

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SOLUBILIDADE DE HIDROCARBONETOS
AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EM DIFERENTES
SOLVENTES COM MODELOS PREDITIVOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MONIQUE CAMILLE RODRIGUES CAMARGO

**PORTO ALEGRE, RS
2022**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SOLUBILIDADE DE HIDROCARBONETOS
AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EM DIFERENTES
SOLVENTES COM MODELOS PREDITIVOS**

MONIQUE CAMILLE RODRIGUES CAMARGO

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador:
Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

**PORTO ALEGRE, RS
2022**

Camargo, Monique C.R.

SOLUBILIDADE DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS EM DIFERENTES SOLVENTES COM MODELOS
PREDITIVOS / Monique Camille Rodrigues Camargo. -- 2022.
108 f.

Orientador: Prof. Rafael de Pelegrini Soares,
D.Sc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2022.

PAHs, COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi, UNIFAC
(Do). I. Soares, Rafael de P., orient. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *SOLUBILIDADE DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EM DIFERENTES SOLVENTES COM MODELOS PREDITIVOS*, elaborada por Monique Camille Rodrigues Camargo como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Christian Luiz da Silveira, D.Sc.

Murilo Leite Alcântara, D.Sc.

Rogério Navarro Correia de Siqueira, D.Sc.

“Se você pensa que pode ou se pensa que não pode, de qualquer forma você está certo.” (Henry Ford)

Agradecimentos

Acima de tudo, gostaria de agradecer a Deus por sempre me guiar e dar forças quando tudo parecia impossível. Obrigada por me iluminar e dar forças para seguir em frente. Agradeço ao Senhor por toda a força que colocou no meu coração que me ajudou a lutar até o fim.

A minha família por sempre me incentivar e apoiarem com tudo que eu precisava durante toda minha vida.

Ao Prof. Rafael, pela orientação, dedicação e compreensão. Isso foi muito importante para mim.

Aos meus queridos amigos e colegas de laboratório, em especial a Anne Belusso e Josiel Froehlich. Obrigada pelo apoio e por tornarem meus dias tão divertidos.

Ao meu esposo Alexandre e família, por todo incentivo e compreensão. Nada disso seria possível sem incentivo de cada um.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão de bolsa de estudo.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram, para a realização desta dissertação, o meu sincero agradecimento.

Muito Obrigada!

Resumo

O estudo do equilíbrio sólido- líquido desempenha um papel importante e significativo para muitas aplicações industriais. Por exemplo, o cálculo preciso dos limites de solubilidade de frações pesadas de petróleo. Nesse contexto, modelos baseados em COSMO têm se tornado alternativas interessantes para a previsão de coeficientes de atividade. Esses modelos utilizam informações das substâncias puras, obtidas através das cargas induzidas da molécula (σ) para prever o comportamento dessas substâncias quando em solução. Nesse estudo foram avaliados três modelos para a predição de solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* - PAHs). Para a maioria dos casos em que o modelo UNIFAC (Do) continha parâmetros para a sua aplicação, boas predições de solubilidade foram obtidas. A exceção foi o caso envolvendo nitrobenzeno, onde grandes erros foram observados. O modelo COSMO-SAC gerou boas predições para os casos em que os solutos continham poucos anéis aromáticos em uma ampla gama de solventes (desde apolares, passando por aromáticos até álcoois). Desvios maiores foram observados para o pireno e compostos maiores. Já o COSMO-SAC-Phi apresentou bons resultados em todos os casos estudados, uma vez que leva em consideração não só a polaridade das moléculas, assim como forças de dispersão e o volume livre. Com base nos resultados obtidos nesse estudo, conclui-se que é possível utilizar o modelo COSMO-SAC para predizer o comportamento de PAHs de até dois anéis aromáticos em solução. Para os casos de PAHs maiores, é recomendado o uso do modelo COSMO-SAC-Phi.

Palavras-chave: PAHs, COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi, UNIFAC (Do).

Abstract

The study of solid-liquid equilibrium plays an important and significant role for many industrial applications. For example, the precise calculation of solubility limits of heavy oil fractions. In this context, COSMO-based models have become interesting alternatives for the prediction of activity coefficients. These models use information from pure substances, the induced charge densities around the molecule (σ) inside a perfect conduction, to predict the behavior of these substances when in solution. In this study, the solubility prediction of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) were evaluated for two COSMO-based models and also for the UNIFAC (Do) model. For the cases that could be handled by UNIFAC (Do), usually good results were obtained. The exception was the system with nitrobenzene, with a much higher solubility calculated by the model. COSMO-SAC was able to produce good predictions for PAHs with up to two aromatic rings in diverse solvents, ranging from apolar, to aromatic, up to alcohols. On the other hand, COSMO-SAC-Phi was able to produce very good predictions for all cases tested, indicating the additional dispersion and free-volume contributions play an important role on these systems. Based on the results obtained in this study, it is concluded that it is possible to use the COSMO-SAC in the prediction of PAHs with up to 2 aromatic rings. For larger PAHs, the use of COSMO-SAC-Phi is recommended instead.

Key-words: PAHs, COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi, UNIFAC (Do).

Sumário

| | |
|--|--------------|
| Lista de Figuras | xv |
| Lista de Tabelas | xvii |
| Lista de Símbolos | xxiii |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica | 3 |
| 2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos | 3 |
| 2.2 Asfaltenos | 5 |
| 2.3 Equilíbrio sólido-líquido (ESL) | 11 |
| 2.4 Fugacidade e Coeficiente de atividade | 14 |
| 2.5 Modelos Preditivos | 16 |
| 2.5.1 Modelo UNIFAC | 17 |
| 2.5.2 Modelo UNIFAC-Dortmund (Do) | 20 |
| 2.5.3 Modelo COSMO-SAC | 23 |
| 2.5.3.1 Perfil- σ | 30 |
| 2.5.4 Modelo COSMO-SAC-Phi | 34 |
| 3 Metodologia | 41 |
| 3.1 Predição do coeficiente de atividade e parametrização do modelo COSMO-SAC | 42 |
| 3.2 Predição de propriedades | 43 |
| 3.2.1 Equilíbrio sólido-líquido (ESL) | 43 |
| 3.3 COSMO-SAC-Phi | 45 |
| 3.4 Representação com o modelo UNIFAC (Do) | 47 |
| 3.4.1 Avaliação da qualidade das predições | 52 |
| 4 Resultados e Discussão | 53 |
| 4.1 Predição de propriedades | 53 |
| 4.1.1 Representação dos PAHs com modelos COSMO | 53 |
| 4.2 Curvas de Equilíbrio | 62 |
| 4.2.1 Representação dos PAHs e outros compostos investigados com COSMO-SAC | 62 |
| 4.2.2 Equilíbrio sólido-líquido | 62 |

| | |
|---|-----------|
| 5 Conclusões e Trabalhos futuros | 75 |
| 5.1 Conclusões | 75 |
| 5.2 Trabalhos Futuros | 76 |
| Referências Bibliográficas | 77 |

Lista de Figuras

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 2.1 | PAHs prioritários em estudos ambientais. Adaptado de (MEIRE et al., 2007). | 4 |
| Figura 2.2 | Caracterização composicional de frações de petróleo bruto, o qual mostra os principais grupos presentes no petróleo: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). Adaptado de (ASHOORI et al., 2017). | 6 |
| Figura 2.3 | Representação da estrutura molecular do asfaleno. Adaptado de (ISLAM et al., 2017) | 8 |
| Figura 2.4 | Modelo Yen-Mullins para a molécula de asfaleno e seus agregados. Adaptado de (MULLINS et al., 2012). | 8 |
| Figura 2.5 | Depósito de asfaltenos em tubulações de petróleo. | 9 |
| Figura 2.6 | Representação da molécula benzeno (C_6H_6) e <i>n</i> -butanol ($C_4H_{10}O$) em termos de seus grupos funcionais básicos. | 19 |
| Figura 2.7 | Matriz de parâmetros do modelo UNIFAC (Dortmund). (GMEHLING et al., 1998). | 22 |
| Figura 2.8 | Representação da blindagem sofrida pelas moléculas em um condutor. Adaptado de (MULLINS et al., 2006) | 24 |
| Figura 2.9 | Cargas superficiais induzidas para as moléculas de água (esquerda) e acetona (direita). | 25 |
| Figura 2.10 | Representação dos pontos da superfície com cargas induzidas de uma molécula de água discretizada em segmentos. Imagem gerada pelo <i>software</i> JCOSMO (GERBER; SOARES, 2010) pelo método COSMO na superfície de van der Waals. | 30 |
| Figura 2.11 | Representação da superfície de cargas induzidas de uma molécula de água discretizada em segmentos. Imagem gerada pelo <i>software</i> JCOSMO (GERBER; SOARES, 2010). | 31 |
| Figura 2.12 | Relação entre a superfície de cargas induzidas e o perfil- σ da molécula de água e acetona. | 33 |
| Figura 2.13 | Representação do Modelo COSMO-SAC com volume constante independente da pressão e sem espaços vazios. Adaptado de (SOARES et al., 2019). | 34 |
| Figura 2.14 | Esquema do modelo COSMO-SAC-PHI onde o volume é descrito pela inclusão de espaços vazios. Adaptado de (SOARES et al., 2019) | 35 |
| Figura 3.1 | Volume da cavidade estimado como uma função do volume da cavidade calculado a partir do COSMO. Fonte: (SOARES et al., 2019) . | 47 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 3.2 | Esquema de cores dos grupos funcionais do modelo UNIFAC (Do) presentes nos compostos estudados. | 48 |
| Figura 3.3 | Distribuição de grupos funcionais nas moléculas estudadas, segundo o modelo UNIFAC (Do). | 49 |
| Figura 4.1 | Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ do antraceno em diferentes solventes. | 55 |
| Figura 4.2 | Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ do naftaleno em diferentes solventes. | 56 |
| Figura 4.3 | Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ do naftaleno em diferentes alcoóis (a) e (b) e em piridina (c). | 57 |
| Figura 4.4 | Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ do pireno em diversos solventes. | 58 |
| Figura 4.5 | Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ do criseno e trifenileno. | 59 |
| Figura 4.6 | Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ do fluoreno em diversos solventes. | 60 |
| Figura 4.7 | Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ do fluoreno em diversos solventes. | 61 |
| Figura 4.8 | Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de antraceno em diversos solventes com as predições de modelo COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (DO). | 63 |
| Figura 4.9 | Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de naftaleno em diversos solventes com as predições de modelo COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (DO). | 65 |
| Figura 4.10 | Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de naftaleno em alcoóis de diferentes tamanhos e predições do modelo COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (DO). | 66 |
| Figura 4.11 | Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de pireno em diversos solventes com as predições de modelo COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (DO). | 67 |
| Figura 4.12 | Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de criseno em diversos solventes com as predições de modelo COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (DO). | 68 |
| Figura 4.13 | Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido para o trifenileno em benzeno com as predições de modelo COSMO-SAC e COSMO-SAC-Phi. | 68 |
| Figura 4.14 | Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de fluoreno em diversos solventes com as predições de modelo COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (DO). | 69 |
| Figura 4.15 | Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de fluoreno em diversos solventes com as predições de modelo COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (DO). | 70 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------------|--|----|
| Tabela 3.1 | Constante de ligação de hidrogênio para diferentes doadores e aceptores de elétrons. | 43 |
| Tabela 3.2 | Propriedades termodinâmicas dos PAHs utilizados no cálculo de solubilidade. | 44 |
| Tabela 3.3 | Parâmetros estimados com o modelo COSMO-SAC-Phi para os PAHs selecionados nesse estudo. | 46 |
| Tabela 3.4 | Grupo funcionais do modelo UNIFAC (Do) para os compostos puros estudados. | 50 |
| Tabela 3.5 | Lista dos grupos principais, subgrupos de cada grupo principal e parâmetros de volume (R_k) e de área (Q_k) dos subgrupos k do modelo UNIFAC (Do). | 51 |
| Tabela 4.1 | DMA (%) para as misturas estudadas, calculado através dos modelos COSMO-SAC, CSP e UNIFAC (Do). | 72 |

Lista de Símbolos

| | | |
|-----------------|---|---------------------|
| ΔC_p | Capacidade calorífica | J/mol K |
| ΔH_f | Entalpia molar de fusão | J/mol |
| ΔW_{mn} | Energia de interação entre os segmentos m e n | J/mol K |
| \bar{G}_i^E | Energia de Gibbs parcial molar de excesso do componente i | J/mol |
| \bar{G}_i | Energia de Gibbs parcial molar do componente i | J/mol |
| \tilde{A} | Energia de Helmholtz da pseudomistura | K |
| \tilde{n} | Vetor de quantidade molar da pseudomistura | – |
| A | Energia de Helmholtz | K |
| a_{eff} | Segmento de área superficial padrão | Å ² |
| A_i | Área superficial molecular da espécie i com densidade de carga σ | Å ² |
| $A_i(\sigma)$ | Área da superfície dos segmentos que têm densidade de carga σ | Å ² |
| A_m | Área superficial do segmento m com densidade de carga σ | Å ² |
| a_{nm} | Parâmetro de interação do mod. UNIFAC | K |
| b_h | Volume de cavidade molar de um vazio | Å ³ /mol |
| b_i | Volume da cavidade molar da espécie i | Å ³ /mol |
| b_{nm} | Parâmetro de interação do mod. UNIFAC | |
| c_{hb} | Constante de ligação de hidrogênio (HB) | – |
| c_{nm} | Parâmetro de interação do mod. UNIFAC | K ⁻¹ |
| d_{mn} | distância entre os segmentos m e n | Å |
| E | Valor físico do estímulo ao longo da dimensão de interesse | – |

| | | |
|----------------|--|---------------------|
| E_i^n, E_j^n | Valores absolutos do valor físico do estímulo E de i e j | – |
| $E_{m,n}^{HB}$ | Energia de ligação de hidrogênio entre os segmentos m e n | kJ/mol |
| E_{pair} | Energia de interação entre um par de segmentos m e n | J/mol |
| F | Função objetivo | |
| F_i | Propriedade auxiliar para o componente i (fração de superfície/fração molar) | |
| f_{pol} | Fator de polarização | – |
| G | Energia de Gibbs | J |
| K | Constante escalar arbitrária | – |
| m, n | Segmentos de superfície m e n dos modelos tipo COSMO | – |
| M_i | Massa molar | g mol ⁻¹ |
| n | Vetor de quantidade molar real do sistema | – |
| n^* | Inclinação da função | – |
| n_i | Número de mols do componente i | mol |
| P | Pressão | Pa |
| P_{atm} | Pressão atmosférica | Pa |
| P_i^{sat} | Pressão de vapor do componente i | Pa |
| Q^i | Área total superficial da cavidade da molécula i | Å ² |
| Q_k | Área superficial relativa de van der Waals do subgrupo k | Å ² |
| Q_m^i | Área da superfície do segmento m da molécula i | |
| Q_m^i | Área superficial do segmento m da molécula i | Å ² |
| R | Constante dos gases | 8,314 J/mol/K |
| R^* | Magnitude de julgamento da Lei de Stevens | – |
| R_k | Volume superficial relativa de van der Waals do subgrupo k | Å ³ |
| R_i, R_j | Magnitude de julgamento de i e j da Lei de Stevens | – |
| r_n | Raio do segmento n | Å |
| T | Temperatura absoluta | K |
| T_f | Temperatura de fusão | K |

| | | |
|---------------------|---|--------------|
| u_{mn} e u_{nm} | Parâmetros de integração de grupo | J/mol |
| V_i | Volume/fração molar do composto i na mistura | Å^3 |
| V_i' | Volume modificado/fração molar do composto i na mistura | Å^3 |
| X_m | Fração molar do grupo m na mistura | — |
| x_i | Fração molar do componente i | — |
| x_i | Fração molar do componente i na fase líquida | — |
| y_i | Fração molar do componente i na fase vapor | — |
| G | Energia de Gibbs | J |
| g | Energia de Gibbs molar | J/mol |
| G^E | Energia de Gibbs de excesso | J |
| q_i | Área superficial de Wan der Waals relativos da molécula i | Å^2 |
| r_i | Volume de Wan der Waals relativos da molécula i | Å^3 |
| C | representa um fator de correção empírico | — |
| z | Número de coordenação | — |

Letras Gregas

| | | |
|-----------------------|--|--|
| α' | Constante de desajuste de carga | $35\,750\text{ kJ } \text{Å}^4/\text{mol } e^2$ |
| δ_m^0 | Parâmetro energético de dispersão | Kcal/mol |
| δ_m^T | Parâmetro de dispersão dependente da temperatura | k |
| δ_m | Parâmetro de dispersão de segmento | Kcal/mol |
| ϵ_0 | Permissividade do vácuo | $2,395 \times 10^{-4} (e^2 \text{ mol}) / (\text{kcal } \text{Å})$ |
| γ_i | Coefficiente de atividade do componente i na mistura | — |
| $\hat{\phi}_i$ | Coefficiente de fugacidade da espécie i na mistura | — |
| \hat{f}_i | Fugacidade do componente i na mistura | Pa |
| \hat{f}_i^o | Fugacidade do componente i na mistura em um estado de referência | Pa |
| $\ln \gamma_i^{comb}$ | Log da contribuição combinatorial do coeficiente de atividade | — |
| $\ln \gamma_i^{res}$ | Log da contribuição residual do coeficiente de atividade | — |

| | | |
|------------------------------|---|--------------|
| μ_i | Potencial químico do componente i | J/mol |
| ϕ_i | Coeficiente de fugacidade da espécie i pura | — |
| Φ_i | Fração de volume da espécie i | — |
| Ψ_{nm} | Parâmetro de interação do grupo UNIFAC entre grupos n e m | — |
| $\sigma_{acc}, \sigma_{don}$ | Maior e menor valor das densidades de cargas do segmentos m e n | Å^2 |
| σ_{hb} | Ponto de corte de valor sigma da ligação de hidrogênio | Å^2 |
| σ_m, σ_n | Densidade de cargas do segmentos m e n | Å^2 |
| θ_i | Fração de área superficial da espécie i ou Probabilidade de encontrar um segmento na molécula i com densidade de carga σ | — |
| Θ_m | Probabilidade de encontrar um segmento de superfície com densidades de carga σ | — |
| Θ_m^i | Probabilidade de encontrar um segmento m em líquido puro | — |
| Θ_m^s | Probabilidade de encontrar um segmento m em uma mistura s | — |
| v_k^i | Número de vezes que o subgrupo k aparece na molécula | Kcal/mol |
| $\ln\Gamma_k^s$ | Log do coeficiente de atividade residual do grupo funcional k | — |
| $\ln\Gamma_m^i$ | Log do coeficiente de atividade do segmento m em líquido | — |
| $\ln\Gamma_m^s$ | Log do coeficiente de atividade do segmento m em solução | — |

Sobrescritos

| | |
|----------|------------------------------------|
| ∞ | Diluição infinita |
| i | Corresponde ao componente puro i |
| s | Corresponde à solução s |
| calc | Calculado |
| comb | Combinatorial |
| E | Propriedade em excesso |
| exp | Experimental |
| Id | Solução ideal |
| L | Líquido |

| | |
|-----|----------------------|
| res | Residual |
| S | Sólido |
| SG | Staverman-Guggenheim |
| o | Estado de referência |

Subscritos

| | |
|--------------|---------------------------------|
| i | Espécie qualquer em uma mistura |
| m, n e k | Subgrupos do modelo UNIFAC |
| i/S | Espécie i em uma solução S |
| s | Solução ou solvente |
| sis | sistema |

Siglas

| | |
|------------|---|
| COSMO | <i>C</i> Onductor-like Screening <i>M</i> ODEL |
| COSMO-RS | <i>C</i> Onductor-like Screening <i>M</i> ODEL for Realistic Solvation |
| COSMO-SAC | <i>C</i> Onductor-like Screening <i>M</i> ODEL Segment Activity Coefficient |
| CSP | <i>E</i> quação de estado COSMO-SAC- <i>Phi</i> |
| DMA | Desvio Médio Absoluto |
| ELS | Equilíbrio sólido-líquido |
| UNIFAC | <i>UNIQUAC Functional group Activity Coefficients</i> |
| UNIFAC(Do) | <i>UNIQUAC Functional group Activity Coefficients</i> |
| UNIQUAC | <i>UNI</i> versal <i>QU</i> asi <i>C</i> hemical |

Capítulo 1

Introdução

As interações envolvendo compostos aromáticos desempenham um papel relevante nas propriedades de muitos sistemas em química, bioquímica e ciência dos materiais. Essas interações também estão presentes em misturas envolvendo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* - PAHs), que podem ser considerados constituídos por blocos de benzeno. Assim, o naftaleno é o menor composto de PAH. Tais moléculas são produzidas de forma abundante na indústria petroquímica, e se encontram naturalmente presentes em insumos importantes, tais como o petróleo bruto. (GONZÁLEZ et al., 2008).

Como as interações entre compostos aromáticos são geralmente encontradas em misturas altamente complexas, é muito difícil isolá-los das outras interações presentes. Portanto, é útil examinar sistemas mais simples, da mesma forma que o estudo de misturas de alcanos de cadeia longa é um primeiro passo para a descrição termodinâmica de frações pesadas do petróleo. Uma precisa descrição do comportamento dos PAHs em diferentes misturas também pode ajudar na compreensão da floculação e deposição de asfaltenos, um grande problema durante a exploração, transporte e armazenamento de petróleo bruto. Além disso, os sistemas de naftaleno com ciclohexano ou tolueno podem ser assumidos como compostos modelo para líquidos de carvão, que podem estar presentes em processos de liquefação de carvão (GONZÁLEZ et al., 2008).

Portanto, a solubilidade dos PAHs é uma importante propriedade, necessária para o dimensionamento dos processos de extração de diversos compostos, uma vez que representa a máxima concentração que poderia ser extraída em um dado processo caso o equilíbrio venha a ser atingido. Existe um grande interesse em decifrar e pre-

ver a precipitação desses compostos. Porém, a determinação experimental é dificultada devido a presença de contaminantes nas amostras (como pigmentos e gorduras), e também devido à complexidade dessas moléculas. Além disso, a descrição destas substâncias com métodos preditivos tipo UNIFAC apresenta imprecisões em função da proximidade dos grupos funcionais (GERBER; SOARES, 2010). Existe também a dificuldade em relação à diferença nos tamanhos e formas dos constituintes em solução, contabilizada pela contribuição combinatorial (MUTHUKUMARASAMY; THIRUGANAM, 2010).

Atualmente, os modelos preditivos mais utilizados para cálculos do coeficiente de atividade são baseados no princípio da contribuição de grupos, como o UNIFAC original (*Universal Quasi-chemical Functional Activity Coefficient*) (FREDENSLUND et al., 1975) e o UNIFAC modificado (GREENSEMANN; GMEHLING, 2005). Esses métodos são derivados do modelo *UNiversal QUAsi Chemical* (UNIQUAC), que engloba em seus cálculos os efeitos de tamanho e forma molecular (a partir de parâmetros estruturais obtidos de componentes puros) além das interações entre elas (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975). De maneira geral esses modelos são amplamente utilizados, mas padecem pela quantidade de dados experimentais necessários para descrever os equilíbrios e obter os parâmetros de interação de grupos. Além disso, sofrem com a incapacidade de distinguir isômeros e apresentam dificuldades em descrever moléculas com diferentes grupos funcionais (SOARES, 2011; GERBER; SOARES, 2013).

Modelos de coeficiente de atividade baseados na teoria COSMO (COnductor-Screening MOdel-based) (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993) tornaram-se uma alternativa interessante para prever o comportamento de substâncias em misturas, já que podem ser aplicados em espécies cujos grupos funcionais não estão presentes no UNIFAC, ou quando não existem dados experimentais dessas misturas. Entretanto, a aplicação desses modelos para prever o equilíbrio sólido-líquido (ESL) de PAHs ainda é escasso e uma boa representação deste tipo de equilíbrio em misturas de PAHs é essencial para muitas aplicações práticas (ESCANDELL et al., 2014). Com base neste cenário, os objetivos do trabalho estão focados na predição da solubilidade de misturas de PAHs em diversos solventes e a comparação entre os modelos UNIFAC (Do), COSMO-SAC e COSMO-SAC-Phi. Para tanto, esses resultados serão confrontados com dados experimentais e os resultados calculados assumindo uma solução ideal.

Capítulo 2

Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos correspondem a um família de mais de 100 compostos orgânicos, formados pelo acoplamento de um ou mais anéis benzênicos, organizados de forma linear, angular ou agrupada (NETTO et al., 2000). Acredita-se que a maioria dos PAHs originem-se da combustão incompleta da matéria orgânica, podendo ser divididos em duas classes: moléculas contendo 2 ou três anéis benzênicos e moléculas contendo de 4 a 7 anéis. De acordo com a literatura, moléculas do primeiro grupo possuem elevada toxicidade, porém reduzido potencial carcinogênico, o contrário valendo para as moléculas do segundo grupo. (HAC-WYDRO et al., 2019).

As fontes de PAHs também podem ser classificadas como pirogênicas, petrogênicas ou biológicas (QIAO et al., 2018). Os PAHs pirogênicos são produtos gerados durante a destilação de misturas de hidrocarbonetos em elevadas temperaturas, assim como nas operações de craqueamento catalítico de frações pesadas do petróleo ou conversão pirolítica do carvão em coque. A formação de PAHs também pode ocorrer em temperaturas entre 100 °C e 150 °C, geralmente durante o armazenamento, transporte e utilização de produtos petrolíferos brutos e refinados. Tais fontes que levam à emissão de PAHs de baixa temperatura são chamadas de petrogênicas. Por último, processos biológicos que levam à formação dos PAHs durante a decomposição da biomassa e através de algumas atividades microbianas (OKEDERE; ELEHINAFE, 2022).

A maioria dos PAHs são hidrofóbicos e lipofílicos e, portanto, são muito difíceis de biodegradar (MOJIRI et al., 2019). Quando puros, geralmente são sólidos cristalinos coloridos à temperatura ambiente e suas propriedades físicas variam de acordo com o seu peso molecular e estrutura (ISLAM et al., 2017).

Devido às suas propriedades químicas, ambientais e toxicológicas, figuram na lista de poluentes prioritários estabelecidos pela *US Environmental Protection Agency* (US EPA) e Comunidade Européia (FAMIYEH et al., 2021; LI et al., 2015). A Figura 2.1 ilustra os 16 principais PAHs classificados como poluentes prioritários.

