

AMPLIAÇÃO DO MODELO COSMO-SAC PARA PREDIÇÃO DE EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO PARA AÇÚCARES.

M.A.Hentoux, R. de P. Soares.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química

Introdução

A predição confiável de propriedades torna-se, a cada dia, uma ferramenta indispensável para a otimização de processos industriais, pois pode-se reduzir tempo de análise em laboratórios e também custos.

Neste trabalho, apresentaremos uma proposta de ampliação do modelo preditivo COSMO-SAC para incluir açúcares, modificando a forma como o modelo trata a ligação de hidrogênio.

Para a representação do açúcar foi escolhido a frutose, pois sendo um adoçante natural apresenta grande interesse comercial. A frutose em equilíbrio com a água apresenta quatro diferentes tautômeros: β -D-fructopyranose, β -D-fructofuranose e α -D-fructofuranose são os de maior proporção sendo de 63%, 21,1% e 5,7% respectivamente. Por isso, esses foram os tautômeros escolhidos para representar a frutose.

Teoria COSMO

(Conductor-like Screening Model) proposto por (Klamt; Schuurmann, 1993), utiliza cálculos de estrutura eletrônica da mecânica quântica em substituição aos dados experimentais e apenas um pequeno conjunto de parâmetros universais, como o raio de van der Waals de cada átomo, devem ser calibrados apenas uma vez. A teoria COSMO gera uma superfície de cargas induzidas para a molécula como se ela estivesse totalmente envolta por um condutor perfeito.

Modelo COSMO-SAC

(COSMO Segment Activity Coefficient) proposto por (Lin e Sandler, 2004), é um modelo que utiliza a teoria COSMO para prever o comportamento de misturas. Primeiramente utiliza-se o COSMO para o cálculo das moléculas isoladas, então aproxima-se as moléculas até haver o contato das superfícies, em essência o modelo leva em conta a diferença de energia de cada segmento em contato em comparação ao estado inicial em contato com o condutor perfeito.

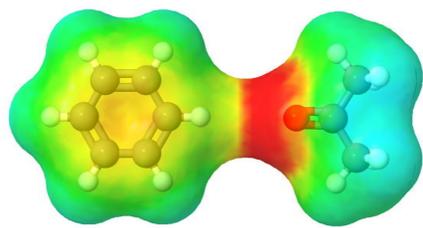
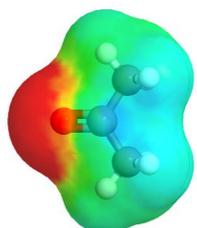
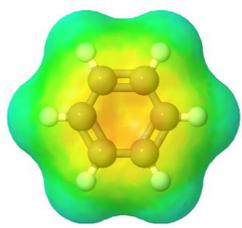


Figura 1: Superfície de cargas para o benzeno e acetona utilizando a teoria COSMO.

Figura 2: Um possível contato entre benzeno e acetona.

Perfil sigma

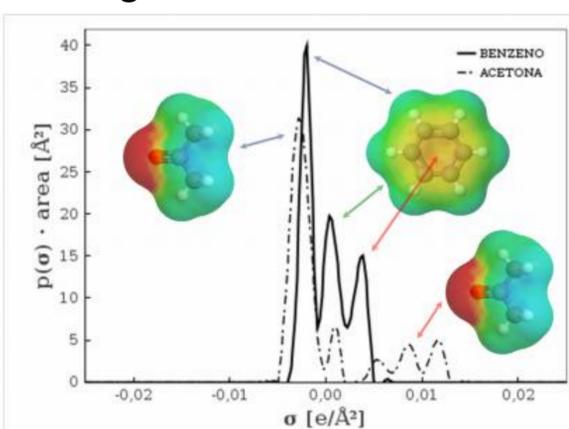
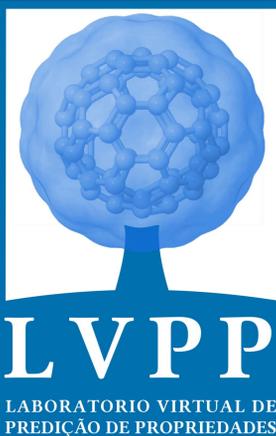


Figura 3: Perfil sigma.

Como em uma solução real existem infinitas possibilidades de arranjo, o modelo utiliza a termodinâmica estatística para o cálculo das propriedades. Na realidade este problema não pode ser resolvido para as cargas tridimensionais. Assim, as cargas são projetadas em um histograma que é chamado de perfil sigma, representado pela Figura 3.

Onde o eixo das abscissas mostra a densidade de carga e o eixo das ordenadas representa a probabilidade de se encontrar um segmento de área com determinada densidade de carga. A integral do perfil sigma dará a carga da molécula. A área em verde da molécula representa a área neutra, as áreas em azul seria a área que a molécula induz uma carga negativa no condutor perfeito e a área em vermelho representa onde a molécula induz uma carga positiva.



