade e a não idealidade. Nas situações onde se fez necessário a adoção de comportamento não ideal, verificou-se que os problemas resultantes apresentaram maiores

dificuldades numéricas para serem resolvidos.

Em todos os sistemas analisados, se fez necessário empregar métodos de otimização não lineares restritos na busca das soluções, o que pode acarretar em significativas dificuldades numéricas.

Vale lembrar que existem fortes restrições para a aplicação da técnica de minimização da energia livre de Gibbs. A principal restrição consiste na adoção de que o sistema analisado deverá estar em equilíbrio, o que representa ausência de forças motrizes tais como gradientes de temperatura, pressão e/ou concentração.

Apesar das dificuldades relatadas, um forte indicativo do sucesso do emprego da técnica de minimização da energia livre de Gibbs é a grande diversidade de problemas que podem ser solucionados ao empregar essa metodologia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa DTI e à FAPES pela bolsa Pesquisador Capixaba e pela bolsa de iniciação científica do programa PIBITI da UFES.

NOMENCLATURA

G	Energia livre de Gibbs	[J.mol ⁻¹]
$\mu_{i,j}$	Potencial químico do componente i na fase j	[J.mol ⁻¹]
$n_{i,j}$	Número de moles do componente i na fase j	[mol]
L	Número de fases no sistema fechado	[-]
N	Número de componentes químicos no sistema	[-]
$G_{f_i,j}^o$ é	Energia de Gibbs de formação da espécie i na fase j	[J.mol ⁻¹]
R	Constante universal dos gases	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
T	Temperatura	[K]
$f_{i,j}$	Fugacidade do componente i na fase j	[Pa]
$f_{i,j}^o$	Fugacidade do componente puro i que está presente na fase j	[Pa]
$\gamma_{i,j}$	Coeficiente de atividade	[-]
$\phi_{i,j}$	Fugacidade das espécies i na fase j	[Pa]
$x_{i,j}$	Fração molar da espécie i na fase j	[-]
P	Pressão do sistema	[Pa]
b_k	Número de átomos gramas do elemento químico k no sistema	[-]
$a_{k,i}$	Coeficiente estequiométrico do elemento químico k na espécie química i	[-]
$n_{i,j}$	Número de moles da espécie química i na fase j	[mol]
M	Número total de substâncias químicas elementares presentes no sistema	[-]

REFERÊNCIAS

- BONILLA-PETRICOLET, A.; RANGAIAH, G.P.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J.G.; 2011, Constrained and unconstrained Gibbs free energy minimization in reactive systems using genetic algorithm and differential evolution with tabu list. **Fluid Phase Equilibria**. p. 120 - 134.
- COSTA, A. O. S.; **Descrição Matemática da Caldeira de Recuperação KRAFT** 2004. 150f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- COSTA Jr, E. F.; E. C. BISCAIA Jr, P. L. C. LAGE, 2003, On the numerical solution and optimization of styrene polymerization in tubular reactors. **Computers and Chemical Engineering** v.27 n.11 p. 1591-1604.
- DEMIDOV, D.V.; MISHIN, I.V.; MIKHAILOV, M.N.; 2011, Gibbs free energy minimization as a way to optimize the combined steam and carbon dioxide reforming of methane. **Energy** p. 5941 - 5950.
- KOUKKARI, P.; PAJARRE, R.; 2007, Combining reaction kinetics to the multi-phase Gibbs energy calculation. **17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering** – ESCAPE17. p. 153 - 158.
- NEMATOLLAHI, B.; REZAEI, M.; LAY, E. N.; KHAJENOORI M.; 2012, Thermodynamic analysis of combined reforming process using Gibbs energy minimization method: In view of solid carbon formation. **Journal of Natural Gas Chemistry** p. 694 - 702.
- NÉRON, A.; LANTAGNE, G.; MARCOS, B.; 2012, Computation of complex and constrained equilibria by minimization of the Gibbs free energy. **Chemical Engineering Science**. p. 260 - 271.
- PERRY, R.H.; GREEN, D.W. (2008), **Perry's chemical engineer's handbook**. Editora McGraw-Hill, New York – USA.
- ROSSI, C.C.R.S.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIARADELLO, R.; 2009, Gibbs free energy minimization for the calculation of chemical and phase equilibrium using linear programming. **Fluid Phase Equilibria**. p. 117 - 128.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. (2007), **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química**. Editora LTC, Rio de Janeiro – RJ, 626p.
- TANG, H.; KITAGAWA, K.; 2004, Supercritical water gaseification of biomass: thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization. **Chemical Engineering Journal** p. 261 - 267.
- VAN ZEGGEREN, F., STOREY, S. H., 1970, **The Computation of Chemical Equilibria**, 1a ed., New York, Cambridge University Press.