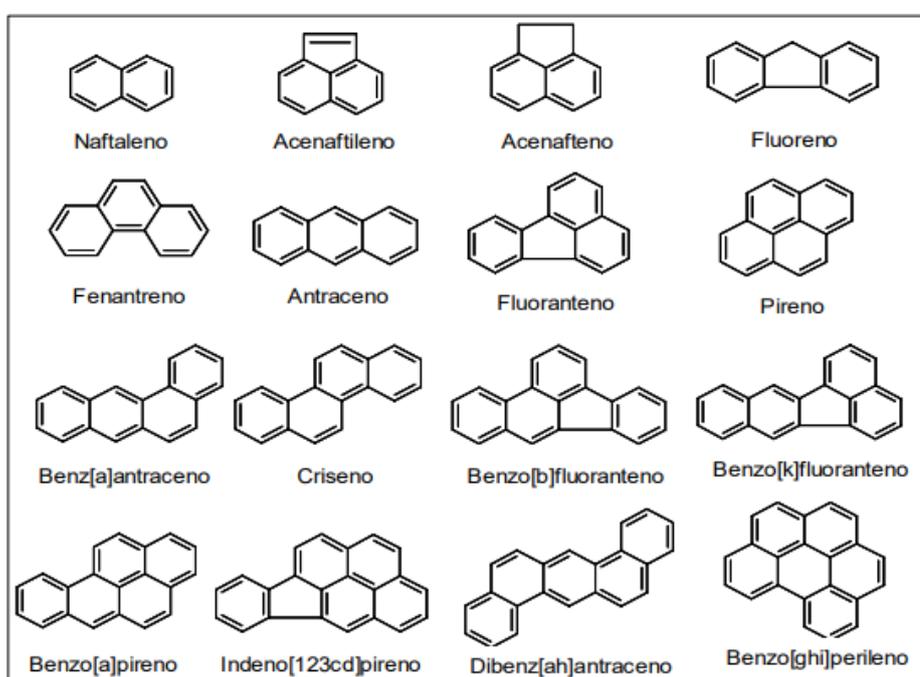


Figura 2.1: PAHs prioritários em estudos ambientais. Adaptado de (MEIRE et al., 2007).

As características físico-químicas desses compostos impactam na sua tendência de solubilização em diferentes solventes. Fu et al. (2018) relatou que o criseno é lipofílico, pouco solúvel em solventes polares como álcool e éter e moderadamente solúvel em benzeno e tolueno. Devido à sua baixa solubilidade em água e baixa pressão de vapor, o criseno não é facilmente removido do ambiente. O fluoranteno é o PAH pirogênico mais abundante, tem uma baixa solubilidade em água (0,25 mg/L) que diminui fortemente sua biodisponibilidade. De acordo com Wang et al. (2019) as concentrações de fenantreno estão frequentemente em níveis de pg/L–ng/L, contudo, de acordo com Mojiri et al. (2019), o fenantreno é um PAH típico de baixo peso molecular e, devido a sua lipofilicidade e hidrofobia, está presente em algumas águas altamente poluídas, como águas residuais de petróleo, onde as concentrações de fenantreno podem chegar a 7,6–9,9 $\mu\text{g/L}$.

Como mencionado, os PAHs são poluentes ambientais com atividades mutagênicas e carcinogênicas, sendo necessário determinar sua solubilidade em diferentes meios, ou até mesmo processá-los para purificação ou conversão em produtos mais úteis. Devido a essa natureza tóxica e baixa solubilidade, o equilíbrio sólido-líquido (*Solid-Liquid Equilibrium* - SLE) desses compostos está sendo estudado intensamente e modelos para previsão de dados são cada vez mais abundantes na literatura (MUTHUKUMARASAMY; THIRUGANAM, 2010; WEI et al., 2013). De fato, compreender o comportamento desses compostos é de extrema relevância, visto que direcionam a solubilidade nos diferentes meios. Entretanto, devido a alta complexidade dos PAHs é difícil prever suas propriedades termodinâmicas (HOSSEINI; CHARTRAND, 2021). Para fins práticos, a descrição termodinâmica de misturas envolvendo-os, implica na precisa modelagem do equilíbrio de fases em diferentes condições de temperatura e pressão (GONZÁLEZ et al., 2008).

2.2 Asfaltenos

O petróleo pode ser definido quanto à sua composição como uma mistura de várias espécies químicas, em sua maioria hidrocarbonetos e compostos orgânicos pesados. Baseado nas diferenças de solubilidades e estrutura molecular destes componentes, o petróleo bruto pode ser dividido em quatro grupos: saturados, aromáticos,

resinas e asfaltenos (SARA) (ASHOORI et al., 2017). Os hidrocarbonetos compreendem desde moléculas simples até moléculas mais complexas com alto peso molecular. Essa fração pesada consiste basicamente de resinas e asfaltenos. A Figura 2.2 ilustra essa composição, onde é possível observar as moléculas de resinas cobrindo os asfaltenos.

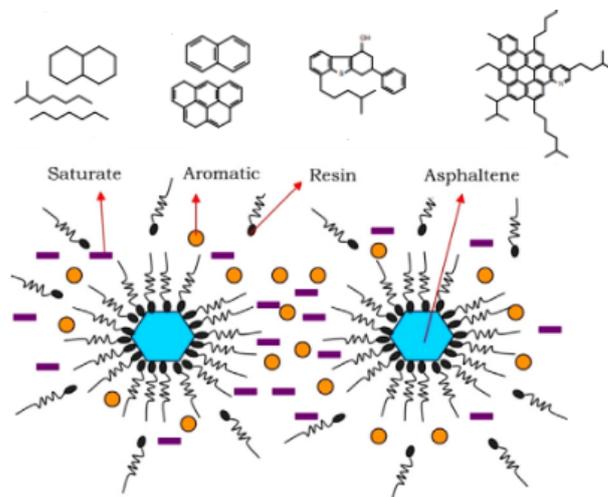


Figura 2.2: Caracterização composicional de frações de petróleo bruto, o qual mostra os principais grupos presentes no petróleo: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). Adaptado de (ASHOORI et al., 2017).

Assim, os asfaltenos representam uma complexa fração do petróleo bruto, sendo formados por anéis aromáticos policondensados com cadeias laterais parafínicas e naf-tênicas. Essas estruturas podem flocular e precipitar ao mudar a temperatura, pressão e composição do petróleo durante a sua produção (MORANTES et al., 2019). São difíceis de caracterizar e sua solubilidade é difícil de prever. Assim sendo, são definidos como uma classe de solubilidade em vez de um composto puro. Desta forma, são definidos com base na solubilidade em diversos solventes orgânicos, sendo solúveis em solventes aromáticos e insolúveis em solventes alifáticos (SANTOS et al., 2019). Essa definição é prática na medida que consegue capturar a parte mais pesada do óleo cru, porém não permite a identificação e quantificação precisa de cada tipo de molécula presente no extrato produzido. (GROENZIN; OLIVER, 2013).

A precipitação e deposição de asfaltenos é de grande interesse e significância industrial, pois pode causar depósitos na exploração de petróleo, perdas na produção e aumentar os custos de manutenção. A precipitação resultante da coqueificação ainda é

uma das maiores preocupações em toda a indústria de processamento de óleo pesado, pois leva à incrustação e entupimento de equipamentos e desativação de catalisadores (JIGUANG et al., 2021).

A existência de ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo acarretam em interações eletrostáticas entre anéis aromáticos de asfaltenos, podendo levar à aglomeração de partículas e conseqüentemente à precipitação. De acordo com os estudos de Maruska e Rao (1987), a resposta aos dipolos permanentes é função da concentração e temperatura. À medida que a concentração de asfaltenos excede 10%, a constante dielétrica exibe um desvio negativo substancial da linearidade, significando o início das interações intermoleculares. Aumentando a temperatura, aumenta a constante dielétrica, indicando dissociação dos agregados.

O comportamento das incrustações de asfalto depende principalmente da estrutura do asfalto, portanto, a ideia da sua estrutura molecular e sua relação com os comportamentos de solubilidade em solventes orgânicos tem sido um dos principais temas de pesquisa destinada a fornecer uma conexão entre a estrutura do asfalto e a tendência de precipitação. Entretanto, apenas a identidade química dos asfaltenos já é investigada há décadas. A complexidade do seu comportamento físico-químico acarreta em dificuldades em estabelecer uma estrutura para representar esses compostos. Resultados divergentes em seu peso molecular típico contribuíram para o debate sobre sua estrutura molecular (ISLAM et al., 2017). Ao longo do tempo diversos estudos tentam afirmar um modelo que os represente adequadamente.

O primeiro modelo estrutural foi proposto por Dickie e Yen (1967). De acordo com este modelo, asfaltenos são compostos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) com cadeias laterais de alquila ligadas à periferia de PAHs. Heteroátomos, como enxofre, oxigênio e nitrogênio, são comumente presente em qualquer parte. Os agregados de asfalto são formados a partir do empacotamento de anéis aromáticos de monômeros de asfalto.

Contudo, o modelo de Yen-Mullins, atualização do anterior, apresenta uma nova perspectiva (MULLINS et al., 2012). O modelo de Yen-Mullins também conhecido como modelo de Yen modificado define o peso molecular dos asfaltenos em aproximadamente 750 g/mol com arquitetura molecular de ilha dominante. Mesmo consi-

derados neutros em termos de carga, podem existir heteroátomos em sua estrutura, sendo eles principalmente o nitrogênio, enxofre e o oxigênio, que aparecem em pequenos grupos (MULLINS et al., 2012). As moléculas de asfalto possuem uma forte tendência a formar nanoagregados com uma única pilha de PAHs no interior e alcanos no exterior. Em concentrações mais altas, pode ocorrer um processo secundário de agregação, gerando moléculas ainda maiores, resultantes da união de nanoagregados, os denominados *clusters*. A Figura 2.3 mostra uma possível estrutura molecular para os asfaltos e na Figura 2.4 é possível observar as diferentes fases em que estas moléculas podem ser encontradas.

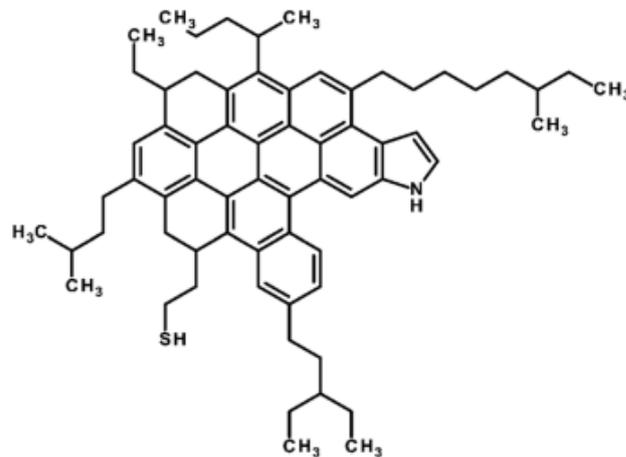


Figura 2.3: Representação da estrutura molecular do asfalto. Adaptado de (ISLAM et al., 2017)

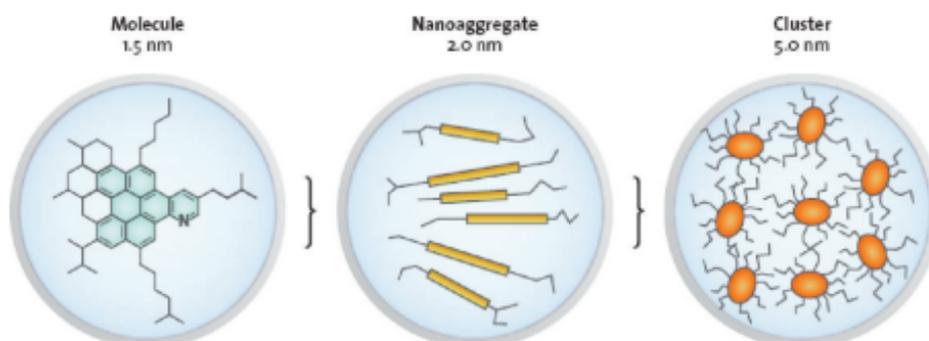


Figura 2.4: Modelo Yen-Mullins para a molécula de asfalto e seus agregados. Adaptado de (MULLINS et al., 2012).

Devido a essa tendência de se agregar e formar associações, os asfaltenos ocasionam grandes problemas na indústria do petróleo que vão desde a produção, uma vez que bloqueiam o espaço dos poros, diminuindo a eficiência do gás injetado em reservatórios e reduzindo o fluxo de óleo dentro dos dutos ao longo do caminho de produção, até o transporte, após o processo de extração. De maneira geral, uma maior presença de asfaltenos no petróleo incrementa os custos de processamento (GROENZIN; OLIVER, 2013). A Figura 2.5 ilustra tubulações com depósito de asfaltenos.



Figura 2.5: Depósito de asfaltenos em tubulações de petróleo.
Adaptado de Rodrigues (2017).

Sendo assim, o comportamento da deposição do asfaleno depende principalmente da sua estrutura molecular e sua relação de solubilidade em solventes orgânicos. Para conhecer melhor as propriedades dos asfaltenos, métodos físicos e químicos para separar essas matrizes complexas em diferentes frações têm sido usados (TREJO et al., 2004). Segundo Gawrys et al. (2003), as espécies mais polares são as responsáveis pela agregação. Embora os procedimentos analíticos para o fracionamento dos asfaltenos têm se mostrado uma forma alternativa para a extensa caracterização dessas matrizes complexas, poucos dados foram obtidos devido as dificuldades de caracterização. Além disso, Buenrostro-Gonzalez et al. (2002) demonstrou que existem diferenças notáveis nas tendências de agregação ao estudar as frações separadas.

A dificuldade de coletar dados experimentais suficientes para modelar os comportamentos de solubilidade dos asfaltenos, levou a diversos estudos na tentativa de estabelecer uma conexão entre a estrutura do asfaleno, para assim prever a precipitação dos asfaltenos no petróleo. Fahim et al. (2001) previu a precipitação de asfaltenos para o petróleo do Kuwait usando modelo de micelização termodinâmica. Mannistu et al. (1997) mediram as solubilidades de asfaltenos de Athabasca em uma variedade de solventes orgânicos, a fim de comparação utilizaram previsões usando um cálculo de equilíbrio sólido-líquido com base em teoria da solubilidade de Scatchard-Hildebrand, com uma entropia de Flory-Huggins de mistura. Wang e Buckley (2001) desenvolveram um modelo de solubilidade de asfaltenos de dois componentes para prever o comportamento de fase de asfaltenos em petróleo.

Recentemente, Islam et al. (2017) propuseram uma nova estrutura termodinâmica para precipitação de asfaltenos com base na agregação de moléculas de asfaleno em nano agregados. A proposta termodinâmica de agregação explica explicitamente as forças motrizes de agregação, derivadas de moléculas inerentes de estruturas de asfaltenos e nano agregados. Os autores aplicaram o modelo UNIFAC, que mostrou a tendência de solubilidade correta em alguns solventes. No entanto, o modelo não conseguiu prever a precipitação de asfaltenos em sistemas contendo moléculas polares. O motivo subjacente pode ser a inadequação do UNIFAC para prever coeficientes de atividade de moléculas grandes e complexas, como asfaltenos e nano agregados em sistemas polares e com solventes hidrofílicos (MORANTES et al., 2019)

A dificuldade em caracterizar essas moléculas de forma precisa e representativa está no grande número e variedade de bactérias que as formam, que variam de acordo com o espaço e tempo geográfico em que as reservas de petróleo foram formadas. Uma vez que não são quimicamente bem definidas e apresentam uma grande diversidade de moléculas, por serem resultado do metabolismo bacteriano.

Assim, a complexidade química dos asfaltenos torna difícil o entendimento do seu comportamento, bem como a sua predição. Embora inúmeros estudos tenham sido publicados, nenhum deles conseguiu compreender satisfatoriamente as propriedades e os mecanismos de sua precipitação. Desde então, compreender a natureza dos asfaltenos e os parâmetros que influenciam sua precipitação tem sido uma tarefa desa-

fiadora (HASHMI; FIROOZABADI, 2010; LORDEIRO et al., 2021). O presente trabalho pode ser visto como uma etapa na tentativa de predição precisa destes compostos, iniciando com os PAHs.

2.3 Equilíbrio sólido-líquido (ESL)

A habilidade de um sólido dissolver-se em um líquido varia consideravelmente, em alguns casos podem formar soluções altamente concentradas (como por exemplo cloreto de sódio em água) e em outros casos a solubilidade pode ser imperceptível (como parafina em mercúrio). Compreender os fatores que influenciam a solubilidade de inúmeros compostos pode ser a chave para a concepção de inúmeros processos industriais, tais como nos processos de extração de petróleo, onde evitar a precipitação de asfalteno evita inúmeros problemas.

A solubilidade é uma forte função das forças intermoleculares entre soluto e solvente. A famosa heurística “semelhante dissolve semelhante” não é nada mais que uma frase empírica, que indica que as forças intermoleculares entre espécies quimicamente semelhantes implicam uma entalpia de mistura menor em relação as espécies diferentes, uma vez que a dissolução deve ser acompanhada por uma diminuição na energia de Gibbs, assim, uma entalpia menor é mais favorável para a dissolução. Entretanto, outros fatores além das forças intermoleculares entre o solvente e o soluto também desempenham um grande papel na determinação da solubilidade de um sólido. Como por exemplo, os isômeros antraceno e o fenantreno apresentam solubilidades em benzeno diferentes a 298 K; a solubilidade do fenantreno é 25 vezes menor que a solubilidade do antraceno. Ou seja, a solubilidade não depende somente das forças intermoleculares do soluto e solvente (PRAUSNITZ et al., 1998).

Sólidos cristalinos apresentam uma estrutura geométrica de rede bem definida. Enquanto a miscibilidade parcial em um sistema líquido depende somente da força relativa entre as interações intermoleculares de moléculas iguais e as interações intermoleculares de espécies diferentes, a capacidade dos sólidos de formar misturas depende principalmente da facilidade com que um átomo se ajusta à estrutura de rede de outra espécie química. Assim, a miscibilidade em fase sólida só ocorre completamente

quando as espécies químicas forem aproximadamente do mesmo tamanho, tiverem a mesma estrutura cristalina e apresentarem eletronegatividades e valências semelhantes (KORETSKY, 2013).

É usual que os métodos termodinâmicos descrevam a precipitação de sólidos assumindo que os mesmos precipitam na forma pura. Lira-Galeana et al. (1996) desenvolveram em sua pesquisa uma forma para calcular a precipitação de ceras em misturas de petróleo em uma ampla faixa de temperatura. O estudo foi sustentado experimentalmente, comprovando que a cera precipitada consiste em várias fases sólidas, e cada fase sólida é descrita como um composto puro. A uma dada temperatura, a quantidade total de cera precipitada é a soma das contribuições de todas as fases sólidas que existem em equilíbrio com o líquido naquela temperatura. Escobar-Remolina (2006) em seu procedimento termodinâmico assume que a precipitação de ceras deve ser baseada no fato de que os pseudos componentes se precipitam como sólidos puros e são determinados por meio de análise de estabilidade de fase.

Quando duas ou mais fases ($\alpha, \beta, \dots, \pi$) estão em contato em uma dada temperatura e pressão, elas tendem a trocar massa até cada fase atingir uma composição constante, diz-se então que as fases estão em equilíbrio. Mais rigorosamente, para que as fases estejam em equilíbrio é necessário obedecer a alguns critérios: não deve haver gradientes de temperatura (T) (equilíbrio térmico) e também nenhuma diferença de pressão (P) deve ser observada (equilíbrio mecânico) (KORETSKY, 2013):

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad (2.1)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi \quad (2.2)$$

Adicionalmente, é necessário que o equilíbrio químico também seja alcançado, ou seja, o potencial químico de um componente i (μ_i) em uma fase deve ser igual ao potencial químico desse mesmo componente em todas as outras fases presentes no sistema.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (2.3)$$

Apesar de μ_i ser uma propriedade abstrata, diferenças de potencial químico são a força motriz para a transferência de massa. Por definição, o potencial químico equivale à energia de Gibbs parcial molar (\bar{G}_i) e pode ser escrito em função das variáveis

usualmente medidas: temperatura (T), pressão (P) e número de mols de cada componente (n_i):

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{G}_i \quad (2.4)$$

Para fins de engenharia, usualmente a igualdade de potenciais químicos (Equação 2.3) é substituída pela igualdade de fugacidades. Assim, o cálculo da solubilidade de um sólido em um líquido é função da temperatura, da pressão e da igualdade da fugacidade dos componentes do sistema em cada fase. Assumindo que a fase sólida é composta por um componente puro, o equilíbrio seria dado por (PRAUSNITZ, 1999):

$$f_i^S(T, P) = \hat{f}_i^L(T, P, x) \quad (2.5)$$

onde o sobrescrito S representa a fase sólida, L a fase líquida de um componente i em certo solvente e x_i a fração molar. Dessa igualdade, a solubilidade pode ser calculada (SANDLER, 1999):

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(1 - \frac{T_f}{T} - \ln \frac{T}{T_f} \right) - \ln \gamma_i \quad (2.6)$$

onde x_i é a fração molar do soluto na fase líquida (solubilidade); ΔH_f é a entalpia molar de fusão na temperatura de fusão do sólido (T_f); ΔC_p é a diferença entre a capacidade calorífica do sólido nas fases líquida e sólida na temperatura de fusão; γ_i é o coeficiente de atividade do soluto em solução; T é a temperatura do experimento; e R a constante universal dos gases.

Muitas vezes, na falta de dados de ΔC_p assume-se que as diferenças de capacidade calorífica nas diferentes fases são pequenas, sendo usual utilizar a expressão simplificada:

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) - \ln \gamma_i \quad (2.7)$$

Excluindo as propriedades específicas do soluto, apenas o coeficiente de atividade é a variável dependente do solvente e da temperatura. Consequentemente, o comportamento não ideal da mistura pode ser expresso ajustando o coeficiente de atividade. Assim, utilizando a equação acima é possível utilizar modelos de coeficiente de atividade para prever o coeficiente de atividade dos PAHs em solução e é possível estimar a solubilidade x_i .

2.4 Fugacidade e Coeficiente de atividade

Quando uma substância está muito diluída na fase em que se encontra, ou quando a pressão do sistema se aproxima de zero, o valor de μ_i tende a menos infinito. Assim, fugacidade é uma das maneiras de se evitar inconveniências matemáticas do potencial químico. A definição de fugacidade pode ser atribuída ao termodinâmico Lewis (1901), e está definida da seguinte forma:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^o} \right) \quad (2.8)$$

onde \hat{f}_i é a fugacidade do componente i quando em mistura, \hat{f}_i^o representa essa mesma propriedade em um estado de referência e R é a constante universal dos gases.

A fugacidade tem unidade de pressão, podendo ser vista como uma “pressão corrigida”, podendo ser traduzida do latim como “tendência a escapar”, múltiplas fases nas mesmas T e P estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie constituinte é a mesma em todas as fases. Ou seja, a Equação 2.3 é o critério fundamental para o equilíbrio de fases, podendo ser reescrita em termos da fugacidade, conforme a expressão:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (2.9)$$

O coeficiente de fugacidade $\hat{\phi}_i$ representa uma grandeza adimensional que compara a fugacidade do componente i com a pressão parcial que o componente i exerceria, caso o sistema fosse considerado ideal. Assim o coeficiente de fugacidade é definido como:

$$\hat{\phi}_i = \left(\frac{\hat{f}_i}{P_{i, \text{sis}}} \right) = \left(\frac{\hat{f}_i}{Py_i} \right) \quad (2.10)$$

Um coeficiente de fugacidade igual a 1 representa o estado em que as forças atrativas e repulsivas se equivalem, sendo indicativo de gás ideal. Se $\hat{\phi}_i < 1$ as forças atrativas dominam o sistema e se $\hat{\phi}_i > 1$ predominam as forças de repulsão.

Para equacionar a fugacidade de substâncias em uma mistura, é necessário arbitrar uma condição como estado de referência (notado por o). Por conveniência, é usual determinar esse estado tanto como o de um gás ideal (em conjunto com equações de

estado) ou como de uma solução ideal (Id) (para modelos de Gibbs em excesso). Utilizando uma solução ideal como referência a Equação 2.8, pode ser reescrita como:

$$\overline{G}_i^E = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{Id} = \mu_i - \mu_i^{Id} \equiv RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{Id}} \right) \quad (2.11)$$

onde \overline{G}_i^E corresponde à energia de Gibbs parcial molar em excesso do componente i , que é a diferença da energia de Gibbs de uma substância na mistura em seu estado real e aquele valor quando a espécie está em uma solução ideal.

Por definição, entende-se por coeficiente de atividade (γ_i) o seguinte quociente:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{Id}} \quad (2.12)$$

que é a relação entre a fugacidade do componente i quando em solução real em relação a quando se encontra em solução ideal.

Quando em misturas, as moléculas comportam-se diferente do que se estivessem puras. Assim, o coeficiente de atividade de uma substância em uma mistura (γ_i), caracteriza o comportamento de uma molécula de soluto envolvido pelo solvente e está relacionado com a intensidade das interações entre os componentes. Quando (γ_i) se aproxima de 1,0 diz-se que tal componente sente pouco o efeito das demais substâncias em solução. Em outras palavras, ele interage na mistura como se estivesse puro (LIN; SANDLER, 2002). Os coeficientes de atividade estão relacionados com a energia de Gibbs em excesso da seguinte forma:

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.13)$$

Atualmente existem inúmeros os modelos preditivos para o cálculo de (γ_i), sendo os de maior sucesso na engenharia os modelos UNIFAC e UNIFAC modificado. Entretanto, todos estes modelos necessitam de uma grande quantidade de dados experimentais específicos de cada mistura para que os seus parâmetros sejam ajustados. A aplicação desses métodos só é possível após a obtenção de um grande conjunto de dados experimentais para calibração de parâmetros. Esta é uma das grandes desvantagens dos modelos baseados em contribuição de grupos, não possuem um caráter totalmente preditivo.