Autores: Miguel Ângelo Hentoux
Rafael De Pelegrini Soares

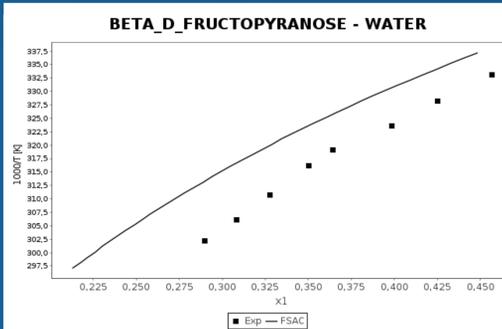


Figura 4: Curva de solubilidade da frutose, sem ajuste de parâmetros.

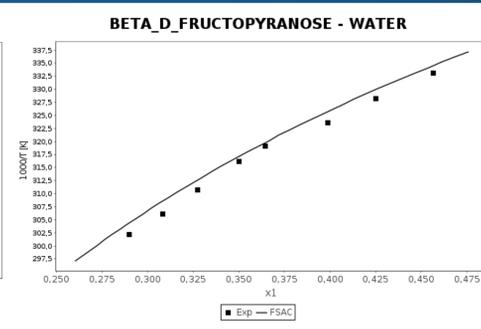


Figura 5: Curva de solubilidade da frutose, após o ajuste de parâmetros.

Para a construção das moléculas foi utilizado o programa Avogadro e para gerar a superfície de cargas das moléculas utilizamos o programa MOPAC.

Assim, utilizando o programa JCOSMO, um programa *open source* desenvolvido em nossa universidade, construímos a curva de solubilidade da frutose com os parâmetros originais, representada pela Figura 4. O programa conseguiu descrever a curva de forma qualitativa mas esta afastada dos dados experimentais.

Os parâmetros originais eram: energia de ligação de hidrogênio: 85.000 kJ/mol e o *cut-off*: 0,007. Modificando estes parâmetros para 200.000 kJ/mol e 0,003, foi possível acertar a curva com os dados experimentais, representada pela Figura 5., mas estes valores não condizem com a realidade.

Cut-off

O *cut-off* é um parâmetro utilizado pelo modelo para dizer a partir de qual carga a molécula irá realizar ligação de hidrogênio. Na Figura 6. está representado o perfil sigma para a frutose com o *cut-off* de 0,003 então as cargas a partir de +0,003 irão receber a ligação de hidrogênio (área em vermelho) e menores que -0,003 irão doar a ligação de hidrogênio (área em azul), este foi o valor de *cut-off* utilizado para acertar a curva com os dados experimentais.

Observamos que mantendo o *cut-off* constante moléculas que deveriam realizar ligação de hidrogênio não realizam ou moléculas que não fazem ligação podem fazer. Também, área onde a ligação atua varia para cada molécula mas na realidade esta área é proporcional ao número de sítios de ligação de hidrogênio. Assim, deveríamos determinar um *cut-off* para cada molécula.

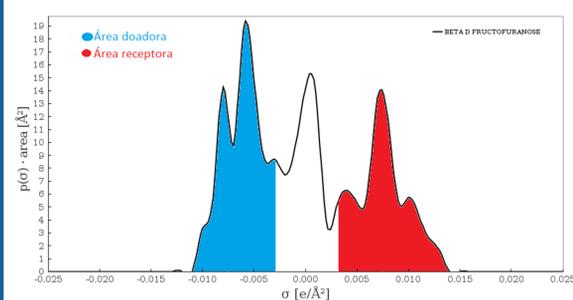


Figura 6. Perfil sigma e molécula de frutose para *cut-off* de 0,003.

Proposta de modificação

Modificamos o programa para que ele encontre os sítios onde atuam as ligações de hidrogênio e restrinja a área do sítio para um determinado valor e, também, para que seja possível escolher quais átomos irão realizar ligação de hidrogênio. Assim, o modelo não dependerá do *cut-off* para determinar as ligações de hidrogênio e todos os sítios apresentarão a mesma área. Com os testes parciais obtivemos bons resultados, representados na Figura 7., mas ainda é preciso realizar mais testes para determinar o valor da área de ligação de hidrogênio.

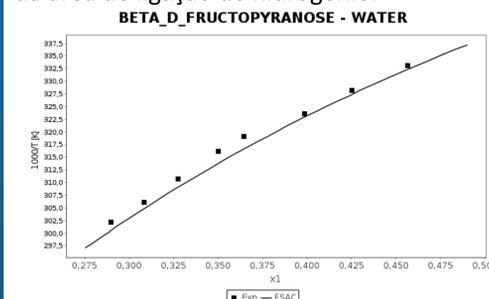
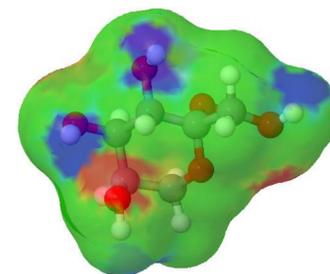


Figura 7. Curva de solubilidade de frutose em água, para área de ligação de hidrogênio igual a 2.0 Å.



Departamento de Engenharia Química - UFRGS
Rua Luis Englert, s/n. Porto Alegre, RS.
CEP: 90040 - 040