O método mais difundido para a predição de coeficientes de atividade é o método UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1975). Apesar da vasta aplicação sem a necessidade direta de dados experimentais, este método necessita de um grande número de dados experimentais para que os parâmetros de interação sejam ajustados, assim como, não diferencia compostos isômeros. No caso dos PAHs, a descrição destas substâncias com esse método, apresentam também dificuldades em função da proximidade dos grupos funcionais (GERBER; SOARES, 2010). Uma alternativa aos modelos clássicos de coeficiente de atividade, são os modelos baseados na abordagem COSMO (*Conductor-like Screening Model*). Estes vêm ganhando destaque por utilizar informações de estrutura eletrônica das moléculas ao invés de dados experimentais (KLAMT; SCHÜRMANN, 1993). Assim, é possível prever propriedades termofísicas sem quaisquer dados experimentais. Por esta razão, os modelos baseados na abordagem COSMO são considerados quase ou totalmente preditivos.

Por fim, o coeficiente de atividade pode ser calculado também através do coeficiente de fugacidade:

$$\ln \gamma_i = \ln \hat{\phi}_i - \ln \phi_i \quad (2.14)$$

Esta equação é particularmente importante se desejamos calcular solubilidades através da Equação 2.7 em conjunto com uma equação de estado ao invés de um modelo de atividade.

2.5 Modelos Preditivos

Modelos preditivos são aqueles capazes de descrever o comportamento de misturas quando não há dados experimentais disponíveis. Atualmente os modelos preditivos de maior sucesso na engenharia, tais como UNIFAC e UNIFAC modificado apresentam dificuldades quando grupos funcionais aparecem de uma forma não usual (GERBER; SOARES, 2010). Neste sentido, modelos baseados em COSMO tem se destacado por utilizar informações de estrutura eletrônica das moléculas ao invés de dados experimentais. Dentre esses, os modelos COSMO-SAC (*Conductor-like Screening Model Segment Activity Coefficient*) e COSMO-SAC-Phi, vem ganhando cada vez mais destaque para aplicações em engenharia. Esse trabalho irá abordar esses dois tipos

de modelos comparando seus resultados com os dados experimentais, assim como as respostas de uma solução ideal e também do modelo UNIFAC (Do).

2.5.1 Modelo UNIFAC

O conceito de contribuição de grupos parte do princípio de que uma mistura de componentes moleculares é tratada como uma mistura de grupos funcionais. O modelo UNIFAC (*Universal Quasi-chemical Functional Activity Coefficient*), proposto por Fredenslund et al. (1975), é um modelo baseado nesse conceito, onde as interações moleculares em solução são representadas como interações entre grupos funcionais que constituem as moléculas. Para prever o comportamento em solução, um sistema é dividido em um conjunto de grupos funcionais predefinidos. Nesse modelo o coeficiente de atividade é dado pela soma de duas contribuições, uma contribuição combinatorial e uma contribuição residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (2.15)$$

O termo combinatorial, $(\ln \gamma_i^{\text{comb}})$, representa a diferença do tamanho e forma das moléculas sendo calculado a partir dos dados dos componentes puros (também chamada de contribuição entrópica). Enquanto a parte residual $(\ln \gamma_i^{\text{res}})$ leva em consideração o efeito das interações intermoleculares existentes (contribuição entálpica).

O método UNIFAC considera que cada molécula de uma mistura é constituída por diferentes grupos funcionais. Os parâmetros do modelo UNIFAC são obtidos dos parâmetros de grupo R_k e Q_k (que estão tabelados) e somando todos os grupos da molécula, isto é, multiplicando o valor de cada parâmetro de grupo pelo número de vezes que cada grupo aparece na molécula.

O volume (r_i) e a área superficial (q_i) de Wan der Waals relativos da molécula i podem ser calculados utilizando os parâmetros de volume (R_k) e de área (Q_k) dos subgrupos k , que estão tabelados (POLING et al., 2001):

$$r_i = \sum_k \nu_k^i R_k \quad (2.16)$$

e

$$q_i = \sum_k \nu_k^i Q_k \quad (2.17)$$

Onde ν_k^i é o número de vezes que o subgrupo k aparece na molécula i .

A parte residual é dada pelo conceito de solução por grupos, conforme:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k \nu_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (2.18)$$

onde $\ln \Gamma_k$ representa as contribuições individuais de cada grupo (k) presente na mistura e $\ln \Gamma_k^i$ contribuições individuais considerando a espécie pura.

Ou seja, o coeficiente de atividade de uma molécula em uma mistura é obtido a partir da soma dos coeficientes de atividade dos grupos constituintes da mistura.

Os coeficientes de atividade residual de cada grupo funcional, $\ln \Gamma_k$, são dados pela equação:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - (\ln \sum_m \Theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (2.19)$$

onde Θ_m é a fração de área superficial do subgrupo m na mistura, calculados como se segue:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.20)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^j x_j}{\sum_j \sum_n V_n^j x_j} \quad (2.21)$$

Na contribuição residual, as interações entre os grupos são expressas pelo parâmetro (Ψ_{mn}) que leva em consideração as interações energéticas entre os grupos m e n :

$$\Psi_{mn} = \exp \left[-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right] = \exp \left[-\frac{u_{mn}}{T} \right] \quad (2.22)$$

Os parâmetros de interação de grupos u_{mn} e u_{nm} são usualmente estimados a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases. Para melhor exemplificar podemos utilizar a molécula de benzeno (C_6H_6) e n -butanol, conforme esquema da Figura 2.6.

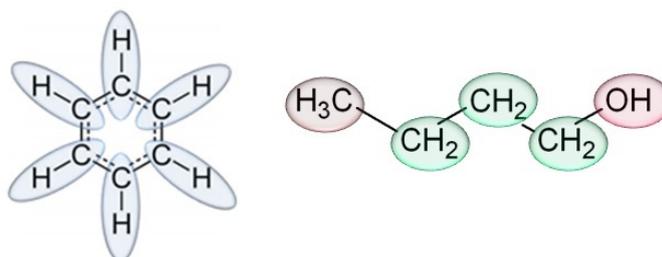


Figura 2.6: Representação da molécula benzeno (C_6H_6) e *n*-butanol ($C_4H_{10}O$) em termos de seus grupos funcionais básicos.

No *n*-butanol temos os grupos CH_2 e OH , e os subgrupos CH_3 , CH_2 e OH . A grande vantagem deste tipo de representação é que uma vez que os parâmetros de cada grupo tenham sido determinados, este conjunto de parâmetros pode ser utilizado para modelar outras moléculas que os contém, mesmo não havendo, neste caso, a necessidade de um novo ajuste de u_{nm} e u_{mn} a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases e ou atividades químicas. Mesmo com a simplicidade da contribuição de grupos, temos uma teoria poderosa permitindo que se possa representar com a mesma parametrização moléculas com comportamento completamente diferente, como por exemplo: *n*-butano e *n*-butanol, que compartilham o mesmo grupo CH_2 (KEHIAIAN, 1983).

Sendo assim, uma mistura de diferentes moléculas é considerada como uma mistura desses pequenos grupos funcionais e a interação se dá entre esses grupos. Seguindo o método de contribuição de grupos, uma molécula é formada por um conjunto de grupos funcionais. Cada grupo separadamente não pode representar uma molécula, exceto em poucos casos em que a molécula inteira é considerada um segmento por questões técnicas, como por exemplo a água (H_2O) e o metanol (CH_3OH), que são moléculas muito pequenas para serem divididas em diferentes grupos.

Os métodos de contribuição de grupos reduzem o número de parâmetros necessários para prever o comportamento de fases para uma grande variedade de misturas. Uma vez determinados, podem ser utilizados para qualquer molécula que contenha os mesmos grupos funcionais. Entretanto, esses métodos “padecem” com incapacidade de distinguir isômeros, além de dificuldades em descrever moléculas com vários grupos funcionais ou incomuns (GERBER; SOARES, 2010; GERBER; SOARES, 2013). Ou seja, apesar dos méritos inquestionáveis, o modelo apresenta algumas limitações.

Os parâmetros binários (u_{mn} e u_{nm}) precisam ser determinados para todas as combinações de grupos e os parâmetros estruturais dos subgrupos (R_k e Q_k) também precisam ser fornecidos (KEHIAIAN, 1983). Ainda, os coeficientes de atividade dos grupos funcionais, que são dependentes das interações entre grupos, não podem ser medidos diretamente; apenas o coeficiente de atividade para a molécula inteira pode ser obtida pelo ajuste dados de equilíbrio de fase experimental. Como consequência, a qualidade das previsões UNIFAC depende da semelhança do novo sistema com o banco de dados usado em sua parametrização. Outra limitação é o fato dos parâmetros para o equilíbrio líquido-líquido serem diferentes daqueles para o equilíbrio líquido-vapor.

Apesar de muito utilizado, desde sua formulação em 1975, várias melhorias têm sido propostas para ajustar as limitações desse método. Modificações nos dois termos, combinatorial e residual foram propostas por (GMEHLING, 1986) no chamado modelo UNIFAC-Dortmund ou UNIFAC (Do).

2.5.2 Modelo UNIFAC-Dortmund (Do)

De acordo com (JAKOB et al., 2006) o método UNIFAC (Do) é um modelo de energia de Gibbs em excesso (G^E), que permite a previsão dos coeficientes de atividade da fase líquida (γ_i) em sistemas não eletrolíticos, como uma função da temperatura e da composição. O coeficiente de atividade é calculado como a soma de uma parte combinatorial e a parte residual, conforme a Equação 2.15.

A parte combinatorial, independente da temperatura, é calculada a partir do número de segmentos (R_k) e área superficial de contato (Q_k) de cada grupo. Em comparação com o modelo UNIFAC original, no UNIFAC (Do), a parte combinatorial foi alterada e pode ser representada pela Equação 2.23, em que as frações de segmentos e área dão lugar às frações V'_i , V_i e F_i , definidas, respectivamente, a partir das equações 2.24, 2.25 e 2.26.

$$\ln \gamma_i^c = 1 - V'_i + \ln V'_i - 5q_i \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{F_i}{V_i} \right) \right] \quad (2.23)$$

com

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (2.24)$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.25)$$

e

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.26)$$

Onde os valores de r_i q_i são calculados a partir de combinações lineares apropriadas envolvendo os parâmetros característicos de cada grupo presente na molécula i , sendo (R_k e Q_k) calculados de acordo com a Equação 2.16 e Equação 2.17.

Outra diferença relevante do UNIFAC (Do) em comparação ao UNIFAC original, é a introdução de parâmetros de interação dependentes da temperatura tendo em vista o aumento da capacidade preditiva do modelo em uma faixa mais ampla de temperatura. (PADUSZYŃSKI; DOMAŃSKA, 2013). Os coeficientes de atividade do grupo funcional são expressas pela equação UNIQUAC (LARSEN et al., 1987) e os parâmetros de interação binários Ψ_{nm} e Ψ_{mn} contabilizam as diferenças de energias de interação entre grupos diferentes m e n e respectivos pares de grupos semelhantes. Além disso, no âmbito da modificação UNIFAC (Dortmund) estes parâmetros são assumidos como dependentes da temperatura (OKUNIEWSKI et al., 2016). Essa dependência é descrita pela equação abaixo:

$$\Psi_{nm} = \exp \left[-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T} \right] \quad (2.27)$$

onde a_{nm} , b_{nm} e c_{nm} são então os parâmetros de interação binária ajustáveis

Portanto, há até seis parâmetros por um par de grupos que são necessários para modelar uma mistura de componentes composta por esses grupos. Além disso, são necessários dois parâmetros geométricos por grupo (OKUNIEWSKI et al., 2016).

Diversos sistemas de interesse industrial foram então modelados a partir da abordagem UNIFAC (Do) (Figura 2.7), abarcando-se, além de dados de equilíbrio

líquido-vapor, dados de coeficiente de atividade à diluição infinita (γ^∞), assim como dados de entalpia de excesso, tanto para sistemas binários quanto ternários. Comparando com o UNIFAC original, o modelo modificado trouxe uma melhoria relativa de 73% para o cálculo dos coeficientes de atividade na diluição infinita, 23% para o cálculo de equilíbrios binários vapor-líquido consistentes e 70% para o cálculo de entalpias binárias em excesso. A previsão pura dos dados equilíbrios líquido-vapor ternários deu uma melhoria de 11%, com relação à entalpia em excesso de sistemas ternários houve um aumento na exatidão de 78% (GMEHLING et al., 1998).

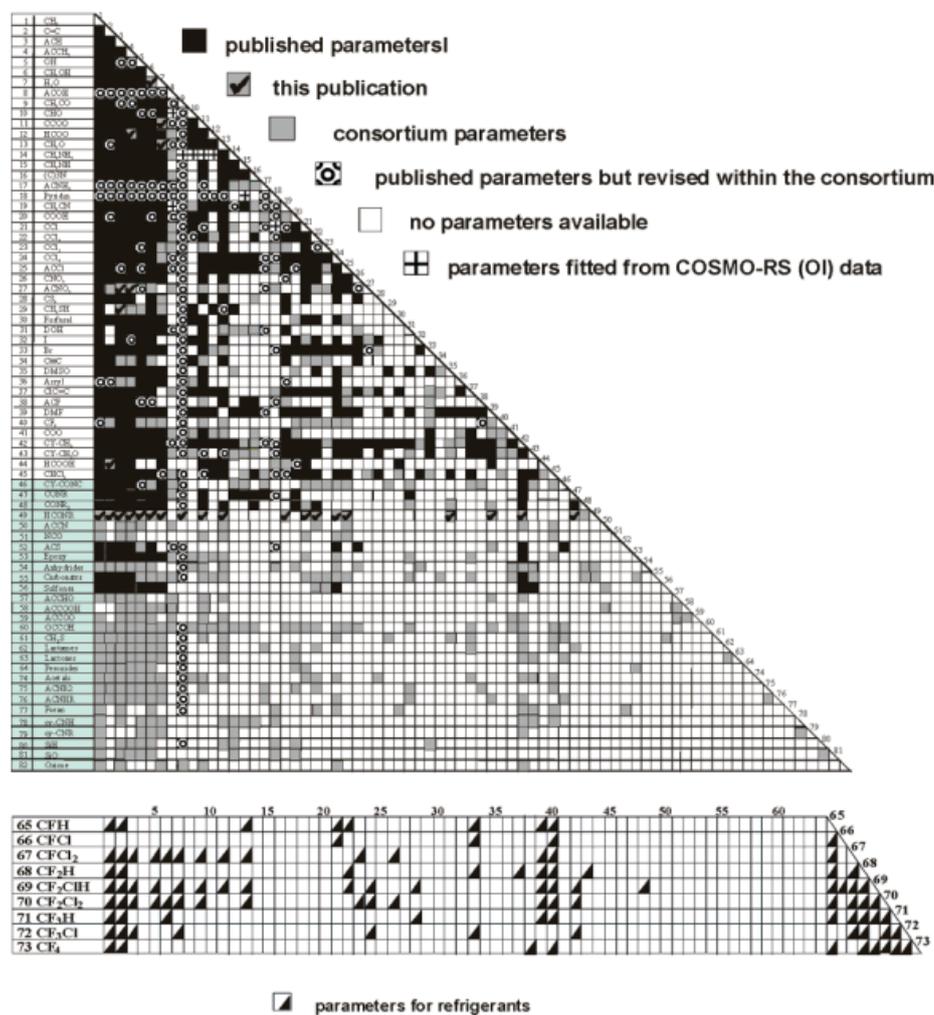


Figura 2.7: Matriz de parâmetros do modelo UNIFAC (Dortmund). (GMEHLING et al., 1998).

O equilíbrio sólido-líquido de PAHs tem sido intensamente estudados devido a

sua natureza poluidora, e modelos para previsão da solubilidade são abundantes da literatura. Entre estes, os modelos UNIFAC e UNIFAC modificado (Do) são os mais utilizados. Ambos preveem o equilíbrio líquido-vapor (VLE) e líquido-líquido (LLE) com boa precisão, mas quando esses modelos são estendidos para SLE as diferenças na predição da solubilidade são gritantes, como por exemplo para o caso de criseno e benzeno com desvios de solubilidade de 800 % (MUTHUKUMARASAMY; THIRUGANAM, 2010).

Em soluções de naftaleno em benzeno, que apresentam grupos funcionais semelhantes, esses modelos produzem resultados coerentes, enquanto as previsões do SLE de PAHs superiores, como fenantreno, pireno, criseno e trifenileno não são confiáveis e expressivos desvios em relação ao comportamento experimental podem ser observados. Mesmo que a parte combinatorial do modelo UNIFAC considere o tamanho das moléculas em solução, esse modelo é inadequado para os PAHs (MUTHUKUMARASAMY; THIRUGANAM, 2010).

2.5.3 Modelo COSMO-SAC

Proposto por Lin e Sandler (2002), o modelo COSMO-SAC é uma adaptação do modelo COSMO-RS (*for real solvents*) utilizando um desenvolvimento e notação diferentes e onde alguns parâmetros universais do modelo são ajustados. A abordagem COSMO-SAC é baseada no cálculo de solvatação, seguido de um cálculo de análise termodinâmica estatística para determinar o potencial químico de uma espécie em um fluido puro ou em uma mistura, modificando a forma de computar os coeficientes de atividade e sugerindo um novo conjunto de equações que estão relacionadas à energia livre de solvatação, conforme discutido no trabalho anterior (LIN; SANDLER, 1999). Diferentemente dos modelos UNIFAC, no modelo COSMO-SAC, apenas alguns parâmetros globais são ajustados, sendo eles válidos para todas as espécies e passariam a independer de dados experimentais (KLAMT, 1995).

Os modelos tipo COSMO se baseiam na solvatação das moléculas em um condutor perfeito, para então predizer o comportamento dessa molécula em uma mistura. A informação básica necessária para a obtenção do γ_i de uma molécula é a blindagem que ela sofre quando dentro de um condutor. Só foi possível obter essa informação

com o surgimento da técnica COSMO, proposta por Klamt e Schüürmann (1993). A Figura 2.8 ilustra essa blindagem sofrida pelas moléculas. Quando uma molécula é colocada dentro de uma cavidade em um condutor perfeito, o campo elétrico deve ser nulo e, para que essa condição seja satisfeita, uma carga induzida surge na superfície dessa cavidade de modo a anular a carga induzida pela molécula naquela região.

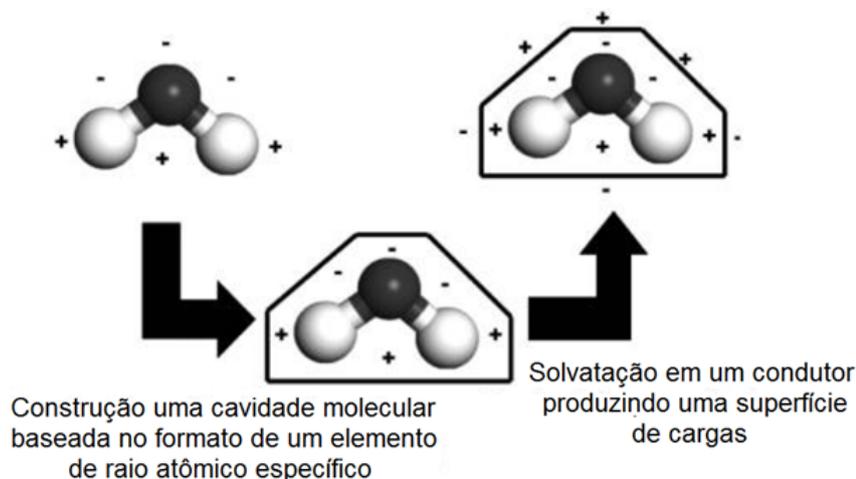


Figura 2.8: Representação da blindagem sofrida pelas moléculas em um condutor. Adaptado de (MULLINS et al., 2006)

Uma representação tridimensional dessa blindagem pode ser obtida após os cálculos COSMO e estão exemplificados na Figura 2.9 para as moléculas de água e acetona. As regiões avermelhadas representam cargas induzidas positivas. Nos casos em análise o oxigênio, de alta eletronegatividade, fica carregado negativamente e induz cargas positivas na superfície da sua cavidade. Regiões azuladas representam densidades de cargas induzidas negativas e regiões esverdeadas, cargas neutras. A obtenção da blindagem em torno da molécula precisa de uma otimização da estrutura da molécula, que normalmente é feita por um pacote computacional que encontra a estrutura molecular de menor energia.

O processo de solvatação pode ser decomposto em duas etapas: primeiro, as cargas do soluto são desligadas e a partícula é inserida no solvente. Isso equivale a criar uma cavidade com o volume necessário no solvente. Em segundo lugar, depois que o soluto é incorporado no solvente, as cargas são ativadas. Na primeira etapa,

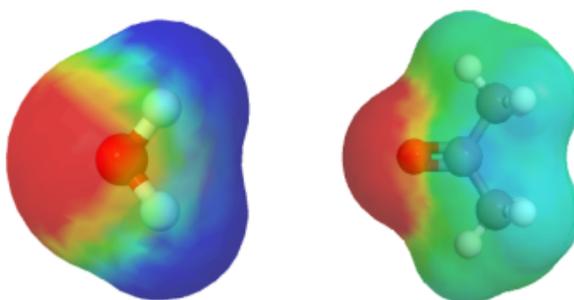


Figura 2.9: Cargas superficiais induzidas para as moléculas de água (esquerda) e acetona (direita).

a mudança de energia livre é resultado das interações repulsivas entre o soluto e o solvente e é chamada de energia livre de formação de cavidade ΔG^{*cav} . Na segunda etapa, a mudança de energia livre é resultado de interações atrativas e é chamada de energia livre de carga ΔG^{*chg} (LIN; SANDLER, 1999).

Assim, a energia livre de solvatação consiste em um termo de van der Waals, que inclui interações de cavidade e dispersão e um termo eletrostático, contendo interações eletrostáticas e polarização entre o soluto e o solvente (LIN; SANDLER, 2002):

$$\Delta G^{*sol} = \Delta G^{*cav} + \Delta G^{*chg} \quad (2.28)$$

Os modelos baseados em COSMO, semelhante ao UNIQUAC, consideram o coeficiente de atividade como resultado da soma das contribuições combinatorial e residual (LIN; SANDLER, 2002; SOARES, 2011). Baseado nessa premissa, Lin e Sandler (2002) mostraram que usando o termo combinatorial de Staverman-Guggenheim (SG) ($\ln \gamma_{i/s}^{comb} = \ln \gamma_{i/s}^{SG}$) e melhorado o cálculo da energia livre de formação da cavidade daquela utilizada anteriormente, propuseram o seguinte modelo para o coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_{i/s} = \frac{\Delta G_{i/s}^{*cav} + \Delta G_{i/s}^{*chg}}{RT} + \ln \gamma_{i/s}^{SG} \quad (2.29)$$

Onde o termo combinatorial de Staverman-Guggenheim é descrito por:

$$\ln \gamma_{i/s}^{SG} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.30)$$

em que z é o número de coordenação, geralmente assumido como igual a 10, Φ_i e θ_i são, respectivamente, as frações de volume e de área da espécie i :

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.31)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.32)$$

e l_i é dado por:

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.33)$$

Nesse caminho hipotético inicial, o primeiro passo corresponde à solvatação em um condutor perfeito, de maneira que as cargas do soluto são ativadas levando a uma solvatação ideal, em seguida as propriedades do solvente são restauradas aos seus valores normais. Como a energia livre de solvatação ideal é a mesma para dissolução do soluto no solvente S e no líquido puro i , com esta nova descrição, o modelo reduz-se a:

$$\ln \gamma_{i/S} = \frac{\Delta G_{i/S}^{*rest} - \Delta G_{i/i}^{*rest}}{RT} + \ln \gamma_{i/S}^{SG} \quad (2.34)$$

O termo de energia de restauração $\Delta G_{i/S}^{*rest}$ pode ser obtido através do chamado "potencial químico do segmento", determinado via COSMO. A energia livre de restauração, $\Delta G_{i/S}^{*rest}$, é equivalente ao trabalho requerido para adicionar segmentos na superfície do soluto e restaurar as propriedades do solvente. Para simplificar o problema, os segmentos das moléculas são desacoplados. Portanto, a imagem física do líquido torna-se a de um conjunto de segmentos de superfície emparelhados, cada um independente do outro. Uma expressão para o potencial químico desses segmentos, é apresentado a seguir (LIN; SANDLER, 2002):

$$\mu_S(\sigma_m) = -RT \ln \left[\sum_{\sigma_n} \exp \left(\frac{-E_{pair}(\sigma_m, \sigma_n) + \mu_S(\sigma_n)}{RT} \right) \right] + RT \ln \Theta_m \quad (2.35)$$

Onde $\mu_S(\sigma_m)$ é o potencial químico de um segmento de superfície com densidade de carga σ_m em solução S e $E_{pair}(\sigma_m, \sigma_n)$ é a energia de interação entre dois segmentos. Definindo o coeficiente de atividade Γ_m do segmento m , que apresenta densidade de carga σ_m através da expressão: $\ln \Theta_m \Gamma_m = (\mu_S(\sigma_m) - \mu^0(0))/RT$, com $\mu^0(0)$

= $1/2E_{pair}(0, 0)$ sendo o potencial químico de um segmento em um fluido consistindo de segmentos neutros, tem-se:

$$\ln \Gamma_m = - \ln \left[\sum_n \Theta_n \Gamma_n \exp \left(\frac{-\Delta W_{(\sigma_m, \sigma_n)}}{RT} \right) \right] \quad (2.36)$$

Onde $\Delta W_{(\sigma_m, \sigma_n)} = E_{pair}(\sigma_m, \sigma_n) - E_{pair}(0, 0)$, denominado como a energia de troca necessária para obter um par (σ_m, σ_n) a partir de um par neutro. Essa energia de interação para cada contato entre os segmentos m e n pode ser calculada sob diferentes premissas. Utilizando a formulação de Lin e Sandler (2002), é calculado em função das cargas do segmento σ_m e σ_n :

$$\Delta W_{m,n} = \left(\frac{\alpha'}{2} \right) (\sigma_m - \sigma_n)^2 + c_{hb} \max [0, \sigma_{acc} - \sigma_{hb}] \times \min [0, \sigma_{don} + \sigma_{hb}] \quad (2.37)$$

$$\alpha' = f_{pol} \left(\frac{0,3a_{eff}^{\frac{3}{2}}}{\epsilon_0} \right) \quad (2.38)$$

onde α' é a constante de desajuste de energia; $\epsilon_0 = 2,395 \times 10^{-4} (e^2 \text{ mol}) / (\text{kcal } \text{Å})$ é a permissividade do vácuo; f_{pol} é o fator de polarização; c_{hb} é a energia de ligação de hidrogênio (HB); σ_{hb} é o ponto de corte de valor sigma da ligação de hidrogênio; σ_{acc} e σ_{don} são o maior e o menor valores de σ_m e σ_n .

O significado físico do coeficiente de atividade do segmento pode ser entendido relacionando essa quantidade com Equação 2.29, onde termo combinatorial é igual a zero porque os segmentos possuem o mesmo tamanho; $\Delta G_{\sigma=0/\sigma=0}^{*rest}$ anula-se, pois não há mudança de energia livre de restauração entre segmentos neutros; e $RT \ln \Gamma_m$ corresponde à energia livre necessária para adicionar um segmento com densidade de carga σ_m a uma posição fixa na solução. A restauração da energia livre do soluto pode ser obtida somando-se as contribuições dos segmentos:

$$\frac{\Delta G_{i/S}^{*rest}}{RT} = \sum_m \left[n_i(\sigma_m) \frac{\Delta G_{\sigma_m/s}^{rest}}{RT} \right] = n_i \sum_m \Theta_m \ln \Gamma_m \quad (2.39)$$

de modo que a equação final para o coeficiente de atividade possa ser terminado pela equação:

$$\ln \gamma_{i/S} = n_{M,i} \sum_m \Theta_m [\ln \Gamma_m - \ln \Gamma_m^i] + \ln \gamma_{i,s}^{SG} \quad (2.40)$$

Embora a contribuição combinatorial seja bem conhecida, a contribuição residual é mais complexa. A contribuição residual é calculada como a diferença entre a energia livre para restaurar a carga em torno da molécula de soluto na solução, s , e para restaurar a carga em um líquido puro, i :

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_{m \in i} \nu_m^i (\ln \Gamma_m^s - \ln \Gamma_m^i) \quad (2.41)$$

onde $\nu_m^i = Q_m^i / Q_{eff}$ é o número de vezes que o segmento m aparece na molécula; Q_{eff} é a área de superfície do segmento padrão, que é igual para todas as moléculas e é um dos parâmetros universais do modelo; $\ln \Gamma_m^s$ é o logaritmo do coeficiente de atividade de um segmento m da superfície da molécula em solução e $\ln \Gamma_m^i$ em líquido puro, dados pela equação de “auto-consistência”:

$$\ln \Gamma_m^s = - \ln \left[\sum_{n \in s} \Theta_n^s \Gamma_n^s \Psi_{mn} \right] \quad (2.42)$$

$$\ln \Gamma_m^i = - \ln \left[\sum_{n \in s} \Theta_n^i \Gamma_n^i \Psi_{mn} \right] \quad (2.43)$$

onde $\Psi_{mn} = \exp(-\Delta W_{m,n}/RT)$ e Θ_n^s é fração de área de um segmento m em uma mistura s (perfil- σ da mistura):

$$\Theta_m^s = \frac{\sum_i x_i Q_m^s}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.44)$$

e a fração de área de encontrar um segmento m em um líquido puro i (perfil- σ do composto puro) é:

$$\Theta_m^i = \frac{Q_m^i}{q^i} \quad (2.45)$$

onde Q_m^i é a área da superfície dos segmentos m da molécula i ; e $q^i = \sum_{m \in i} Q_m^i$ é a área total da superfície da cavidade da molécula i .

As frações de área de cada segmento em um composto, Θ_m^i , representam também a probabilidade de encontrar o segmento m na molécula i . Essa probabilidade é usualmente representada através de gráficos denominados de chamados *perfis- σ* , que são obtidos por cálculo COSMO e são essenciais para a obtenção dos coeficientes de atividade (γ_i).

Existem outras opções para a contribuição combinatória, uma das mais simples é a equação de Flory-Huggins, utilizada nesse trabalho:

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} \quad (2.46)$$

Atualmente, no Laboratório Virtual de Predição de Propriedades (LVPP – UFRGS) é utilizada uma variante do modelo COSMO-SAC, originalmente desenvolvida por Gerber e Soares (2010). A parametrização própria do LVPP, cuja versão atual é denominada GMHB1808, apresenta acesso aberto (SOARES et al., 2020). O modelo COSMO-SAC não necessita de parâmetros específicos de interação entre as moléculas em mistura. Todavia, ainda é necessário estimar alguns parâmetros universais, válidos para qualquer solução. Esses detalhes sobre os valores dos parâmetros serão abordados no Capítulo 3.

O modelo COSMO-SAC se assemelha ao UNIFAC no sentido que ambos discretizam a molécula na etapa anterior ao cálculo do γ_i . Enquanto o UNIFAC divide a molécula em grupos funcionais e calcula a interação entre esses grupos através de dados experimentais, o COSMO-SAC discretiza a molécula em segmentos de carga e calcula a interação entre esses segmentos com teorias de termodinâmica estatística e mecânica quântica, o que dá ao modelo seu forte caráter preditivo.

Em algumas situações, a necessidade de prever o comportamento de misturas é tão grande que modelos baseados na teoria COSMO já são implementados em simuladores de processos, mesmo que existam limitações na precisão das previsões quando comparadas com dados experimentais (LIN; SANDLER, 2002).

Na indústria do petróleo a precipitação dos asfaltenos têm sido um grande desafio em virtude da complexidade em entender a sua solubilidade, agrupamento e sua precipitação. Desde então a modelagem correta da precipitação de asfaltenos têm sido intensamente investigada e previsões semi quantitativas em solventes binários mostram que o modelo UNIFAC prevê satisfatoriamente o comportamento da solubilidade de asfaltenos em alcano-tolueno e alcanos. Entretanto, o mesmo não consegue prever a precipitação de asfaltenos em sistemas contendo moléculas polares. Isso se deve ao fato do modelo UNIFAC ser inadequado para prever coeficientes de atividade

de moléculas complexas (WANG et al., 2016).

No trabalho de Rashedul et al. (2017), os autores reportam sucesso no cálculo da precipitação de asfaltenos utilizando o modelo COSMO-SAC. Porém, isto é feito pela introdução de uma fase de nanocristais “fictícios” que se dissolvem em solução para depois formar agregados. Além disso, o perfil sigma dos asfaltenos foi construído por uma combinação linear dos perfis sigma do *n*-hexano, dimetil sulfóxido, nitrometano e água. Ou seja, o perfil sigma foi ajustado com os próprios dados experimentais na forma de uma correlação no que os autores chamaram de “perfil sigma aparente”.

2.5.3.1 Perfil- σ

Se tomamos a Equação 2.44, que calcula as frações de área de um determinado segmento, e assumimos que cada segmento m terá uma densidade de carga induzida diferente σ_m , podemos construir um diagrama diferente para cada molécula. Estes diagramas são conhecidos como perfis-sigma ou perfis- σ (KLAMT; SCHÜRMANN, 1993). Sendo densidades de carga, σ_m apresenta unidades de medida de carga por área, $e/\text{Å}^2$ (WANG et al., 2009). O procedimento adotado é a discretização da superfície acessível ao soluto em vários segmentos, assumindo que cada um deles possui uma densidade de carga superficial constante. A Figura 2.10 ilustra esses diversos segmentos de carga distribuídos ao longo da superfície da molécula na forma de pontos.

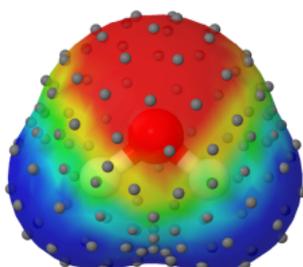


Figura 2.10: Representação dos pontos da superfície com cargas induzidas de uma molécula de água discretizada em segmentos. Imagem gerada pelo *software* JCOSMO (GERBER; SOARES, 2010) pelo método COSMO na superfície de van der Waals.

Estes segmentos podem ser descritos na forma de um histograma. Reto-

mando a Figura 2.10, para representá-la imersa em um fluido e com o mínimo de superfície livre em contato com o fluido, deve-se representá-la através de inúmeros segmentos de carga distribuídos ao longo da superfície da molécula, onde cada segmento da superfície forma um par com um segmento de outra molécula. As propriedades das moléculas são expressas como função dessa quantidade de segmentos ou da área superficial que detém a mesma densidade de carga. Considerando uma solução real, existe uma quantidade infinitamente grande de contatos possíveis, sendo necessário recorrer à termodinâmica estatística. O primeiro passo é o tratamento dos diferentes segmentos da superfície da molécula na forma de frações de área:

$$\Theta_m = \frac{\sum_i x_i Q_m^i}{\sum_j x_j q^j} \quad (2.47)$$

na qual Θ_m é a probabilidade de encontrar um elemento na molécula i com densidade de carga σ . A projeção gráfica dessa função é conhecida como perfil- σ . Assim, o sistema pode ser caracterizado por uma função de probabilidade que demonstra a distribuição de segmentos em relação à densidade de carga. Na Figura 2.11 podemos observar o Θ_m da molécula de água descrita na forma de histograma.

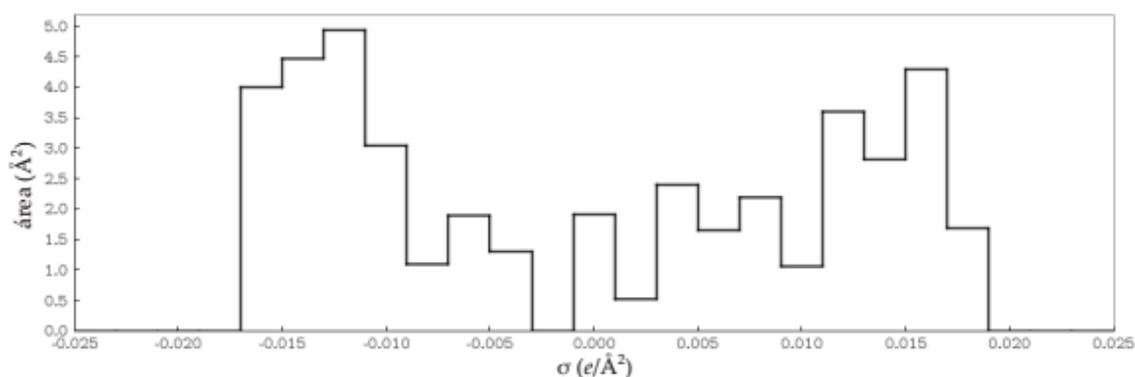


Figura 2.11: Representação da superfície de cargas induzidas de uma molécula de água discretizada em segmentos. Imagem gerada pelo *software* JCOSMO (GERBER; SOARES, 2010).

Respectivamente, o perfil- σ também apresenta a probabilidade de encontrar um segmento de superfície com dada densidade de carga σ . Entretanto, as implementações de cálculos COSMO disponíveis discretizam a superfície da cavidade em segmentos de

diferentes áreas e o modelo COSMO-SAC requer segmentos de áreas idênticas. Assim, o valor de σ_m de um segmento é calculado como uma média em função da área (ou *raio*) do segmento padrão (*eff*). Esta quantidade é calculada então em função dos valores de σ_n^* , usando a seguinte expressão:

$$\sigma_m = \frac{\sum_n \sigma_n^* \frac{r_n^2 r_{eff}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} \exp\left(-C \frac{d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2}\right)}{\sum_n \frac{r_n^2 r_{eff}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} \exp\left(-C \frac{d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2}\right)} \quad (2.48)$$

onde $r_{eff} = (Q_{eff}/\pi)^2$ é o raio equivalente do segmento, C representa um fator de correção empírico e a distância entre os segmentos m e n é representada por d_{mn} . Sendo que o perfil- σ de uma solução é obtido pela soma ponderada dos perfis de todos os componentes:

$$\Theta_m = \frac{\sum_i x_i A_m}{\sum_i x_i A_i} \quad (2.49)$$

sendo A_i é a área superficial de todos os segmentos com densidade de carga σ e A_m a área superficial do segmento m com densidade de carga σ .

O perfil sigma em muitas implementações consiste de 50 segmentos separados por $0,001 \text{ e}/\text{\AA}^2$ na faixa de $-0,025 \text{ e}/\text{\AA}^2$ a $0,025 \text{ e}/\text{\AA}^2$, mas pode também ser variável conforme apresenta Possani e Soares (2019). No eixo das abscissas são mostradas densidades de carga σ , e no eixo das ordenadas é mostrado a área da molécula que possui aquela densidade de carga. A área sob essa curva fornece a área total da molécula e a integral em σ a carga total da mesma. O perfil- σ é único para cada molécula (FINGERHUT et al., 2017). A faixa do perfil sigma é um indicador importante, pois indica o quão polar é determinada molécula. Intervalos semelhantes indicam que a polaridade é semelhante entre as moléculas (WANG et al., 2009). A Figura 2.12 mostra a relação entre a superfície de cargas induzidas e o perfil- σ da molécula de água e acetona.

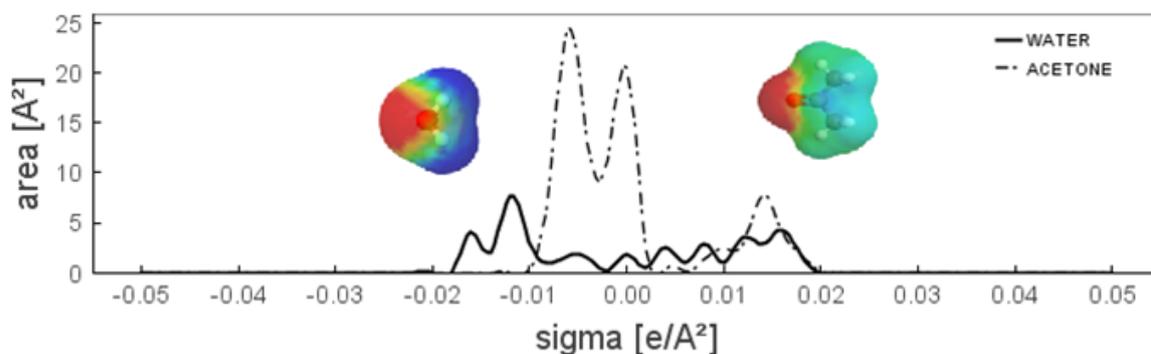


Figura 2.12: Relação entre a superfície de cargas induzidas e o perfil- σ da molécula de água e acetona.

A faixa com valores de corte para o doador de ligação de hidrogênio e aceitador de ligação hidrogênio vão de $-0.0084 e/\text{\AA}^2$ a $0.0084 e/\text{\AA}^2$. Para a acetona o pico em $0.011 e/\text{\AA}^2$ é resultado do átomo de oxigênio na carbonila e indica que a acetona é um aceitador de ligação de hidrogênio. A água é uma molécula doadora e aceitadora de ligações de hidrogênio, portanto, seu perfil- σ se estende além dos valores de corte. Pode-se notar que as regiões de carga positiva induzida, nas duas moléculas, são representadas pelos picos na região de densidade de carga positiva.

A geração direta de perfis sigma é impossível para compostos cujas identidades químicas ou moleculares ainda são desconhecidas. Asfaltos são um exemplo deste caso. Como uma classe de solubilidade do petróleo, os asfaltos são uma representação coletiva de numerosas moléculas de PAHs de semelhantes estrutura com diferenças sutis em anéis aromáticos fundidos, alquil cadeias laterais, grupos funcionais, heteroátomos, etc. O perfil sigma de uma única molécula de asfalto representativa não deve refletir a natureza coletiva dessa classe (ISLAM et al., 2017). Como as interações aromático-aromáticas são geralmente encontradas em misturas altamente complexas, é muito difícil isolá-los das muitas outras interações presentes. Assim, é útil examinar sistemas mais simples para então evoluir para estes sistemas mais complexos.

2.5.4 Modelo COSMO-SAC-Phi

Modelos baseados em COSMO são uma ótima alternativa para prever o comportamento de misturas quando os dados experimentais são limitados. Ao contrário de outros modelos preditivos, os baseados em COSMO geralmente não dependem de parâmetros de interação binários, e os dados experimentais são usados apenas para estimar alguns parâmetros universais.

A suposição básica dos modelos baseados em COSMO é que as moléculas existem em uma cavidade de volume fixo e cercadas por outras moléculas, sem levar em consideração os espaços vazios entre elas, como representado esquematicamente na Figura 2.13.

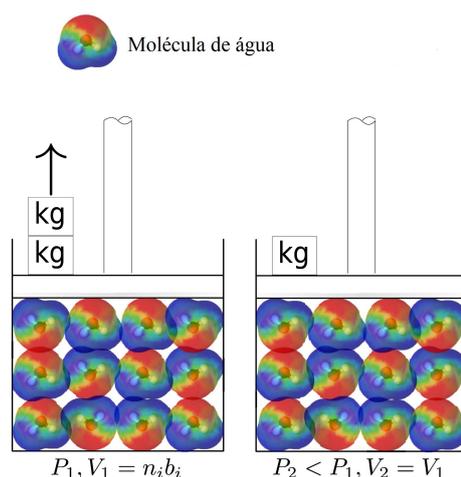


Figura 2.13: Representação do Modelo COSMO-SAC com volume constante independente da pressão e sem espaços vazios. Adaptado de (SOARES et al., 2019).

No entanto, esses modelos não levam em conta os efeitos de pressão, descrevendo apenas líquidos incompressíveis. Assim, visando contornar esse problema Soares et al. (2019) propôs uma equação de estado nova denominada COSMO-SAC-Phi (ou CSP) como uma extensão direta do modelo COSMO-SAC. Esta nova abordagem é baseada na teoria de espaços vazios no fluido e adiciona efeitos de forças de dispersão e volume livre, representados por orifícios (ZINI et al., 2021).

Esta nova abordagem combina um modelo semelhante ao COSMO-SAC com

ideias da teoria dos fluidos em rede e adiciona efeitos de forças de dispersão e volume livre, representados por orifícios. O primeiro ponto fundamental é que mesmo puro, o sistema é considerado uma pseudo-mistura, como mostrado na Figura 2.14, ou seja, a composição é representada pela soma de uma composição real da mistura com a quantidade de espaços. Assim, o volume total do sistema é dado por:

$$V = \sum_i n_i b_i + n_h b_h \quad (2.50)$$

onde b_i é o volume da cavidade molar da espécie i e b_h é o volume da cavidade molecular de um orifício.

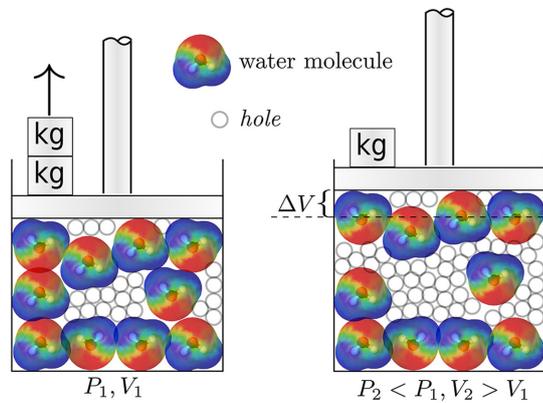


Figura 2.14: Esquema do modelo COSMO-SAC-PHI onde o volume é descrito pela inclusão de espaços vazios. Adaptado de (SOARES et al., 2019)

Nesse sentido, como uma primeira tentativa de descrever a pressão efeitos, os orifícios não têm uma forma específica, mas devem ocupar todo o volume livre disponível. Conforme representado na Figura 2.14, os efeitos de pressão-volume são relacionados pela inclusão ou remoção de orifícios. Para um determinado volume total e vetor de quantidade molar, a Equação 2.51 pode ser usado para calcular os espaços vazios:

$$n_h = \frac{1}{b_h} \left(V - \sum_i n_i b_i \right) \quad (2.51)$$

A pressão é dada pela soma de duas contribuições:

$$P = P_R + P_A \quad (2.52)$$

onde P_R é a pressão do fluido de referência e P_A é a pressão devido as forças atrativas. As forças repulsivas são descritas por um modelo de esferas rígidas:

$$P_R = \frac{NRT}{V - \sum_i n_i b_i} \quad (2.53)$$

onde $N = \sum_i n_i$; R é a constante Universal dos gases; T é a temperatura e b_i é o volume da esfera maciça da espécie i . Para o cálculo de P_A a seguinte relação é usada:

$$P_A = - \left(\frac{\partial A_A^r}{\partial V} \right)_{T,n} \quad (2.54)$$

A_A^r é a energia residual de Helmholtz da contribuição atrativa, μ_h^r representa o potencial químico dos espaços na pseudo mistura. Logo, podemos encontrar a derivada de Helmholtz necessária por:

$$\left(\frac{\partial A_A^r}{\partial V} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial \tilde{A}^r}{\partial n_h} \right)_{T,n} \left(\frac{\partial n_h}{\partial V} \right)_{T,n} \quad (2.55)$$

onde \tilde{A}^r é a energia de Helmholtz residual da contribuição atrativa e o último termo é obtido derivando a equação 2.51:

$$\left(\frac{\partial n_h}{\partial V} \right)_{T,n} = \frac{1}{b_h} \quad (2.56)$$

Finalmente, define-se o potencial químico residual dos buracos da pseudomistura como:

$$\tilde{\mu}_h^r \equiv \left(\frac{\partial \tilde{A}^r}{\partial n_h} \right)_{T, n_j \neq h} = \left(\frac{\partial \tilde{A}^r}{\partial n_h} \right)_{T,n} \quad (2.57)$$

Assim a parcela atrativa da pressão pode ser reescrita por meio da combinação como:

$$P_A = - \left(\frac{\partial A_A^r}{\partial V} \right)_{T,n} = - \frac{\mu_h^r}{b_h} \quad (2.58)$$

Os potenciais químicos são funções do coeficiente de atividade de um segmento (Γ_m) assim, considerando o modelo COSMO-SAC, a superfície da molécula é discretizada em vários segmentos, e o coeficiente de atividade de um segmento $\ln \Gamma_m$ é dado pela Equação 2.42.

Para calcular a contribuição residual, e então respeitar o ideal limite de gás, a referência de fluido do segmento neutro deve ser substituída por a referência usual de um gás ideal. Isso pode ser realizado pelo seguinte subtração:

$$\ln \Gamma_m^r = \ln \Gamma_m - \ln \Gamma_m^{GI} \quad (2.59)$$

Onde $\ln \Gamma_m^r$ torna-se o potencial químico residual do segmento m .

O potencial químico do segmento em um gás ideal $\ln \Gamma_m^{GI}$ pode ser calculado com a Eq. (9) avaliado no limite de volume molar infinito, na mesma temperatura. Isso pode ser feito fazendo a vetor de quantidade molar de pseudo-mistura como:

$$\tilde{n}^{IG} = [n = 0, n_h = 1] = [0, 0, \dots, 1] \quad (2.60)$$

Por fim, com o potencial químico residual de cada segmento, é calculado o potencial químico residual de um determinado composto ou dos vazios, somando seus segmentos:

$$\tilde{\mu}_i^r = RT \sum_{m \in i} \nu_m^i \ln \Gamma_m^r \quad (2.61)$$

Coefficientes de Fugacidade

Os coeficientes de fugacidade são fornecidos pela seguinte expressão (BALADÃO et al., 2019):

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial A^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \ln Z \quad (2.62)$$

onde $Z = PV/NRT$, é o fator de compressibilidade. Considerando que as interações são resultantes de forças atrativas e repulsivas, a energia de Helmholtz é:

$$\left(\frac{\partial A^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial \tilde{A}^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j,n_i} + \left(\frac{\partial \tilde{A}^r}{\partial n_h} \right)_{T,V,n} \left(\frac{\partial n_h}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \quad (2.63)$$

em que o último termo é obtido derivando a Equação 2.51 com b_h constante:

$$\left(\frac{\partial n_h}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = -\frac{b_i}{b_h} \quad (2.64)$$

Combinando as Equações 2.51 e 2.64 com o potencial químico da 2.57 obtém-se a seguinte expressão:

$$\left(\frac{\partial A^r}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \tilde{\mu}_i^r - \tilde{\mu}_h^r \frac{b_i}{b_h} \quad (2.65)$$

Essa Equação pode ser aplicada para obtenção dos coeficientes de fugacidade de substâncias puras e coeficientes de substâncias em misturas. Caso b_h não for o mesmo para cada composto na mistura, uma regra de mistura é utilizada:

$$b_h = \sum \frac{n_i}{N} b_{h,i} \quad (2.66)$$

onde $N = \sum_i n_j$ e b_{hi} é o orifício de volume para a espécie i . Finalmente, a expressão para a derivada parcial de Helmholtz da Equação 2.62 é dada por:

$$\left(\frac{\partial A^r}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \tilde{\mu}_i^r - \tilde{\mu}_h^r \left(\frac{b_i}{b_h} + \frac{n_h}{N} (b_{hi}/b_h - 1)\right) \quad (2.67)$$

De acordo com os estudos de Baladão et al. (2019) os volumes da cavidade COSMO podem ser considerados como uma alternativa totalmente preditiva para b_i , podendo alternativamente serem otimizados com dados experimentais de compostos puros. Os volumes da cavidade COSMO são calculados conforme descrito por Ferrarini et al. (2018) e utilizados como estimativas iniciais. Os buracos vazios são assumidos como uma constante universal, correspondente à área da esfera de 1Å de raio (12,57Å²), de forma que uma área de superfície de furo muito menor seria inconsistente com a superfície de contato subjacente. A cavidade do furo volume b_h é otimizado individualmente para cada substância.

Energias de interação entre os segmentos

Além de considerar efeitos de pressão pela adição de orifícios, o modelo CSP também fortalece a teoria COSMO-SAC por incluir efeitos de dispersão, uma vez que Lin e Sandler (2002) negligenciaram essas forças na versão original. A formulação original compreende um termo que se refere às contribuições das interações eletrostáticas e outro que leva em consideração as interações das ligações de hidrogênio, enquanto a equação usada no COSMO-SAC-Phi é a seguinte:

$$\Delta W_{m,n} = \frac{\alpha'(\sigma_m + \sigma_n)^2}{2} + \frac{E_{m,n}^{HB}}{2} + \frac{E_{m,n}^{Disp}}{2} \quad (2.68)$$

onde σ_m é a densidade de cargas superficial aparente do segmento m , α' é constante $E_{m,n}^{HB}$ representa a energia de formação da ligação de hidrogênio e $E_{m,n}^{Disp}$ a contribuição da dispersão, representado por:

$$E_{m,n}^{Disp} = -\sqrt{\delta_m \delta_n} \quad (2.69)$$

onde δ_m é a dispersão do segmento, uma função da temperatura.

Originalmente, o parâmetro δ_m foi inspirado nos diâmetros de segmento dependentes da temperatura dos modelos tipo SAFT:

$$\delta_m = \delta_m^0 \left(1 - \exp\left(\frac{-\delta_m^T}{T}\right) \right) \quad (2.70)$$

onde δ_m^0 e δ_m^T são assumidos como sendo por parâmetros compostos ($\delta_m = \delta_i$) ajustados com dados experimentais de compostos puros. Para os espaços vazios as densidades de carga superficial são assumidas como zero, bem como o parâmetro δ_m^0 . Como consequência, nenhum efeito de dispersão ocorre, e δ_m^T torna-se irrelevante

Capítulo 3

Metodologia

A qualidade da predição dos modelos COSMO para o cálculo do coeficiente de atividade de PAHs foi obtida através do cálculo de curvas de equilíbrio em comparação com dados experimentais. A metodologia por trás de cada cálculo de curva de equilíbrio será abordada nas próximas subseções. Os cálculos para a obtenção de curvas de equilíbrio de fase foram implementados em uma rotina computacional em JAVA e os coeficientes de atividade foram obtidos com o pacote JCOSMO, desenvolvido por Gerber e Soares (2010).

A precisão na predição do equilíbrio sólido-líquido é fortemente influenciada pelo tamanho molecular e a distribuição de cargas sob diferentes ambientes de solvatação. Assim, a amostragem das estruturas moleculares, é considerada como informação crucial, para a compreensão dos modelos baseados em COSMO. Neste estudo, a abordagem de predição compara os modelos COSMO com o modelo do UNIFAC (Do) e a aproximação de uma solução ideal a fim de comparar e avaliar o desempenho na predição da solubilidade dos compostos estudados.

Um total de 215 dados de ESL foram analisados. Os dados experimentais foram retirados do *website* IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) e estão disponíveis nos volumes 58 e 59 (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Binary Non-aqueous Systems*) (JR., 1995a; JR., 1995b).. Os escolhidos para serem demonstrados nesse trabalho foram propositalmente selecionados de acordo com as estruturas moleculares e polaridades, para ilustrar a conformidade com o perfil- σ . Em geral, as moléculas investigadas tem uma distribuição mais ampla e variada em sua cadeia molecular, categorizadas desde moléculas mais simples até moléculas grandes, com ou sem efeitos

de ressonância ou ligações de hidrogênio, escolhidas para analisar esses efeitos na distribuição espacial correspondente e os impactos sobre as previsões de solubilidade.

3.1 Predição do coeficiente de atividade e parametrização do modelo COSMO-SAC

O modelo COSMO-SAC não precisa de parâmetros específicos de interação entre as moléculas em mistura. Entretanto, ainda é necessário estimar alguns parâmetros universais, válidos para qualquer solução.

A maioria desses parâmetros são utilizados no cálculo da energia de interação entre dois segmentos de carga, como já apresentado na Equação 2.37 do Capítulo 2, sendo $\alpha' = f_{pol}0,3a_{eff}^{3/2}/\epsilon_0$ o desajuste de carga. O parâmetro f_{pol} corresponde ao fator de polarização, estimado previamente em 0,909. O termo a_{eff} corresponde à área efetiva dos segmentos, calculada como sendo uma esfera com um raio efetivo r_{eff} , estimado em 1,157 Å.

$E_{m,n}^{HB}$ é o termo relacionado com a formação de ligações de hidrogênio:

$$E_{m,n}^{HB} = c_{HB}max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{HB}]min[0, \sigma_{don} + \sigma_{HB}] \quad (3.1)$$

onde σ_{acc} e σ_{don} são o maior e menor valores de σ_m e σ_n ; σ_{HB} é o valor de corte da ligação de hidrogênio; e c_{HB} é a constante de ligação de hidrogênio.

Neste trabalho foi utilizada a parametrização GMHB1808, disponível gratuitamente em <<https://github.com/lvpp/sigma>> (SOARES et al., 2017). Esta estimativa foi feita considerando que a constante de ligação de hidrogênio pode assumir diferentes valores, dependendo de quem são os doadores e aceptores de elétrons, conforme mostra a Tabela 3.1. Por fim, o valor de corte da ligação de hidrogênio, σ_{HB} , foi estimado em 0,0077 e/Å². Tais parâmetros foram obtidos utilizando dados de coeficiente de atividade em diluição infinita, e não incluem nenhuma das misturas estudadas no presente trabalho.

Tabela 3.1: Constante de ligação de hidrogênio para diferentes doadores e aceptores de elétrons.

| Molécula | Fórmula | Aceptor H | Valor (kcal mol ⁻¹ Å ⁴ e ⁻²) |
|----------|----------|--------------------------------------|--|
| HB | água | água | 15020,48 |
| cHB2 | água | ligado ao H | 14171,02 |
| cHB3 | água | não-ligado ao H (ex. acetona) | 9327,21 |
| cHB7 | água | ligado a mais de 2 átomos (ex. éter) | 4642,64 |
| cHB4 | não-água | água | 14171,02 |
| cHB5 | não-água | ligado ao H | 14171,02 |
| cHB6 | não-água | não-ligado ao H (ex. acetona) | 6866,67 |
| cHB8 | não-água | ligado a mais de 2 átomos (ex. éter) | 14171,02 |

O método para o cálculo COSMO para obtenção da superfície de cargas induzidas foi realizado conforme proposto por Ferrarini et al. (2018) e está disponível no mesmo repositório *github*.

3.2 Predição de propriedades

3.2.1 Equilíbrio sólido-líquido (ESL)

O primeiro passo para a obtenção dos coeficientes de atividade com os modelos COSMO é encontrar uma estrutura otimizada de menor energia possível das moléculas presentes na mistura. Em sistemas envolvendo sólidos, tem-se um componente parcialmente dissolvido em uma fase líquida e ambas as fases estão em equilíbrio. Assume-se que o sólido é composto pelo soluto puro que precipita, uma vez que a fase líquida está saturada. Finalmente, a solubilidade do sólido no líquido corresponde à fração molar do soluto nesta fase saturada.

Entender como se comportam esses compostos em solução é de grande interesse para a indústria do petróleo, como visto no Capítulo 2 a precipitação de PAHs como asfaltenos tem causado inúmeros problemas durante a extração levando ao entupimento das tubulações. O cálculo da solubilidade de um sólido em um líquido é função da temperatura, pressão e da igualdade da fugacidade dos componentes do sistema em

cada fase. Porém, a solubilidade não depende somente da solubilidade de um soluto, mas também da fugacidade do estado padrão a que esse coeficiente de atividade se refere e sobre a fugacidade do sólido puro. Neste estudo, podemos considerar que o critério de equilíbrio se aplica apenas para o soluto e que a fase sólida seja composta do soluto puro. Assumindo $\Delta c_p=0$, usa-se a expressão Equação 2.6 simplificada:

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) - \ln \gamma_i \quad (3.2)$$

Assim, o cálculo da solubilidade de PAHs para uma dada temperatura necessita de um processo iterativo, uma vez que para a determinação da solubilidade x_i é necessário o valor de γ_i , que por sua vez depende de x_i e T . Para avaliar a capacidade do modelo COSMO-SAC em prever a solubilidade de PAHs diversos solventes, os parâmetros ΔH_f e T_f de cada molécula devem ser conhecidos. Esses valores normalmente são obtidos pelo método da Calorimetria e estão sumarizados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Propriedades termodinâmicas dos PAHs utilizados no cálculo de solubilidade.

| Composto | Fórmula | ΔH_f (kJ.mol ⁻¹) | T_f (K) |
|--------------|---------------------------------|--------------------------------------|-----------|
| Anthracene | C ₁₄ H ₁₀ | 29,372 | 488,93 |
| Chrysene | C ₁₈ H ₁₂ | 23,6 | 527 |
| Fluorene | C ₁₃ H ₁₀ | 19,1 | 387,7 |
| Triphenylene | C ₁₈ H ₁₂ | 24,190 | 471,06 |
| Naphthalene | C ₁₀ H ₈ | 18,811 | 353,4 |
| Pyrene | C ₁₆ H ₁₀ | 16,7 | 422,4 |

Essas propriedades termodinâmicas (ΔH_f) e (T_f) referem-se as substâncias puras, sendo obtidas da literatura e disponíveis em <<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>. De posse dessas propriedades para um dado PAH, obtém-se a sua solubilidade x_i em um solvente puro, em determinada temperatura.

3.3 COSMO-SAC-Phi

Além de considerar os efeitos de pressão pela adição de orifícios, o modelo CSP também fortalece a teoria COSMO-SAC ao incluir efeitos de dispersão, já que (LIN; SANDLER, 2002) negligenciou essas forças na versão original. A formulação original compreende um termo que se refere às contribuições das interações eletrostáticas e outro que leva em conta as interações das ligações de hidrogênio, enquanto a equação utilizada no COSMO-SAC-Phi é a seguinte:

$$\Delta W_{m,n} = \frac{\alpha'(\sigma_m + \sigma_n)^2}{2} + \frac{E_{mn}^{HB}}{2} + \frac{E_m^{Disp}}{2} \quad (3.3)$$

onde σ_m é a densidade aparente de carga superficial do segmento m , α' é constante, E_{mn}^{HB} representa a energia de formação da ligação de hidrogênio e E_{mn}^{Disp} a contribuição de dispersão, proposta em Equação 2.69. Sendo δ_m a dispersão do segmento, uma função da temperatura. Originalmente, o parâmetro δ_m foi inspirado nos diâmetros dos segmentos dependentes da temperatura dos modelos do tipo SAFT (Equação 2.70), sendo δ_m^0 e δ_m^T parâmetros compostos, dados em kcal mol⁻¹ e K, respectivamente, e ajustados com dados experimentais de compostos puros, de acordo com a metodologia de (SOARES et al., 2019).

A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros otimizados para os PHAs estudados, para algumas substâncias, o valor de b_h foi fixado constante em 16 Å³, conforme afirma Soares et al. (2019), como um valor médio que deve representar moléculas maiores. Esse procedimento foi adotado nos casos em que informações experimentais puras são limitadas como: criseno, fluoreno, trifenileno e pireno. Para moléculas menores e mais compactadas, valores menores de b_h foram obtidos, enquanto maiores volumes de orifícios são observados para moléculas maiores.

Tabela 3.3: Parâmetros estimados com o modelo COSMO-SAC-Phi para os PAHs selecionados nesse estudo.

| Composto | b_i | δ_m^0 | δ_m^T | $b_{h,i}$ |
|-------------------|----------------|--------------|-------------------|----------------|
| | Å ³ | kcal/mol | 10 ² K | Å ³ |
| Antraceno | 291,521 | 0,990 | 7,847 | 14 |
| Benzeno | 128,386 | 0,904 | 5,014 | 15,757 |
| P-xileno | 186,040 | 0,938 | 4,258 | 18,388 |
| Piridina | 110,018 | 0,987 | 4,825 | 17,627 |
| Criseno | 360,4344 | 1,155 | 5,9195 | 16 |
| Fluoreno | 271,8712 | 1,048 | 5,9195 | 16 |
| Trifenileno | 361,5224 | 1,198 | 5,9195 | 16 |
| Nitrobenzeno | 155,609 | 1,008 | 5,444 | 19,453 |
| Isopropanol | 117,010 | 1,873 | 1,197 | 10,327 |
| Metil Etil Cetona | 129,129 | 0,870 | 4,132 | 15,1 |
| Naftaleno | 192,901 | 1,060 | 5,074 | 19,575 |
| Clorobenzeno | 148,881 | 0,948 | 5,069 | 17,544 |
| Tolueno | 156,398 | 0,922 | 4,531 | 17,219 |
| Cicloexano | 155,673 | 0,939 | 4,429 | 17,614 |
| Etanol | 82,101 | 1,735 | 1,460 | 10,8 |
| 1-Octanol | 246,481 | 1,694 | 1,429 | 18,209 |
| Metanol | 57,406 | 1,121 | 3,144 | 8,647 |
| N-heptano | 210,929 | 0,872 | 3,149 | 19,247 |
| Benzeno | 128,385 | 0,904 | 5,014 | 15,757 |
| Pireno | 319,955 | 1,228 | 5,9195 | 16 |

Em relação aos volumes estimados das cavidades b_i , a Tabela 3.3 apresenta valores fisicamente consistentes. Novamente, quando não haviam informações experimentais suficiente disponíveis, a estimativa de b_i não era possível e a correlação linear entre b_i e os volumes computados pelo COSMO, mostrados em (SOARES et al., 2019) foram usadas, conforme a correlação apresentada na Figura 3.1:

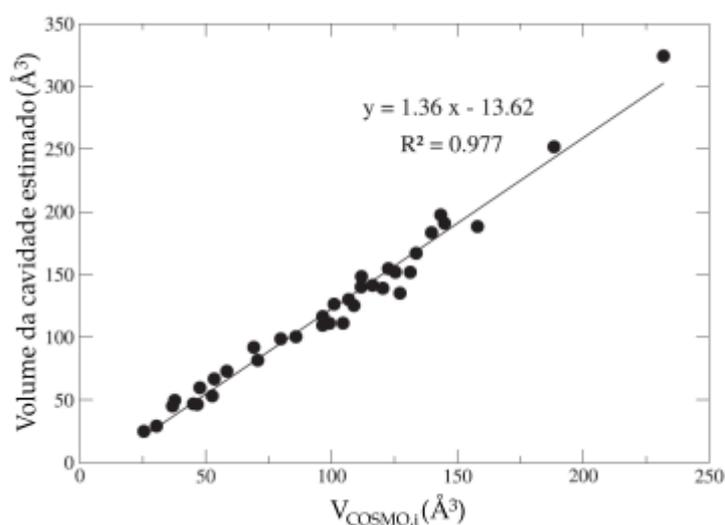


Figura 3.1: Volume da cavidade estimado como uma função do volume da cavidade calculado a partir do COSMO. Fonte: (SOARES et al., 2019)

Assim os parâmetros CSP , b_i , b_h , δ_m^0 e δ_m^T devem ser estimados para cada substância com base nas pressões de saturação de compostos puros e volume molar de líquido saturado conforme indicado em (SOARES et al., 2019). Para substâncias com poucas informações experimentais, é essencial tomar cuidado nessa etapa. Deste modo, se não houver dados suficientes para ajustar os 4 parâmetros do modelo, valores universais podem ser usados para os parâmetros b_h e δ^T . Neste estudo, dados experimentais puros foram retirados do banco de dados NIST Chemistry WebBook (<<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>) e do software NIST Thermo Data Engine (FRENKEL et al., 2005).

3.4 Representação com o modelo UNIFAC (Do)

Como foi apresentado no Capítulo 2, o UNIFAC (Do) é um modelo baseado no método de contribuição de grupos, onde as interações moleculares em solução são representadas como interações entre grupos funcionais que constituem as moléculas. Dessa forma, para prever a solubilidade, um sistema é dividido em um conjunto de grupos funcionais predefinidos.

Para utilizar os modelos de contribuição por grupos é necessário fragmentar

as moléculas de acordo com seus grupos funcionais. Por exemplo, em uma mistura binária envolvendo antraceno e isopropanol, os dois componentes teriam suas estruturas segmentadas da seguinte forma: o antraceno tem 10 grupos ACH que pertencem ao subgrupo 9 e 4 grupos AC que pertencem ao subgrupo 10. Assim como o isopropanol tem 2 CH₃ do subgrupo 1, 1 CH do subgrupo 3 e 1 OH(s) do subgrupo 81. Para uma melhor identificação dos grupos funcionais, as moléculas foram segmentadas conforme esquema de cores presente na Figura 3.2 e estão ilustradas na Figura 3.3.

| | |
|----------------------------------|---|
| ACH | ■ |
| AC | ■ |
| CH ₃ CN | ■ |
| CH ₃ | ■ |
| CH ₂ | ■ |
| CH | ■ |
| OH | ■ |
| CH ₃ CO | ■ |
| ACCH ₃ | ■ |
| CH ₃ OH | ■ |
| ACNO ₂ | ■ |
| cy-CH ₂ | ■ |
| ACCI | ■ |
| ACNO ₂ | ■ |
| ACCH ₂ | ■ |
| AC ₂ H ₂ N | ■ |

Figura 3.2: Esquema de cores dos grupos funcionais do modelo UNIFAC (Do) presentes nos compostos estudados.

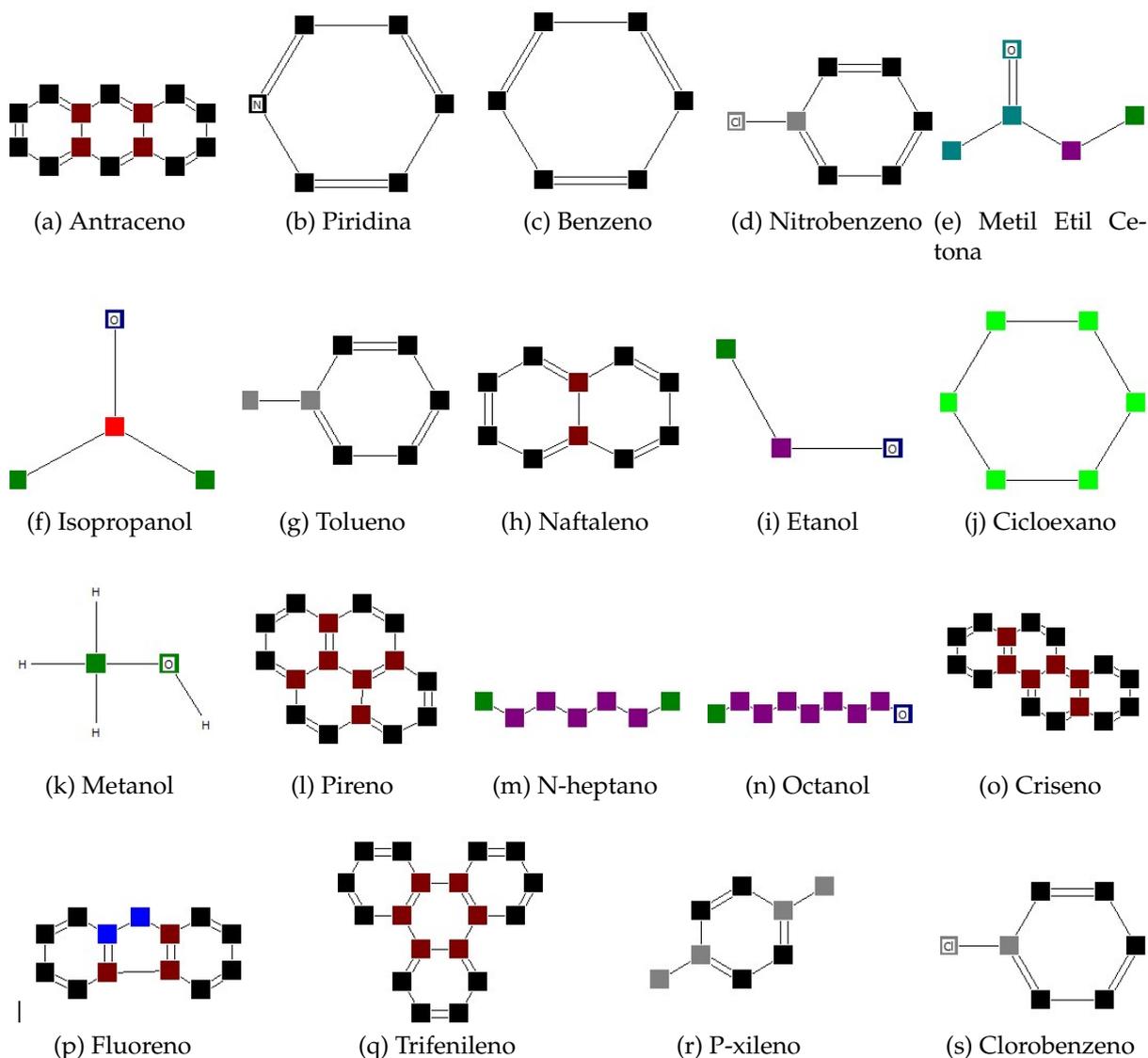


Figura 3.3: Distribuição de grupos funcionais nas moléculas estudadas, segundo o modelo UNIFAC (Do).

A vantagem desta divisão é que o número destes grupos funcionais é relativamente pequeno, comparado com o número de componentes distintos. Assim, a interação entre os vários componentes é representada pela contribuição resultante da interação entre os grupos funcionais que compõem a molécula de cada um dos componentes.

Mesmo com a simplicidade da contribuição de grupos, temos uma teoria poderosa permitindo que se possa representar com a mesma parametrização moléculas

com comportamento completamente diferente. Sendo assim, uma mistura de diferentes moléculas é considerada como uma mistura desses pequenos grupos funcionais e a interação se dá entre esses grupos. Assim, de acordo com a Figura 3.2 as moléculas ficam fragmentadas conforme Tabela 3.4:

Tabela 3.4: Grupo funcionais do modelo UNIFAC (Do) para os compostos puros estudados.

| Função | Molécula | Fórmula | CAS | G ₁ | G ₂ | G ₃ |
|----------------|-------------------|---|----------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Cetona | Metil Etil Cetona | C ₄ H ₈ O | 78-93-3 | CH ₂ | CH ₃ | 2x CH ₃ CO |
| Nitrocomposto | Nitrobenzeno | C ₆ H ₅ NO ₂ | 98-95-3 | CH ₃ | COOH | - |
| Álcool | Metanol | CH ₄ O | 67-56-1 | CH ₃ OH | - | - |
| | Etanol | C ₂ H ₆ O | 64-17-5 | CH ₃ | CH ₂ | OH |
| | Isopropanol | C ₃ H ₈ O | 67-63-0 | 2 x CH ₃ | CH | OH |
| Hidrocarboneto | Antraceno | C ₁₄ H ₁₀ | 120-12-7 | 10x ACH | 4x AC | - |
| | Benzeno | C ₆ H ₆ | 71-43-2 | 5x ACH | - | - |
| | Tolueno | C ₇ H ₈ | 108-88-3 | ACH | 2x ACCH ₃ | - |
| | Naftaleno | C ₁₀ H ₈ | 91-20-3 | 4x ACH | 2x AC | - |
| | Cicloexano | C ₆ H ₁₂ | 110-82-7 | 6x cy-CH ₂ | - | - |
| | Pireno | C ₁₆ H ₁₀ | 129-0-0 | 6x ACH | - | - |
| | Tolueno | C ₇ H ₈ | 108-88-3 | ACH | ACCH ₃ | - |
| | n-Heptano | C ₇ H ₁₆ | 142-82-5 | CH ₃ | CH ₂ | - |
| | p-Xileno | C ₈ H ₁₀ | 106-42-3 | 4x ACH | 2x ACCH ₃ | - |
| | Trifenileno | C ₁₈ H ₁₂ | 217-59-4 | 12x ACH | 6x AC | - |
| | Criseno | C ₁₈ H ₁₂ | 218-73-7 | 12x ACH | 6x AC | - |
| | Fluoreno | C ₁₃ H ₁₀ | 86-40-7 | 8x ACH | 3x AC | ACCH ₂ |

*Dados dos grupos funcionais do modelo UNIFAC (Do): <<http://www.ddbst.com/unifacga.html>>

G: Grupo principal.

Uma vez que os parâmetros de cada grupo foram determinados, este conjunto de parâmetros pode ser utilizado para todas as substâncias que o contém, mesmo que dados específicos da substância não tenham sido utilizados na estimação dos parâmetros. Nesse modelo o coeficiente de atividade é dado pela soma de duas contribuições: uma contribuição combinatorial e uma contribuição residual. O método considera que cada molécula de uma mistura é constituída por diferentes grupos funcionais. Os parâmetros desse modelo são obtidos dos parâmetros de grupo R_k e Q_k (que estão tabelados) e somando todos os grupos da molécula, isto é, multiplicando o valor de cada

parâmetro de grupo pelo número de vezes que cada grupo aparece na molécula. O volume (r_i) e a área superficial (q_i) de Wan der Waals relativos da molécula i podem ser calculados utilizando os parâmetros de volume (R_k) e de área (Q_k) dos subgrupos k , que estão tabeladas:

$$r_i = \sum_k \nu_k^i R_k \quad (3.4)$$

e

$$q_i = \sum_k \nu_k^i Q_k \quad (3.5)$$

As interações, são descritas por parâmetros binários, e são determinados pela ajuste a dados de equilíbrio ou outras propriedades de misturas. Esses parâmetros estão disponíveis em tabelas dadas na literatura e para este estudo, esses dados foram obtidos no site <<http://www.ddbst.com/PublishedParametersUNIFACDO.html>>. A Tabela 3.5 lista também os grupos principais e os subgrupos pertencentes a cada grupo principal, dentre os utilizados no presente trabalho.

Tabela 3.5: Lista dos grupos principais, subgrupos de cada grupo principal e parâmetros de volume (R_k) e de área (Q_k) dos subgrupos k do modelo UNIFAC (Do).

| Número | Subgrupo | Número do Grupo | Grupo | R_k | Q_k |
|--------|--------------------|-----------------|---------------------------------|--------|---------|
| 1 | CH ₃ | 1 | CH ₂ | 0,6325 | 1,0608 |
| 2 | CH ₂ | 1 | CH ₂ | 0,6325 | 0,7081 |
| 3 | CH | 1 | CH ₂ | 0,6325 | 0,3554 |
| 9 | ACH | 3 | ACH | 0,3763 | 0,4321 |
| 10 | AC | 3 | ACH | 0,3763 | 0,2113 |
| 11 | ACCH ₃ | 4 | ACCH ₂ | 0,9100 | 0,9490 |
| 14 | OH(P) | 5 | OH | 1,2302 | 0,8927 |
| 16 | H ₂ O | 7 | H ₂ O | 1,7334 | 2,4561 |
| 18 | CH ₃ CO | 9 | CH ₂ CO ₃ | 1,7048 | 1,6700 |
| 40 | CH ₃ CN | 19 | CH ₂ CN ₃ | 1,5575 | 71,5193 |
| 81 | OH(S) | 5 | OH | 1,0630 | 0,8663 |

Uma vez que os parâmetros de cada grupo foram determinados, este conjunto de parâmetros pode ser utilizado para todas as substâncias que o contém, mesmo que dados específicos da substância não tenham sido utilizados na estimação dos parâme-

tros. Entretanto, ainda assim, são necessários todos os parâmetros de interação binária entre estes grupos para fazer todos os cálculos. Portanto, para efetuar os cálculos é necessário conhecer os parâmetros de interação entre os pares binários de todos os grupos funcionais contidos na mistura e os parâmetros de volume e de área superficial de van der Waals de cada grupo.

3.4.1 Avaliação da qualidade das predições

Uma comparação quantitativa entre os valores calculados pelos modelos e os dados experimentais de solubilidade foi realizada em termos do desvio médio absoluto (DMA), para cada composto, de acordo com seguinte equação:

$$\text{DMA}(\%) = \frac{100}{\text{NP}} \sum_{k=1}^{\text{NP}} |x_{exp} - x_{cal}| \quad (3.6)$$

onde NP representa o número de pontos de dados experimentais e os sobrescritos *exp* e *calc* representam frações do sólido experimentais e calculadas, respectivamente.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para a predição do equilíbrio sólido-líquido dos diferentes PAHs estudados. Serão apresentados resultados dos cálculos COSMO para a distribuição de densidades de cargas superficiais aparentes das moléculas em estudo – os perfis- σ . Posteriormente serão apresentados resultados referentes às curvas de equilíbrio sólido-líquido obtidas com os modelos COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (Do). Os resultados das predições são comparados com dados experimentais e com o modelo de solução ideal. As avaliações das predições aqui abordadas, contribuem significativamente para o entendimento do equilíbrio de fases para soluções de derivados de PAHs quando descritos com modelos preditivos, e pode ser ampliado no futuro a sistemas contendo compostos com estruturas moleculares maiores, tais como os asfaltenos.

4.1 Predição de propriedades

4.1.1 Representação dos PAHs com modelos COSMO

Conforme discutido nos capítulos anteriores, gerar estruturas químicas otimizadas das espécies que interagem é o primeiro passo para prever propriedades termodinâmicas usando os modelos baseados em COSMO. Então, a primeira etapa foi encontrar uma estrutura otimizada de menor energia das moléculas que compõem as misturas e depois calcular sua superfície de cargas induzidas com a tecnologia COSMO. Algumas das moléculas investigadas neste trabalho, já estavam disponíveis no banco

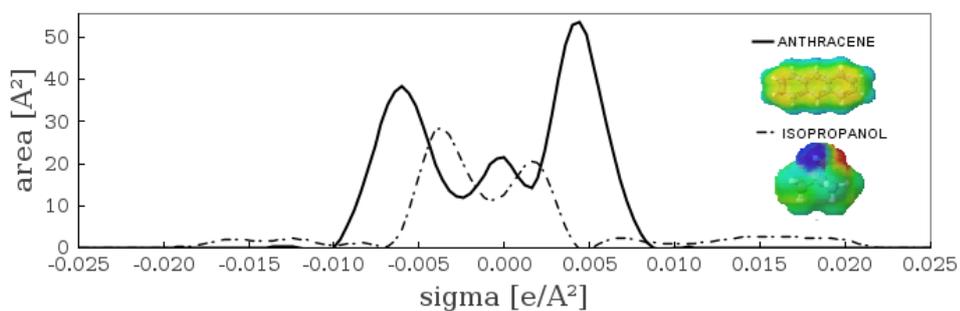
de dados LVPP-sigma (<<https://github.com/lvpp/sigma>>). Para o caso de moléculas ainda não disponíveis, as estruturas foram desenhadas com a ajuda do *software* Avogadro.

Para obter os perfis- σ para as moléculas estudadas foi utilizada a ferramenta JCOSMO (GERBER; SOARES, 2010) com base no pacote de química quântica GAMESS (WANG et al., 2009). Essas análises são referentes as superfícies virtuais COSMO e as densidades de carga, que estão diretamente relacionadas aos perfis perfis- σ de cada molécula.

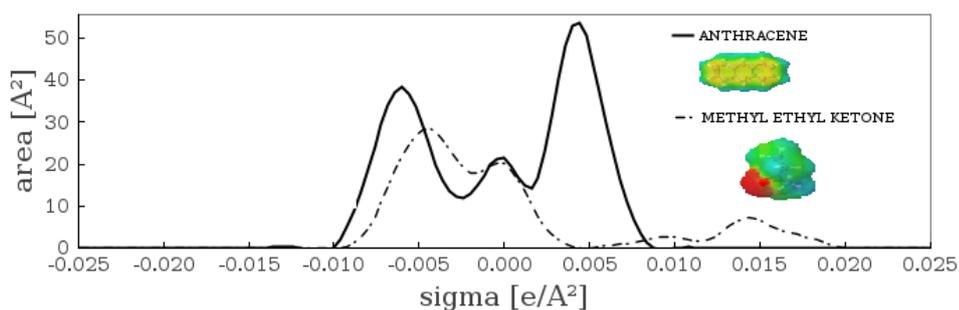
Na Figura 4.1 e demais similares apresentadas nesta seção, são ilustrados os resultados dos cálculos COSMO para a distribuição de cargas superficiais aparentes das moléculas em estudo e os perfis- σ . No eixo das abscissas são mostradas densidades de carga σ , variando entre -0,02 e +0,02 e/Å² e no eixo das ordenadas é mostrado a área da molécula que possui aquela densidade de carga.

A direita de cada perfil- σ são mostradas ilustrações de resultados dos cálculos COSMO para a distribuição tridimensional de densidades de carga superficiais aparentes das moléculas. As diferenças de coloração são representativas para cada distribuição de cargas, sendo as regiões em vermelho as cargas induzidas positivas, as regiões azuladas as cargas negativas induzidas e regiões esverdeadas as cargas neutras.

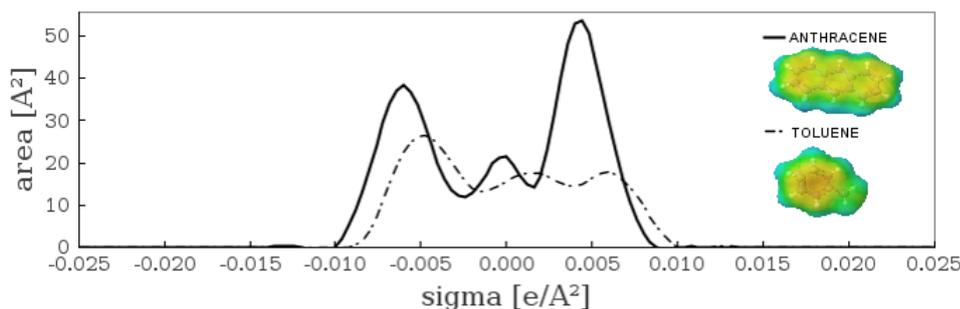
Na Figura 4.1 pode-se observar as diferentes densidades de carga, apontadas pelas diferenças de colorações entre o isopropanol, metil-etil-cetona e tolueno em comparação ao antraceno. Isopropanol e metil-etil-cetona apresentam uma área apolar (verde) e também áreas vermelhas (cargas induzidas positivas) como azuis (cargas induzidas negativas). No antraceno prevalece uma grande área apolar (esverdeada), assim como no tolueno. Essas diferenças de cargas devem-se ao fato de que o isopropanol é um álcool, e devido a presença de um grupamento hidroxila, apresenta doador e receptor de ligação de hidrogênio. Quando temos ligações de hidrogênio do tipo aceptor, observa-se que essa área superficial tende a induzir carga positivas, o contrário ocorre em ligações de hidrogênio do tipo doador, que tende a induzir cargas negativas. O mesmo ocorre com a metil etil cetona.



(a) Anthracene/Isopropanol



(b) Anthracene/Methyl Ethyl Ketone

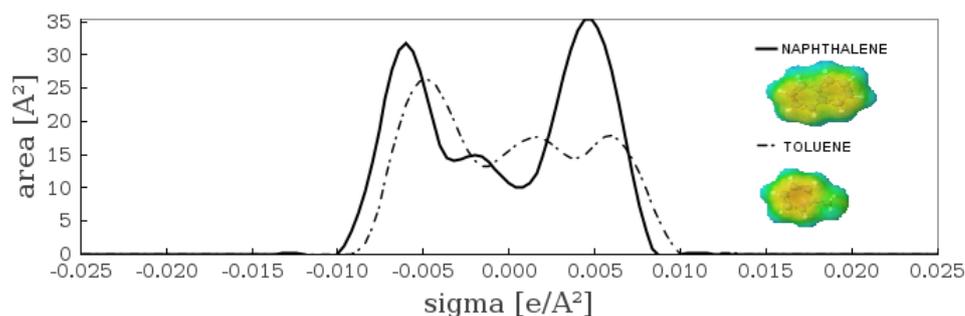


(c) Anthracene/toluene

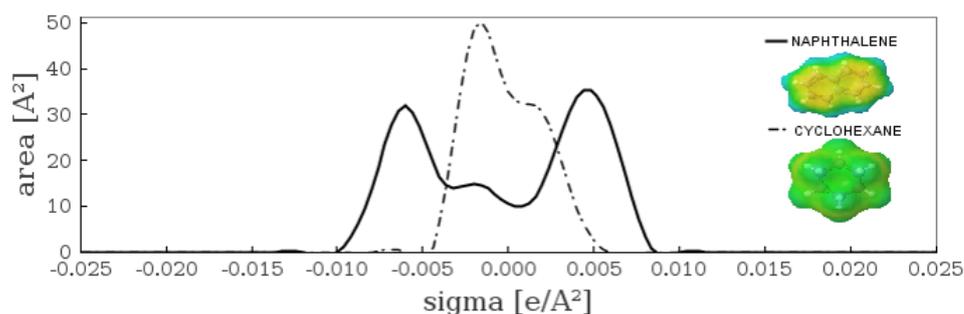
Figura 4.1: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ do antraceno em diferentes solventes.

De imediato podemos observar na Figura 4.2 as diferenças de estruturas e densidades de cargas entre naftaleno/tolueno e naftaleno/cicloexano. A primeira diferença é referente ao tamanho das moléculas, sendo que a maior diferença está na configuração molecular. O cicloexano tem uma densidade de carga apolar (verde) maior que o tolueno, esse apresenta alternância de ligações duplas e simples e deslocalização de elétrons π . Assim, de forma geral, os compostos aromáticos devido ao fenômeno de ressonância apresentam cargas induzidas positivas e negativas maiores. Por isso o naftaleno e tolueno apresentam densidades de cargas aparentes muito semelhantes. Diferente do cicloexano com densidade de carga em torno de zero, seu perfil- σ está

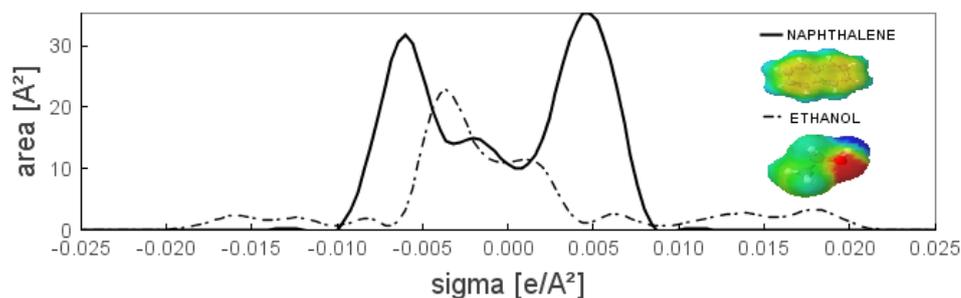
dentro dos valores de corte de ligação de hidrogênio, indicando sua incapacidade de formar ligações de hidrogênio com outras espécies devido a ausência de aceptores e receptores de hidrogênio. Já o etanol, em virtude da presença do grupamento hidroxila, apresenta cargas induzidas positivas e negativas, ou seja, ambas as extremidades contém tanto doador (região em azul) quanto receptor (região em vermelho) de ligações de hidrogênio.



(a) Naphthalene/Toluene



(b) Naphthalene/Cyclohexane

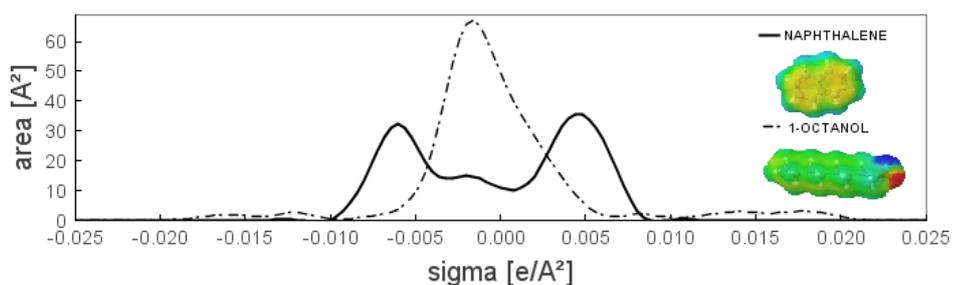


(c) Naphthalene/Ethanol

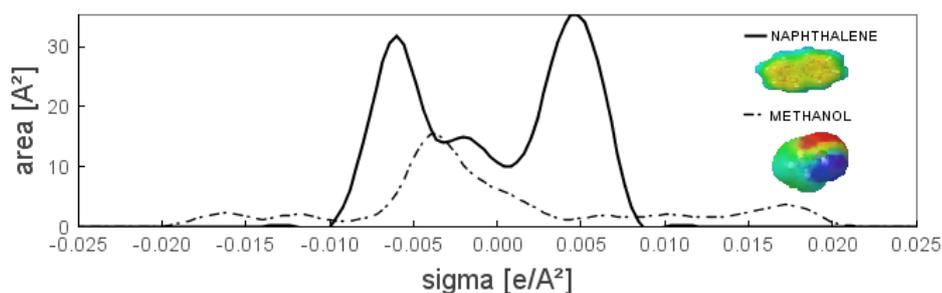
Figura 4.2: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ do naftaleno em diferentes solventes.

Na Figura 4.3 apresentam-se os perfis para o naftaleno com dois diferentes tipos de álcoois (1-octanol e metanol). Ambos apresentam ligações de hidrogênio, e devido a

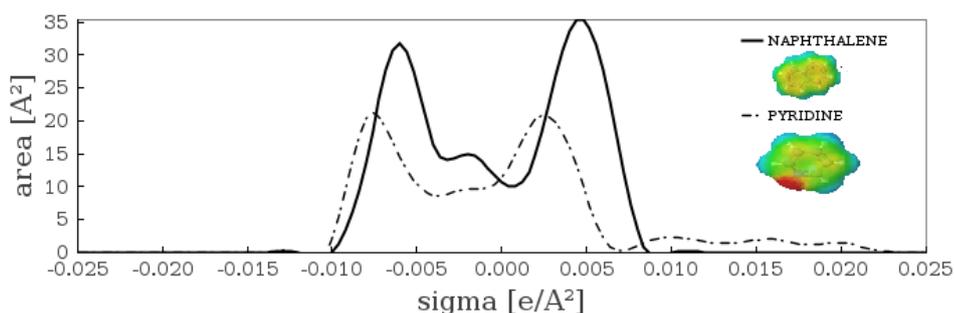
eletronegatividade do oxigênio, há uma distribuição de cargas assimétricas que suscita em uma elevada polaridade. Resultando em diferenças de cargas na molécula, onde podemos observar o hidrogênio com carga induzida negativa (azul) e o oxigênio com carga induzida positiva (vermelho). Também conforme a Figura 4.3, piridina pode ser identificada como aceptora de ligações de hidrogênio (região em vermelho e com cargas induzidas positivas), que possui, por sua vez, um par de elétrons livres.



(a) Naphthalene/1-octanol



(b) Naphthalene/Methanol

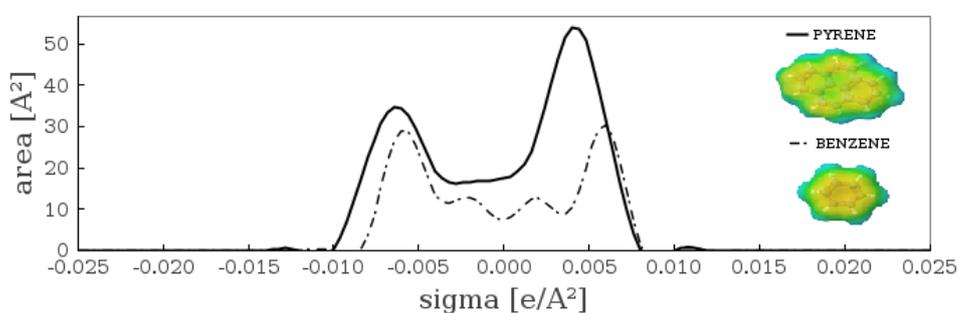


(c) Naphthalene/Pyridine

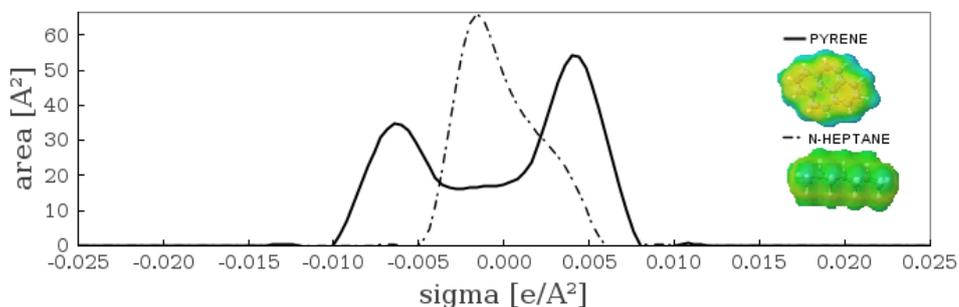
Figura 4.3: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ do naftaleno em diferentes alcoóis (a) e (b) e em piridina (c).

Na Figura 4.4 tem-se a comparação do pireno com um composto aromático e

um hidrocarboneto alifático saturado. De imediato podemos observar a semelhança entre o pireno e o aromático e a diferença com o saturado. O n-heptano tem uma longa cadeia neutra, evidenciado pela coloração esverdeada. Já na Figura 4.5 compostos com múltiplos anéis aromáticos são comparados, onde as semelhanças dos perfis- σ podem ser observadas. Para esses compostos que não contêm aceptores e doadores de hidrogênio, os perfis são muito semelhantes e distintamente diferentes dos perfis para os compostos que os contêm. As densidades de cargas são muito semelhantes, variando em proporção com o tamanho da cadeia molecular.



(a) Pyrene/Benzene



(b) Pyrene/N-heptane

Figura 4.4: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ do pireno em diversos solventes.

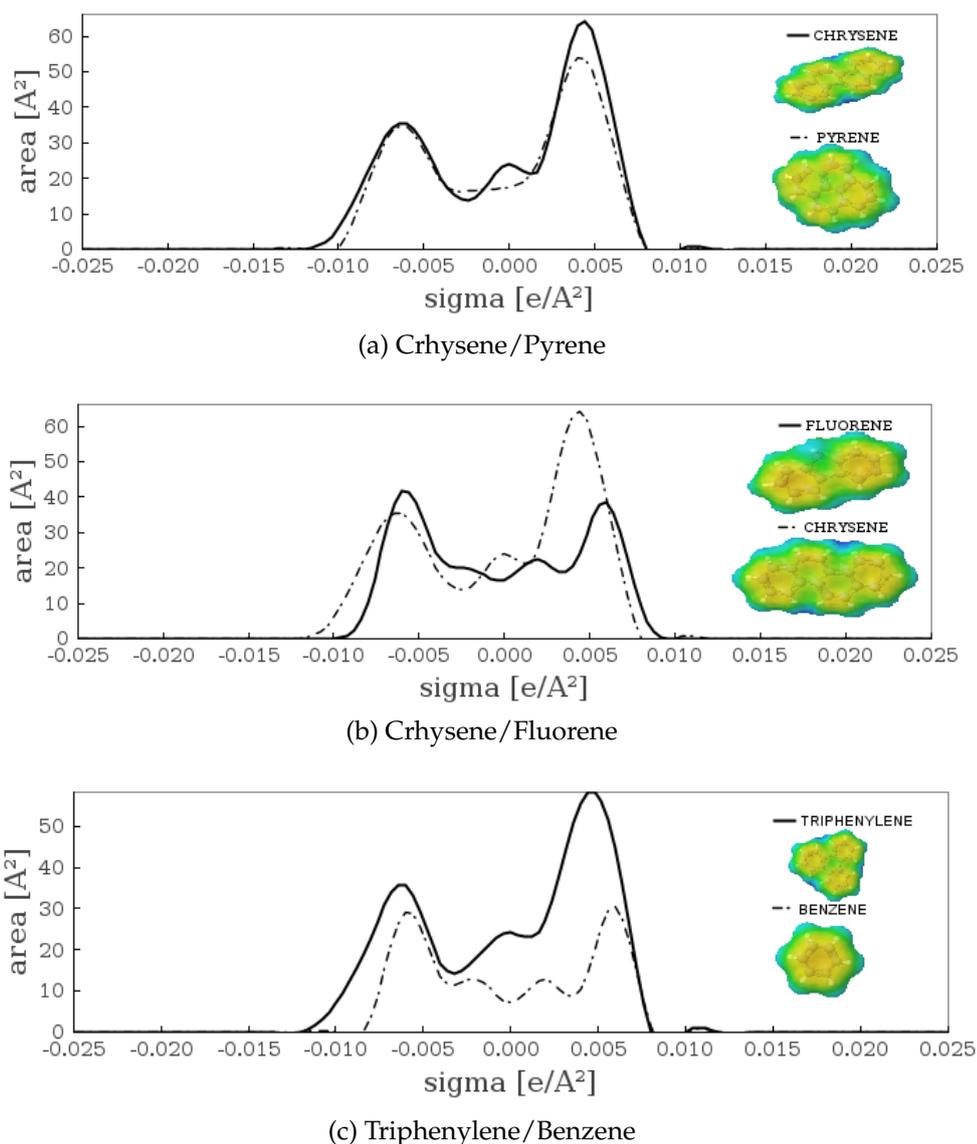


Figura 4.5: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ do criseno e trifenileno.

A partir da Figura 4.6 pode-se observar que o tolueno e fluoreno apresentam cargas muito semelhantes, com picos de valores de perfis parecidos, porém como o fluoreno é molécula maior, tem picos mais altos. De forma similar o p-xileno, porém com um aumento da região neutra, em função dos dois grupamentos metil ligados a um anel aromático. Já o clorobenzeno apresenta um pequeno deslocamento horizontal no seu perfil- σ e uma maior área na região de cargas induzidas positivas, devido a presença do cloro em sua estrutura.

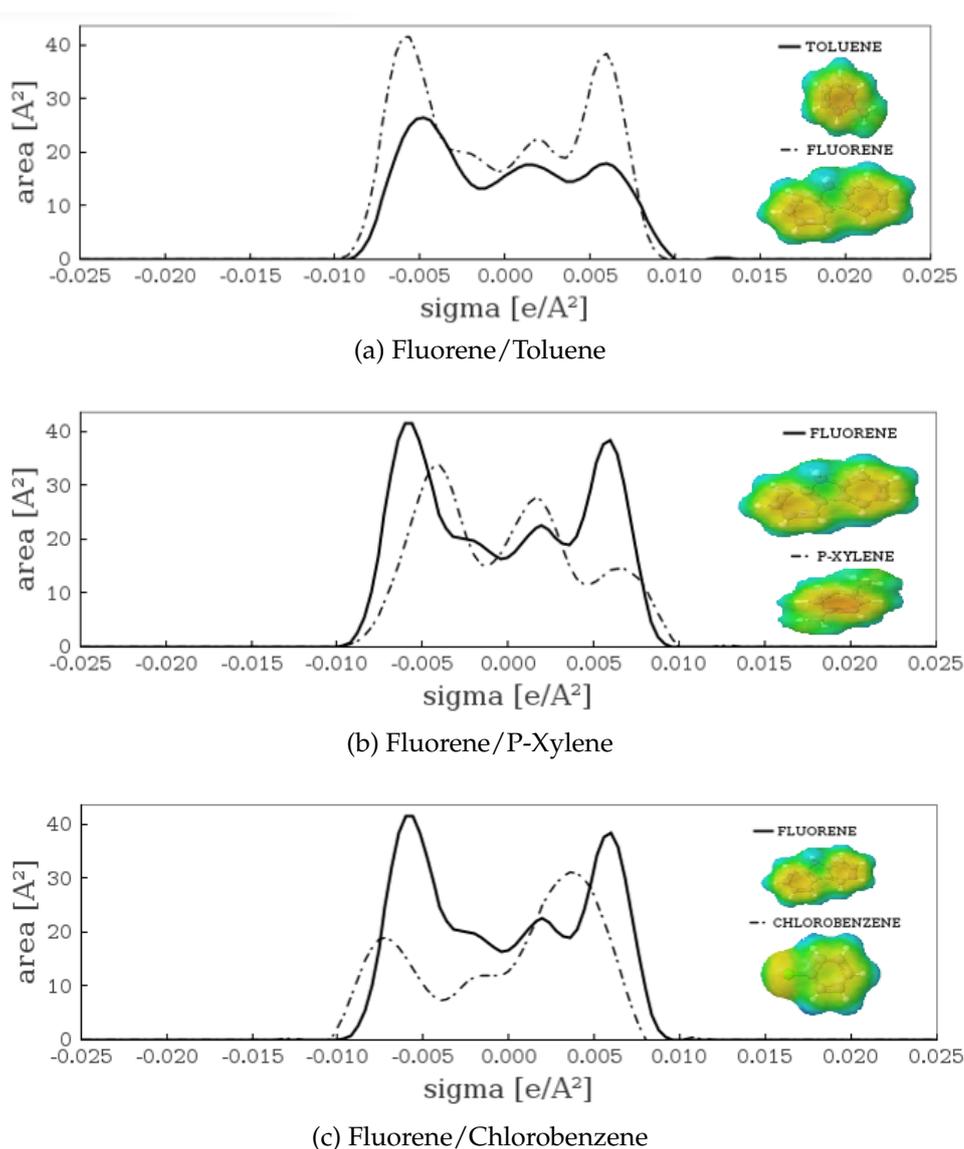
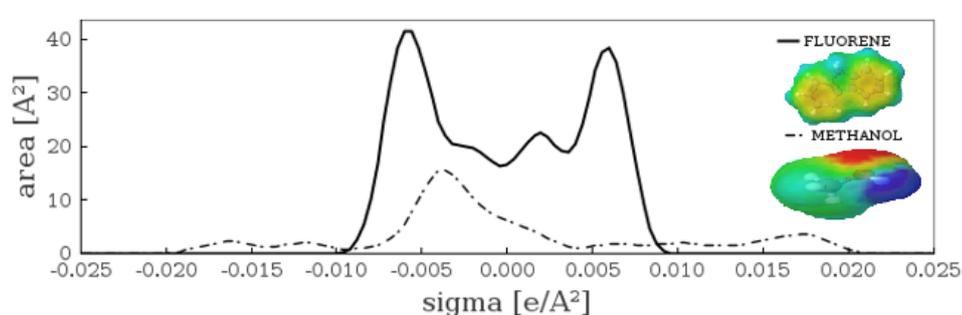


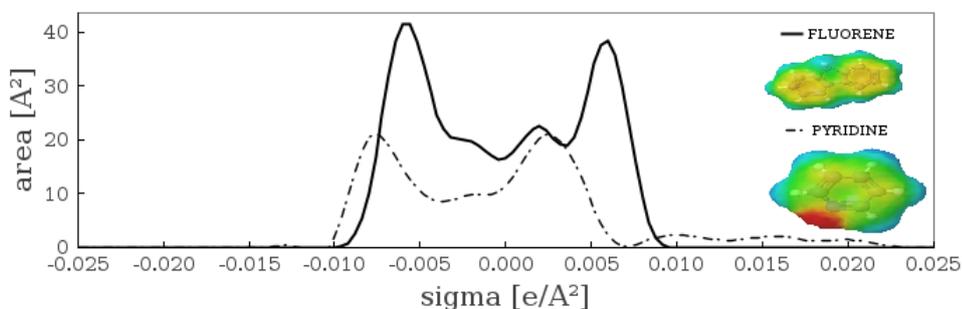
Figura 4.6: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ do fluorene em diversos solventes.

Na Figura 4.7 podemos observar as diferenças de estruturas e densidade de cargas entre os poliaromáticos e alguns compostos polares. No caso do metanol, os átomos de oxigênio (cercados de vermelho) e hidrogênio (cercados de azul) revelam a existência de doadores e aceptores de ligações de hidrogênio. Visto que o oxigênio devido a sua eletronegatividade, tem a tendência de atrair elétrons para si. A piridina é estruturalmente similar ao benzeno, com um grupo metil substituído por um átomo de nitrogênio, a mesma apresenta um sistema conjugado de seis elétrons π que são deslocalizados sobre o anel. Em contraste com o benzeno, a densidade eletrônica não é distribuída uniformemente sobre o anel, refletindo o efeito indutivo positivo (em

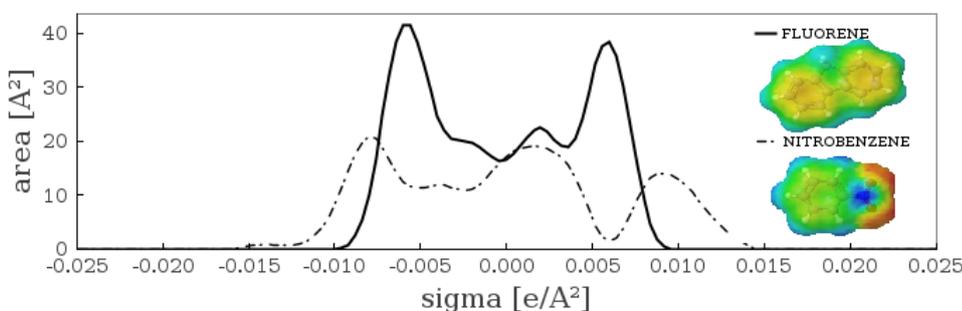
vermelho) do átomo de nitrogênio. Para o caso do nitrobenzeno, o oxigênio é o elemento mais eletronegativo, por isso ele atrai para si os elétrons do nitrogênio, que fica com carga induzida negativa (região em azul), induzindo o átomo de carbono ligado a ele a ficar polarizado negativamente e assim sucessivamente. Ou seja, o NO_2 está desativando o anel, pois está retirando elétrons dele e diminuindo sua densidade eletrônica (região em verde). Os picos no perfil- σ indicam que o mesmo pode ser aceitador ou doador de ligação de hidrogênio. Porém, dependendo da parametrização do modelo, hidrogênios ligados a átomos de carbono não são considerados como doadores de ligação de hidrogênio.



(a) Fluorene/Methanol



(b) Fluorene/Pyridine



(c) Fluorene/Nitrobenzene

Figura 4.7: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ do fluoreno em diversos solventes.

4.2 Curvas de Equilíbrio

4.2.1 Representação dos PAHs e outros compostos investigados com COSMO-SAC

As predições com os modelos COSMO foram feitas através em comparação com dados experimentais e uma solução ideal. Para a obtenção das curvas experimentais foram utilizados dados disponíveis no volume 58 e 59 (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Binary Non-aqueous Systems*) retirados do website da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (JR., 1995a; JR., 1995b). Os cálculos para a obtenção de curvas de equilíbrio de fase foram implementados em uma rotina computacional em JAVA e os coeficientes de atividade foram obtidos com o pacote JCOSMO, desenvolvido por Gerber e Soares (2010) e mantido no grupo de pesquisa LVPP.

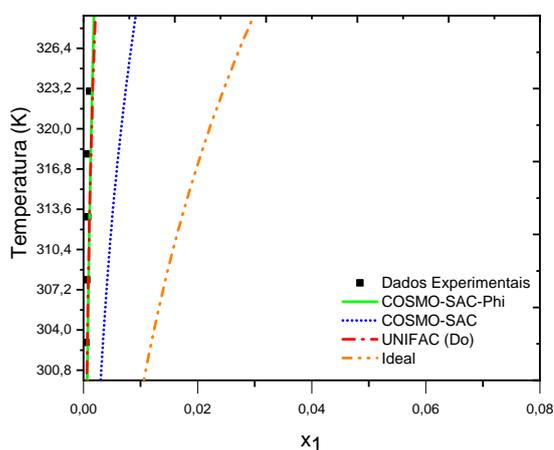
4.2.2 Equilíbrio sólido-líquido

Nesta seção são apresentadas as curvas de solubilidade de PAHs em diferentes solventes. A linha em azul representa a solubilidade calculada com o modelo COSMO-SAC, a linha sólida em verde representa o COSMO-SAC-Phi, a linha em vermelho o UNIFAC (Do), todos em comparação com uma solução ideal ($\gamma_i=1$ – linha em laranja) e com dos dados experimentais, representados pelos pontos em preto.

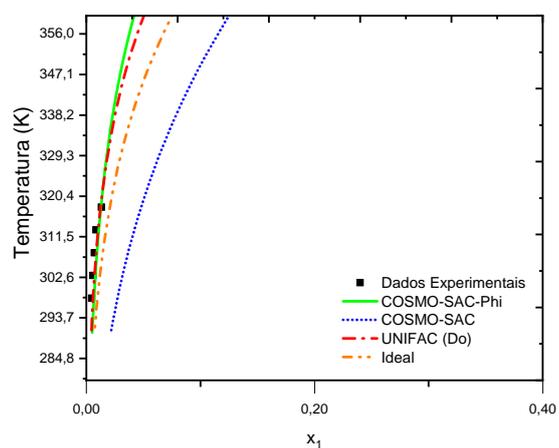
A solubilidade de uma substância orgânica está relacionada com sua estrutura molecular e a polaridade da molécula. Geralmente os compostos apolares são mais solúveis em solventes apolares, enquanto os compostos polares são mais solúveis com solventes polares, ou seja, a solubilidade depende das forças intermoleculares ou de van der Waals.

Na Figura 4.8 (a) para o caso do antraceno e isopropanol, essas substâncias apresentam estruturas diferentes, ou seja, uma é composta apenas por átomos de carbono e hidrogênio em sua estrutura e a outra apresenta densidades de cargas induzidas positivas. Para esse caso em virtude da estrutura eletrônica diferente, os modelos preveem uma solubilidade menor em comparação com uma solução ideal (desvio positivo da

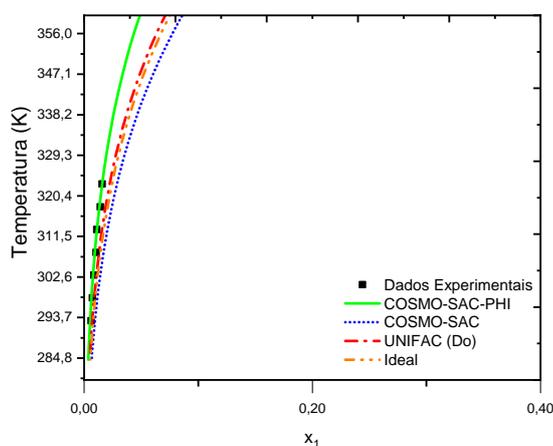
Lei de Raoult). Na prática a solubilidade é baixa e todos os modelos testados capturaram este efeito. Os resultados da Figura 4.8 (b) são similares a estes, porém com uma solubilidade um pouco maior.



(a) Antraceno (1)/Isopropanol (2)



(b) Antraceno (1)/Metil Etil Cetona (2)



(c) Antraceno (1)/Tolueno (2)

Figura 4.8: Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de antraceno em diversos solventes com as previsões de modelo COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (DO).

Sobre os resultados da Figura 4.8 (c), o antraceno e tolueno são moléculas relativamente semelhantes, embora apresentem um área diferente em relação a densidades de cargas, compostos apenas por átomos de carbono e hidrogênio e apresentam cargas aparentes semelhantes. Assim, a solubilidade experimental fica próxima ao pre-

visto pelo modelo de uma solução ideal, mas com um leve desvio positivo. O modelo COSMO-SAC prevê um desvio negativo, este se dá em função da diferença de tamanho entre as moléculas (termo combinatorial). Podemos observar que o modelo CSP foi o que melhor previu a solubilidade desses compostos, visto que contém também contribuições de dispersão e de volume livre. O modelo UNIFAC (Do) previu uma solubilidade muito próxima da solução ideal para esses compostos.

Na Figura 4.9 são comparados os resultados de solubilidade para o naftaleno em diversos solventes. Podemos observar o naftaleno numa solução de tolueno e piridina, Figura 4.9 (a) e (b), apresentam pequenas diferenças de tamanho e densidades de cargas semelhantes. Para estes casos, os dados experimentais são próximos da idealidade e todos os modelos obtiveram sucesso na predição. O CSP mostrou uma ótima concordância com os dados experimentais, em especial com o tolueno. É interessante observar que os modelos COSMO-SAC e UNIFAC (Do) preveem um comportamento muito próximo do associado à uma mistura ideal.

Já para o cicloexano, Figura 4.9 (c), tem-se uma molécula essencialmente neutra, fazendo com que as observações experimentais de solubilidade do naftaleno apresentem desvios positivos (menos solúvel que em uma solução ideal). Para este caso, todos os modelos apresentaram boa concordância com os dados experimentais. Já para o caso do etanol, na Figura 4.9 (d), a grande diferença de polaridade gera desvios positivos significativos. Os modelos CSP e UNIFAC (Do) obtiveram uma ótima previsão da solubilidade neste caso, embora todos os modelos tenham capturado o grande desvio da idealidade com sucesso.

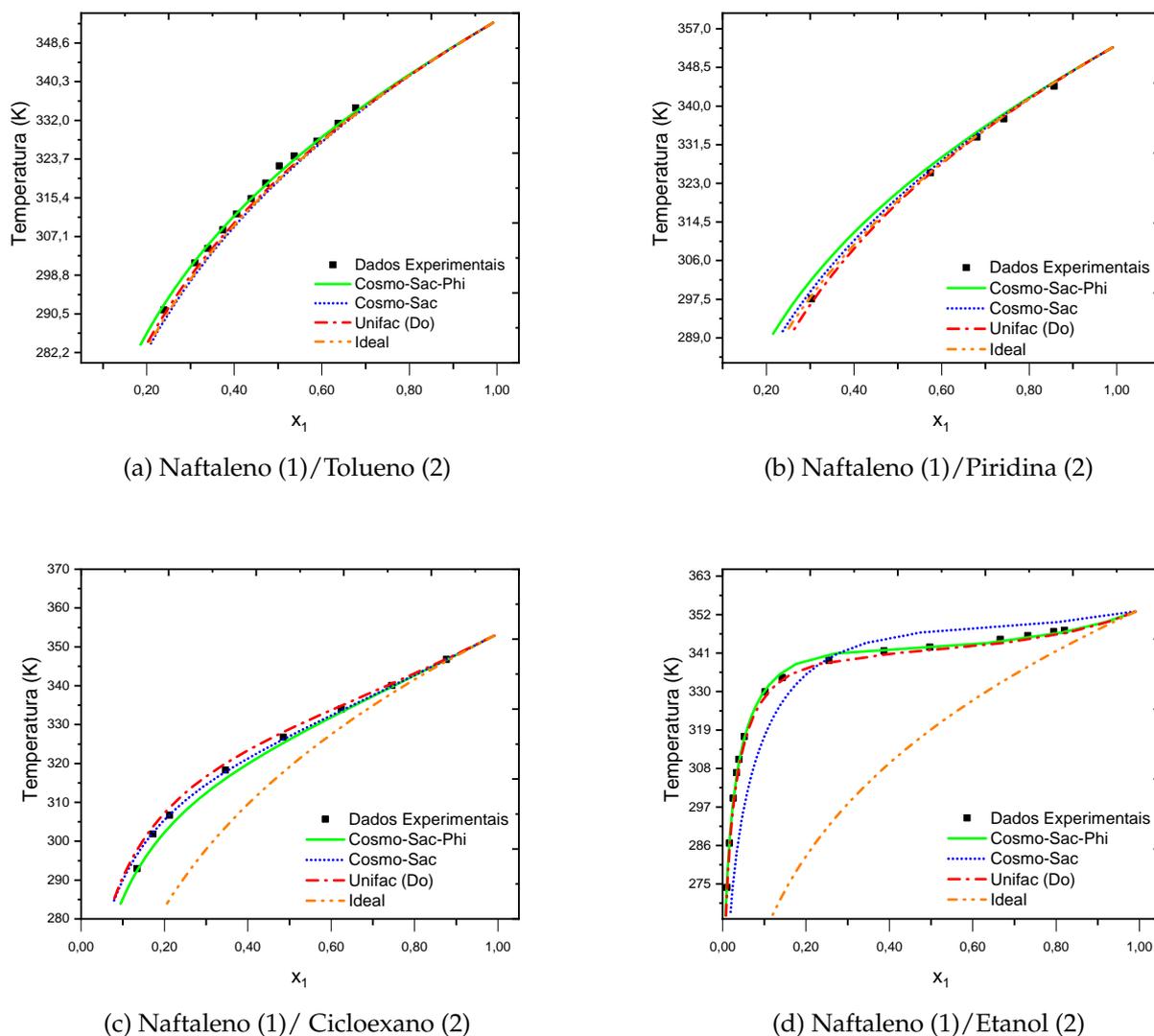


Figura 4.9: Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de naftaleno em diversos solventes com as previsões de modelo COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (DO).

Na Figura 4.10 as misturas são de um PAH com dois diferentes tipos de álcoois, cuja presença da hidroxila produz uma carga induzida negativa maior, diferente do naftaleno com cargas quase neutras. Percebe-se que a solubilidade no álcool de cadeia molecular menor é mais distante da idealidade, uma vez que o efeito relativo da hidroxila no solvente deixa o comportamento das moléculas mais distante. Todos os modelos conseguiram capturar estas diferenças, mas com uma melhor previsão para o modelo CSP.

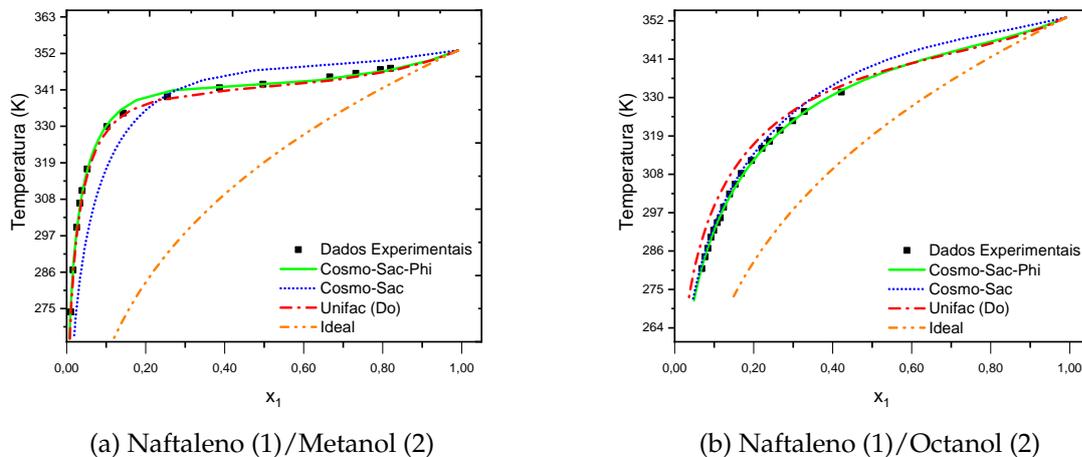
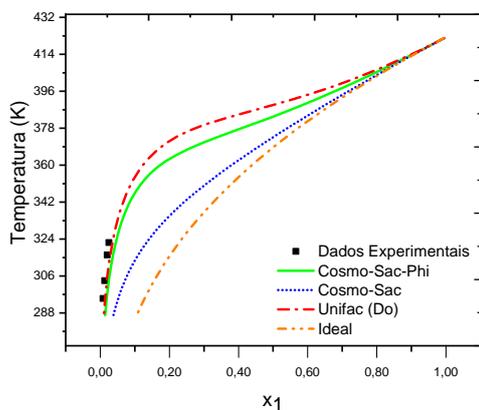


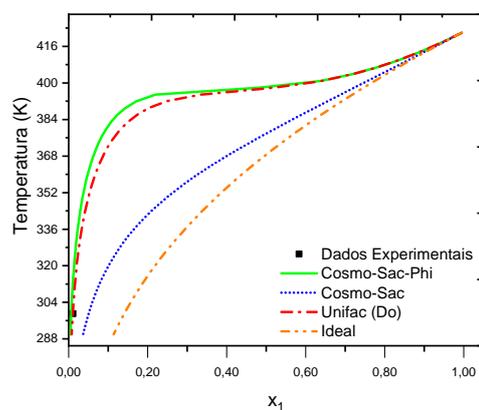
Figura 4.10: Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de naftaleno em alcoóis de diferentes tamanhos e predições do modelo COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (DO).

Na Figura 4.11 são apresentados os resultados de solubilidade para o pireno. Este composto contém quatro anéis aromáticos fundidos, e então as diferenças de tamanhos com os solventes são mais pronunciadas. Analisando em detalhe o tamanho de cada molécula e sua distribuição de cargas, podemos identificar aspectos importantes que influenciam na predição das propriedades. Para a solubilidade com o ciclohexano e n-heptano, Figura 4.11 (a) e (b), sob o ponto de vista da distribuição de cargas, o COSMO-SAC deveria conseguir capturar a diferença e prever o desvio positivo. Entretanto, a diferença de tamanho faz com que a contribuição combinatorial reduza o desvio, o deixando a uma certa distância das observações experimentais. Neste caso, o CSP e UNIFAC (Do), apresentaram ótimos resultados.

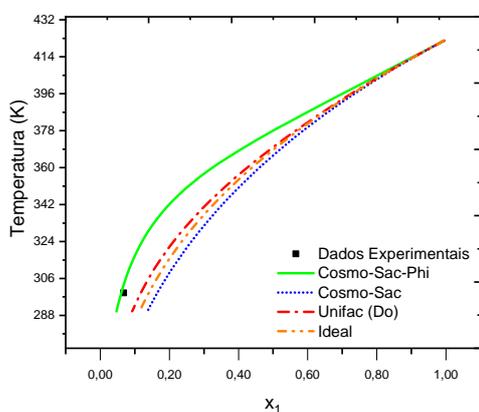
Em relação ao pireno e tolueno, Figura 4.11 (c), observamos que ambos apresentam distribuição de cargas semelhantes. Não fosse a diferença de tamanhos, os resultados deveriam ser próximos da idealidade. Dessa forma, o COSMO-SAC previu uma solubilidade além da verdadeira e bem próximo de uma solução ideal. Para este caso, o CSP mostrou uma melhor predição da solubilidade, indicando a importância dos efeitos de dispersão e volume livre neste caso. Para o caso com o benzeno, Figura 4.11 (d), o comportamento dos modelos foi essencialmente o mesmo de quando o solvente era o tolueno (como esperado). Para este caso, os dados experimentais apresentam uma tendência diferente do previsto pelos modelos, talvez indicando problemas de medição



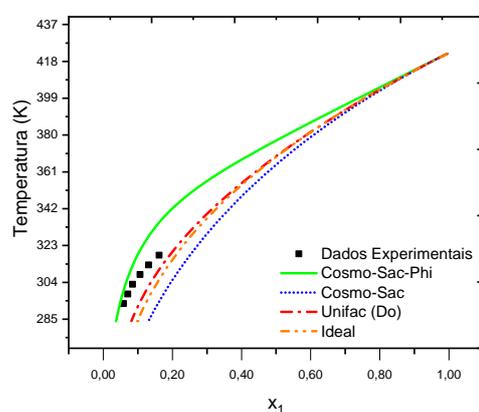
(a) Pireno (1)/Cicloexano (2)



(b) Pireno (1)/N-heptano (2)



(c) Pireno (1)/Tolueno (2)

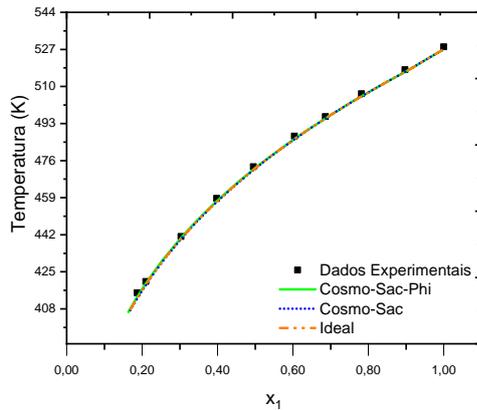


(d) Pireno (1)/Benzeno (2)

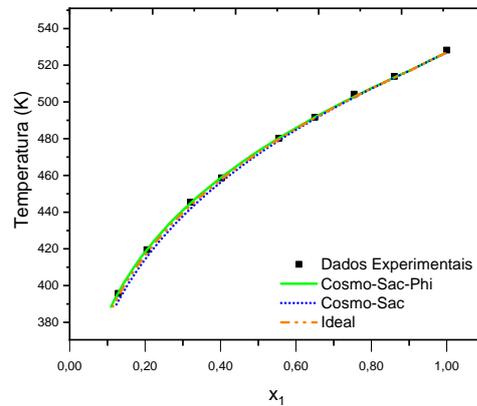
Figura 4.11: Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de pireno em diversos solventes com as previsões de modelo COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (DO).

experimental.

Na Figura 4.12 são apresentados os resultados de solubilidade entre dois PAHs, diferentemente dos casos anteriores. Como esperado, para estes casos, a resposta é praticamente ideal e os modelos tipo COSMO representam bem as misturas. Resultados com o UNIFAC (Do) não puderam ser apresentados pois a implementação não continha o criseno.



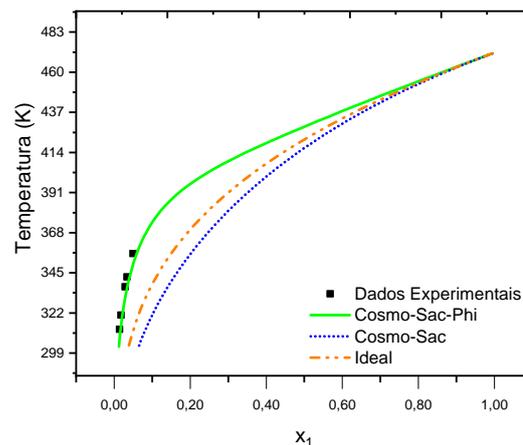
(a) Criseno (1)/Pireno (2)



(b) Criseno (1)/Fluoreno (2)

Figura 4.12: Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de criseno em diversos solventes com as previsões de modelo COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (DO).

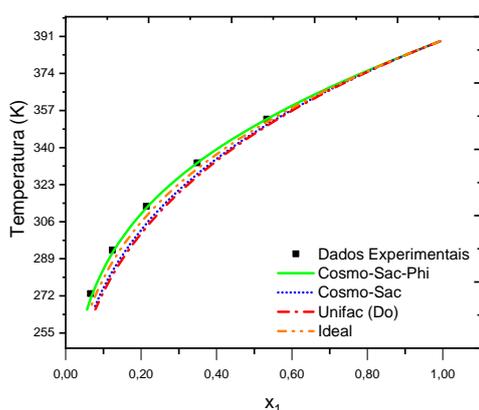
Já para o sistema trifenileno/benzeno, na Figura 4.13, os componentes apresentam cargas semelhantes, mas tamanhos moleculares bem diferentes. Novamente o COSMO-SAC não foi capaz de prever o comportamento, enquanto o modelo CSP apresentou ótimas previsões. Novamente o trifenileno não estava disponível na implementação do modelo UNIFAC (Do) utilizada.



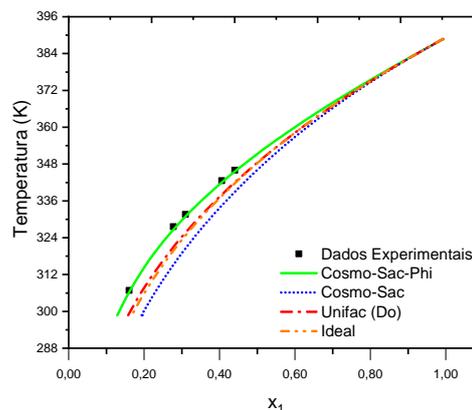
(a) Trifenileno (1)/Benzeno (2)

Figura 4.13: Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido para o trifenileno em benzeno com as previsões de modelo COSMO-SAC e COSMO-SAC-Phi.

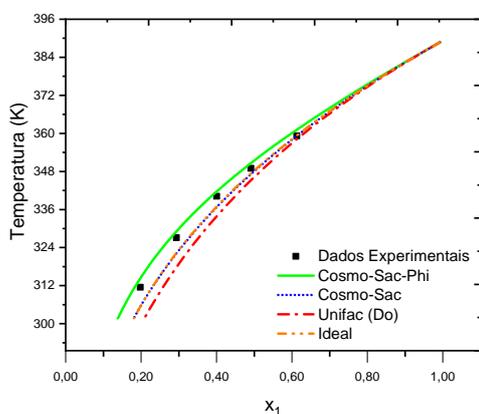
Na Figura 4.14 são apresentados os resultados do fluoreno em solventes aromáticos. Como o fluoreno não é uma molécula grande grande e os compostos apresentam polaridades similares, os resultados não são tão distantes da resposta ideal. Ainda assim, a melhor concordância foi obtida com o modelo CSP. O modelo UNIFAC (Do) apresentou respostas praticamente ideais para estes casos. As respostas para o tolueno e p-xileno também foram muito parecidas com estas e não foram apresentadas aqui.



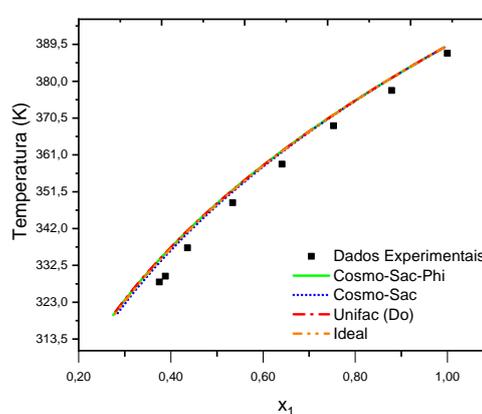
(a) Fluoreno (1)/Clorobenzeno (2)



(b) Fluoreno (1)/Benzeno (2)



(c) Fluoreno (1)/Piridina (2)



(d) Fluoreno (1)/Naftaleno (2)

Figura 4.14: Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de fluoreno em diversos solventes com as previsões de modelo COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (DO).

Na Figura 4.15 são analisadas novamente respostas com o fluoreno, mas agora com solventes mais polares. Destaca-se o fluoreno e metanol, onde há um grande desvio positivo da idealidade, com uma solubilidade baixa. O CSP e UNIFAC (Do) forne-

ceram uma melhor descrição da solubilidade, mas todos os modelos foram capazes de prever o desvio positivo da idealidade.

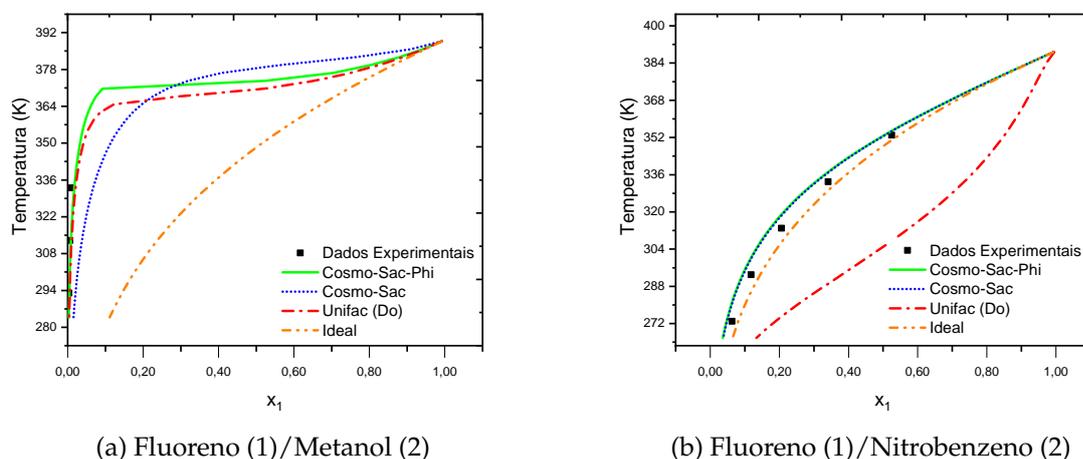


Figura 4.15: Comparação de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de fluoreno em diversos solventes com as previsões de modelo COSMO-SAC, COSMO-SAC-Phi e UNIFAC (Do).

Com relação ao nitrobenzeno, Figura 4.15 (b), os dados experimentais apresentam uma resposta praticamente ideal. Os modelos tipo COSMO representaram bem o sistema. O UNIFAC (Do) apresentou fortes desvios negativos, diferente do observado experimentalmente. Isto demonstra as potenciais dificuldades nos modelos de contribuição de grupos quando tem-se diferentes grupos em uma mesma molécula (neste caso o grupo nitro e aromático). A principal vantagem de usar o modelo COSMO-SAC é que apenas um pequeno conjunto de parâmetros universais é necessário. Embora os modelos preditivos UNIFAC (Do) e COSMO-SAC tenham produzido estimativas boas para solubilidade da fase sólida, os resultados para os equilíbrios indicam que o CSP é o melhor modelo. Visto que para muitos sistemas, sem a adequada representação das forças de dispersão e de volume livre, não é possível obter resultados compatíveis com os dados experimentais. A arquitetura das moléculas e a distribuição das cargas são características que influenciam diretamente nas previsões de solubilidade. Sistemas contendo moléculas com grandes diferenças de tamanho são mais desafiadores na sua descrição.

Pode-se observar que para moléculas menores e com poucas diferenças de cargas, todos os modelos conseguiram prever a solubilidade de maneira satisfatória. Entretanto, à medida em que os tamanhos moleculares aumentam e as diferenças de cargas se tornam gritantes, o modelo CSP foi o que melhor conseguiu capturar essas diferenças. Sendo assim, de maneira geral, os resultados mostram que o modelo CSP é capaz de prever corretamente os efeitos envolvidos em todos os sistemas testados.

Ao analisar a predição com os modelo UNIFAC (Do), podemos observar que esse modelo representou bem o comportamento para o equilíbrio sólido-líquido obtendo concordância com os dados experimentais da literatura para uma boa quantidade de sistemas. Por outro lado, é importante observar que quando comparado com a abordagem do CSP a modelagem preditiva do UNIFAC (Do) não é tão eficaz pois exige parâmetros de interação binária para os grupos funcionais envolvidos. Isso limita a aplicabilidade de desses modelo quando não tem-se dados disponíveis. Além disso, a partir das bases de dados empregadas para alguns dos sistemas testados, por exemplo, aqueles com nitrobenzeno, desvios consideráveis em relação aos dados experimentais se fizeram evidentes.

Para avaliar o desempenho dos modelos estudados, o DMA de cada mistura, foi calculado e está listado na Tabela 4.1. Como pode ser visto, os desvios do CSP e UNIFAC (Do) foram muito semelhantes para as misturas investigadas. O modelo CSP não depende de parâmetros binários e pode ser usado para prever misturas para as quais o UNIFAC (Do) não possui parâmetros de interação binária disponíveis. Por outro lado, o UNIFAC (Do) foi incapaz de prever a solubilidade de moléculas maiores, como para o criseno e trifênileno.

Tabela 4.1: DMA (%) para as misturas estudadas, calculado através dos modelos COSMO-SAC, CSP e UNIFAC (Do).

| Mistura | DMA (%) | | |
|-----------------------------|---------|-------|------------|
| | CSP | CS | UNIFAC(DO) |
| Antraceno/Isopropanol | 0,07 | 0,38 | 0,04 |
| Antraceno/Metil Etil Cetona | 0,10 | 2,91 | 0,13 |
| Antraceno/Tolueno | 0,18 | 0,77 | 0,35 |
| Naftaleno/Tolueno | 1,40 | 1,97 | 1,36 |
| Naftaleno/Cicloexano | 1,36 | 0,63 | 1,72 |
| Naftaleno/Etanol | 3,39 | 6,17 | 1,71 |
| Naftaleno/Octanol | 0,24 | 1,08 | 2,72 |
| Naftaleno/Metanol | 1,68 | 11,96 | 2,80 |
| Naftaleno/Piridina | 1,69 | 2,24 | 4,24 |
| Pireno/Cicloexano | 1,48 | 7,49 | 0,77 |
| Pireno/Tolueno | 0,72 | 9,73 | 4,95 |
| Pireno/Benzeno | 0,47 | 15,47 | 10,54 |
| Pireno/N-heptano | 3,86 | 7,90 | 0,05 |
| Criseno/Pireno | 0,80 | 0,96 | - |
| Criseno/Fluoreno | 0,35 | 1,19 | - |
| Trifenileno/Benzeno | 0,56 | 10,75 | - |
| Fluoreno/Tolueno | 0,38 | 4,90 | 2,87 |
| Fluoreno/P-xileno | 0,39 | 3,35 | 2,25 |
| Fluoreno/Clorobenzeno | 0,28 | 3,31 | 3,95 |
| Fluoreno/Benzeno | 0,47 | 6,95 | 4,01 |
| Fluoreno/Naftaleno | 3,83 | 3,45 | 3,85 |
| Fluoreno/Metanol | 0,35 | 3,54 | 0,55 |
| Fluoreno/Piridina | 1,69 | 2,24 | 4,24 |
| Fluoreno/Nitrobenzeno | 2,61 | 2,44 | 28,20 |
| Média | 1,18 | 4,65 | 3,87 |

O modelo CS representa bem os dados experimentais na maioria dos casos, embora um maior desvio para a mistura Pireno e n-heptano, seja observada. Por sua vez, CSP demonstrou um desempenho superior ao CS. De fato, desvios mais significativos para o CS foram observados para os PAHs maiores e com grandes diferenças de cargas.

Por fim, desvios muito pequenos foram obtidos nas previsões feitas pelo CSP para os PAHs em estudo. O desvio médio absoluto para o modelo COSMO-SAC-Phi foi menor que o UNIFAC (Do). Isso comprova que as previsões do CSP demonstraram ótima concordância com dados experimentais para o caráter de uma variedade de moléculas. Esses resultados, superiores aos obtidos com UNIFAC (Do), reforçam a eficácia do modelo em capturar as diferentes formas moleculares para a predição de solubilidade.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos futuros

5.1 Conclusões

Por serem moléculas complexas e com alto peso molecular, o estudo da solubilidade de PAHs em diversos solventes não é uma tarefa trivial. Para estas situações, a utilização de ferramentas computacionais e modelos preditivos vêm ganhando cada vez mais espaço.

Para os casos que puderam ser tratados pelo UNIFAC (Do) (sem grupos ausentes ou parâmetros de interação), geralmente foram obtidos bons resultados, mostrando uma tendência correta de solubilidade nos diversos sistemas estudados. As exceções foram os sistemas com nitrobenzeno como solvente, com uma solubilidade prevista muito maior do que a observada experimentalmente.

O COSMO-SAC foi capaz de produzir boas previsões para PAHs com até dois anéis aromáticos em todos os solventes investigados, variando de apolares a aromáticos, até álcoois. Por outro lado, o COSMO-SAC-Phi foi capaz de produzir previsões muito boas para todos os casos testados, indicando que a dispersão adicional e as contribuições de volume livre desempenham um papel importante para esses sistemas.

O modelo CSP provou ser um modelo com alto poder preditivo, pois apenas dados de componentes puros são necessários para calibrar seus parâmetros, e é capaz de capturar diferenças na polaridade molecular, dispersão e efeitos de volume livre. Assim, este modelo pode ser uma boa alternativa para trabalhos futuros na previsão de precipitação de asfalto.

5.2 Trabalhos Futuros

De forma prática, conforme visto no capítulo 2, na indústria petrolífera existe um grande potencial de estudo com os modelos preditivos, especialmente com os asfaltenos. A teoria de espaços vazios no fluido, adição de efeitos de forças de dispersão e volume livre, representados por orifícios, torna o modelo CSP um modelo promissor com alto caráter preditivo. Além de uma vasta gama de aplicações que ainda devem ser exploradas, tais como estudo relacionados com solubilidade de PAHs no meio ambiente, precipitação de compostos de interesse para a indústria alimentícia e farmacêutica, dentre outros.

Além disso, um estudo mais profundo sobre as correlações para b_i e b_h poderiam ser estudadas para fins de otimização desse modelo, para a descrição de moléculas maiores, incluindo moléculas de asfaltenos ou frações de hidrocarbonetos pesados, por exemplo.

Assim, trabalhos futuros poderiam ser direcionados tanto para aplicações práticas, quanto ao aprimoramento do CSP. Esse aprimoramento pode ser evidenciado pela busca de uma correlação para prever o volume dos vazios a fim de minimizar a necessidade de dados experimentais.

Referências Bibliográficas

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 21, n. 1, p. 116–128, 1975.
- ASHOORI, S.; SHARIFI, M.; MASOUMI, M.; SALEHI, M. M. The relationship between sara fractions and crude oil stability. *Egyptian Journal of Petroleum*, Elsevier, v. 26, n. 1, p. 209–213, 2017.
- BALADÃO, L. F.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. d. P. Functional-Segment Activity Coefficient Equation of State: F-SAC-Phi. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 36, p. 16934–16944, 2019.
- BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; ANDERSEN, S. I.; GARCIA-MARTINEZ, J.; LIRAGALEANA, C. Solubility/molecular structure relationships of asphaltenes in polar and nonpolar media. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 16, n. 3, p. 732–741, 2002.
- DICKIE, P.; YEN, T. F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. *Analytical Chemistry*, v. 39, n. 14, p. 1847—1852, 1967.
- ESCANDELL, J.; RASPO, I.; NEAU, E. Prediction of solid polycyclic aromatic hydrocarbons solubility in water, with the nrtl-pr model. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 362, p. 87–95, 2014.
- ESCOBAR-REMOLINA, J. C. M. Prediction of characteristics of wax precipitation in synthetic mixtures and fluids of petroleum: A new model. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 240, n. 2, p. 197–203, 2006.
- FAHIM, M.; AL-SAHHAF, T.; ELKILANI, A. Prediction of asphaltene precipitation for kuwaiti crude using thermodynamic micellization model. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 40, n. 12, p. 2748–2756, 2001.
- FAMIYEH, L.; CHEN, K.; XU, J.; SUN, Y.; GUO, Q.; WANG, C.; LV, J.; TANG, Y.-T.; YU, H.; SNAPE, C. et al. A review on analysis methods, source identification, and cancer risk evaluation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science of The Total Environment*, Elsevier, v. 789, p. 147741, 2021.
- FERRARINI, F.; FLÔRES, G. B.; MUNIZ, A. R.; SOARES, R. P. de. An open and extensible sigma-profile database for COSMO-based models. *AIChE Journal*, v. 64, n. 9, p. 3443–3455, 2018.

- FINGERHUT, R.; CHEN, W.-L.; SCHEDEMANN, A.; CORDES, W.; RAREY, J.; HSIEH, C.-M.; VRABEC, J.; LIN, S.-T. Comprehensive Assessment of COSMO-SAC Models for Predictions of Fluid-Phase Equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 35, p. 9868–9884, 2017.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.
- FRENKEL, M.; CHIRICO, R. D.; DIKY, V.; YAN, X.; DONG, Q.; MUZNY, C. ThermoData Engine (TDE): Software Implementation of the Dynamic Data Evaluation Concept. *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 45, n. 4, p. 816–838, jul 2005.
- FU, W.; XU, M.; SUN, K.; HU, L.; CAO, W.; DAI, C.; JIA, Y. Biodegradation of phenanthrene by endophytic fungus *phomopsis liquidambari* in vitro and in vivo. *Chemosphere*, Elsevier, v. 203, p. 160–169, 2018.
- GAWRYS, K. L.; SPIECKER, P. M.; KILPATRICK, P. K. The role of asphaltene solubility and chemical composition on asphaltene aggregation. *Petroleum science and technology*, Taylor & Francis, v. 21, n. 3-4, p. 461–489, 2003.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using UNIFAC and COSMO-SAC Variants. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, 2010.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. P. Assessing the reliability of predictive activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 1, p. 1–11, 2013.
- GMEHLING, J. Group contribution methods for the estimation of activity coefficients. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 30, p. 119–134, 1986.
- GMEHLING, J.; LOHMANN, J.; JAKOB, A.; LI, J.; JOH, R. A modified unifac (dortmund) model. 3. revision and extension. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 37, n. 12, p. 4876–4882, 1998.
- GONZÁLEZ, J. A.; ZAWADZKI, M.; DOMANSKA, U. Thermodynamics of mixtures containing polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier, v. 143, n. 2-3, p. 134–140, 2008.
- GRENSEMANN, H.; GMEHLING, J. Performance of a Conductor-Like Screening Model for Real Solvents Model in Comparison to Classical Group Contribution Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 5, p. 1610–1624, 2005.
- GROENZIN, H.; OLIVER, M. Molecular Size of Asphaltene Solubility Fractions. *Energy & Fuels*, American Chemical Society, n. 17, p. 498–503, 2013.
- HĄC-WYDRO, K.; POŁEĆ, K.; BRONIATOWSKI, M. The impact of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) on the morphology, stability and relaxation of ternary lipid monolayers imitating soil bacteria membrane. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier, v. 276, p. 409–416, 2019.

- HASHMI, M. S.; FIROOZABADI, A. Effect of Dispersant on Asphaltene Suspension Dynamics: Aggregation and Sedimentation. *J. Phys. Chem.*, American Chemical Society, v. 114, p. 15780—15788, 2010.
- HOSSEINI, M. S.; CHARTRAND, P. Critical assessment of thermodynamic properties of important polycyclic aromatic hydrocarbon compounds (pahs) in coal tar pitch at typical temperature ranges of the carbonization process. *Calphad*, Elsevier, v. 74, p. 102278, 2021.
- ISLAM, M. R.; HAO, Y.; WANG, M.; CHEN, C.-C. Prediction of asphaltene precipitation in organic solvents via cosmo-sac. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 31, n. 9, p. 8985–8996, 2017.
- JAKOB, A.; GRENSEMANN, H.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 6. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 45, n. 23, p. 7924–7933, 2006.
- JIGUANG, L.; XIN, G.; HAIPING, S.; XINHENG, C.; MING, D.; HUANDI, H. The solubility of asphaltene in organic solvents and its relation to the molecular structure. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier, v. 327, p. 114826, 2021.
- JR., W. E. A. *IUPAC-NIST solubility data series 58. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Binary Non-aqueous Systems, Part I: Solvents A-E*. [S.l.]: Oxford University Press, 1995.
- JR., W. E. A. *IUPAC-NIST solubility data series 59. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Binary Non-aqueous Systems, Part II: Solvents F-Z*. [S.l.]: Oxford University Press, 1995.
- KEHIAIAN, H. Group contribution methods for liquid mixtures: A critical review. *Fluid Phase Equilibria*, v. 13, p. 243–252, 1983.
- KLAMT, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, 1995.
- KLAMT, A.; SCHÜRMANN, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, p. 799–805, 1993.
- KORETSKY, M. D. *Engineering and chemical thermodynamics*. 2. ed. [S.l.]: Wiley, 2013. 704 p.
- LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified unifac group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 26, n. 11, p. 2274–2286, 1987.
- LEWIS, G. N. The Law of Physico-Chemical e. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, v. 37, n. 3, p. 49, 1901.
- LI, S.; PI, Y.; BAO, M.; ZHANG, C.; ZHAO, D.; LI, Y.; SUN, P.; LU, J. Effect of rhamnolipid biosurfactant on solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Marine Pollution Bulletin*, Elsevier, v. 101, n. 1, p. 219–225, 2015.

- LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. Infinite dilution activity coefficients from ab initio solvation calculations. *AIChE journal*, Wiley Online Library, v. 45, n. 12, p. 2606–2618, 1999.
- LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002.
- LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 42, n. 1, p. 239–248, 1996.
- LORDEIRO, F. B.; É, R. A.; HARTMANN, D.; FILIPE, E. M. J.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F. The Stabilization of Asphaltenes in Different Crude Fractions: A Molecular Approach. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 32, n. 4, p. 741–756, 2021.
- MANNISTU, K.; YARRANTON, H.; MASLIYAH, J. Solubility modeling of asphaltenes in organic solvents. *Energy & fuels*, ACS Publications, v. 11, n. 3, p. 615–622, 1997.
- MARUSKA, H. P.; RAO, B. M. The role of polar species in the aggregation of asphaltenes. *Fuel science & technology international*, Taylor & Francis, v. 5, n. 2, p. 119–168, 1987.
- MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. *Oecologia brasiliensis*, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro (UNIRIO), v. 11, n. 2, p. 188–201, 2007.
- MOJIRI, A.; ZHOU, J. L.; OHASHI, A.; OZAKI, N.; KINDAICHI, T. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Science of the total environment*, Elsevier, v. 696, p. 133971, 2019.
- MORANTES, L. R.; PERCEBOM, A. M.; MEJÍA-OSPINO, E. On the molecular basis of aggregation and stability of colombian asphaltenes and their subfractions. *Fuel*, Elsevier, v. 241, p. 542–549, 2019.
- MULLINS, E.; OLDLAND, R.; LIU, Y.; WANG, S.; SANDLER, S. I.; CHEN, C.-C.; ZWOLAK, M.; SEAVEY, K. C. Sigma-profile database for using cosmo-based thermodynamic methods. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 45, n. 12, p. 4389–4415, 2006.
- MULLINS, O. C.; SABBAH, H.; EYSSAUTIER, J.; POMERANTZ, A. E.; BARRÉ, L.; ANDREWS, A. B.; RUIZ-MORALES, Y.; MOSTOWFI, F.; MCFARLANE, R.; GOUAL, L. et al. Advances in asphaltene science and the yen–mullins model. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 26, n. 7, p. 3986–4003, 2012.
- MUTHUKUMARASAMY, T.; THIRUGANAM, K. Modeling of polycyclic aromatic hydrocarbon slemín aromatic solvents. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, v. 5, n. 3, p. 517–526, 2010.
- NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Evaluation of human contamination with polycyclic

- aromatic hydrocarbons (pahs) and their nitrated derivatives (nhpas): a review of methodology. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 23, n. 6, p. 765–773, 2000.
- OKEDERE, O.; ELEHINAFE, F. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in nigeria's environment: A review. *Scientific African*, Elsevier, p. e01144, 2022.
- OKUNIEWSKI, M.; PADUSZYŃSKI, K.; DOMAŃSKA, U. (solid+ liquid) equilibrium phase diagrams in binary mixtures containing terpenes: New experimental data and analysis of several modelling strategies with modified unifac (dortmund) and pc-saft equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 422, p. 66–77, 2016.
- PADUSZYŃSKI, K.; DOMAŃSKA, U. Extension of modified unifac (dortmund) matrix to piperidinium ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 353, p. 115–120, 2013.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. et al. *The properties of gases and liquids*. [S.l.]: Mcgraw-hill New York, 2001. v. 5.
- POSSANI, L. F. K.; SOARES, R. d. P. NUMERICAL AND COMPUTATIONAL ASPECTS OF COSMO-BASED ACTIVITY COEFFICIENT MODELS. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 1, p. 587–598, mar 2019.
- PRAUSNITZ, J. M. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Third. [S.l.]: Prentice-Hall, 1999.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. D. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. [S.l.]: Pearson Education, 1998.
- QIAO, M.; BAI, Y.; CAO, W.; HUO, Y.; ZHAO, X.; LIU, D.; LI, Z. Impact of secondary effluent from wastewater treatment plants on urban rivers: Polycyclic aromatic hydrocarbons and derivatives. *Chemosphere*, Elsevier, v. 211, p. 185–191, 2018.
- RASHEDUL, I.; HAO, Y.; WANG, M.; CHEN, C. C. Prediction of Asphaltene Precipitation in Organic Solvents via COSMO-SAC. *Energy Fuels*, American Chemical Society, v. 31, n. 9, p. 8985–8996, 2017.
- RODRIGUES, P. *Deposição Eletrocinética de Asfaltenos Estudados Sob Condições Dinâmicas*. 2017. Disponível em: <<https://tecpetro.com.br/2017/07/26/deposicao-eletrocinetica-de-asfaltenos/>>.
- SANDLER, S. I. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. [S.l.: s.n.], 1999.
- SANTOS, D.; AMARALA, M.; FILHO, E. B.; DOURADO, R. S.; COUTINHO, J. A.; BORGESA, G. R.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C. Revisiting the methodology for asphaltene precipitation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 178, p. 778–786, 2019.
- SOARES, R. D. P. The combinatorial term for COSMO-based activity coefficient models. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 5, p. 3060–3063, 2011.
- SOARES, R. D. P.; BALADÃO, L. F.; STAUDT, P. B. A pairwise surface contact equation of state: COSMO-SAC-Phi. *Fluid Phase Equilibria*, v. 488, n. 1, p. 13–26, 2019.

- SOARES, R. de P.; FLÔRES, G. B.; XAVIER, V. B.; PELISSER, E. N.; FERRARINI, F.; STAUDT, P. B. *lvpp/sigma: LVPP sigma-profile database (18.07)*. Zenodo, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.3613786>>.
- SOARES, R. de P.; FLÔRES, G. B.; XAVIER, V. B.; PELISSER, E. N.; FERRARINI, F.; STAUDT, P. B. *lvpp/sigma: LVPP sigma-profile database (20.6)*. Zenodo, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.3924076>>.
- TREJO, F.; CENTENO, G.; ANCHEYTA, J. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils. *Fuel*, Elsevier, v. 83, n. 16, p. 2169–2175, 2004.
- WANG, J.; BUCKLEY, J. A two-component solubility model of the onset of asphaltene flocculation in crude oils. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 15, n. 5, p. 1004–1012, 2001.
- WANG, J.; LIU, X.; LIU, G.; ZHANG, Z.; WU, H.; CUI, B.; BAI, J.; ZHANG, W. Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Elsevier, v. 173, p. 331–338, 2019.
- WANG, M.; HAO, Y.; ISLAM, M. R.; CHEN, C. C. Aggregation Thermodynamics for Asphaltene Precipitation. *American Institute of Chemical Engineers Journals*, Published on behalf of the AIChE, v. 62, n. 4, p. 1254–1264, 2016.
- WANG, S.; LIN, S.-T.; WATANASIRI, S.; CHEN, C.-C. Use of gams/cosmo program in support of cosmo-sac model applications in phase equilibrium prediction calculations. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 276, n. 1, p. 37–45, 2009.
- WEI, J.; HUANG, G.; WANG, S.; ZHAO, S.; YAO, Y. Improved solubilities of pahs by multi-component gemini surfactant systems with different spacer lengths. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 423, p. 50–57, 2013.
- ZINI, L. P.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. D. P. An improved dispersive contribution for the COSMO-SAC-Phi equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 534, 2021.