

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO DA SOLUBILIDADE DOS ASFALTENOS UTILIZANDO
O MODELO COSMO-SAC**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ANNA PAULA RODRIGUES EHLERT

**PORTO ALEGRE, RS
2019**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ESTUDO DA SOLUBILIDADE DOS ASFALTENOS UTILIZANDO O MODELO COSMO-SAC

ANNA PAULA RODRIGUES EHLERT

Trabalho de Conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador:

Profa. Paula Bettio Staudt, D.Sc.

Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Coorientador:

Prof. Fabrício Ferrarini, M.Sc.

**PORTO ALEGRE, RS
2019**

Ehlert, Anna P. R.

Estudo da Solubilidade dos Asfaltenos Utilizando o Modelo COSMO-SAC / Anna Paula Rodrigues Ehlert. -- 2019. 50 f.

Orientador: Paula Bettio Staudt, D.Sc.

Trabalho (Conclusão de curso) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

Asfalteno, COSMO-SAC, equilíbrio sólido-líquido, coeficiente de atividade. I. Staudt, Paula B., orient. II. Ferrarini, Fabrício, coorient. III. Título.

Agradecimentos

Aos meus pais, Fátima e Paulo, pelo amor, apoio e exemplo ao longo da vida, além de sempre me incentivar a ir em busca de meus sonhos, nunca mediram esforços para me proporcionar todas as oportunidades possíveis.

Ao meu irmão, Ricardo, pelo apoio, afeto e carinho.

Aos meus queridos amigos, pelo carinho, companheirismo e parceria ao longo desses anos. Em especial, Amanda, Clara, Laura, Moema e Paula, obrigada pela amizade, vocês fizeram os anos de graduação serem os melhores possíveis.

Ao meu namorado, Jhonatan, por todo apoio, compreensão e incentivo em todos os momentos.

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, à Escola de Engenharia e ao Departamento de Engenharia Química por me proporcionarem uma formação de excelência.

Aos professores que ensinaram todo o conhecimento técnico necessário para a minha formação com dedicação. Por todo incentivo e apoio ao longo do curso.

Aos meus orientadores, Professores Paula, Rafael e Fabrício, obrigada por todo auxílio durante este trabalho, pela disponibilidade, pelo acolhimento e pelos conselhos.

Resumo

Neste trabalho foi estudada a solubilidade de moléculas representativas de asfalto em 29 solventes através da análise do coeficiente de atividade à diluição infinita (IDAC). Utilizando o modelo termodinâmico preditivo COSMO-SAC e o pacote de química quântica GAMESS, determinou-se o IDAC do soluto em mistura através do programa JCOSMO. Para tanto, escolheu-se duas representações para o asfalto: a primeira, de acordo com o modelo de Yen-Mullins e a segunda, mais simplificada, representada pela molécula de antraceno. Foram realizados testes de solubilidade para a comparação de dados preditivos com dados experimentais obtidos na literatura para o antraceno e, assim, validar a utilização do modelo preditivo para a análise de compatibilidade de solventes. Posteriormente, foi analisada a compatibilidade de ambas moléculas com os solventes selecionados através do cálculo de IDAC. Os dados obtidos de IDAC indicaram que a molécula representativa sugerida na literatura não apresentou o comportamento esperado para a classe de solubilidade do asfalto e que a molécula de antraceno mostrou compatibilidade com os solventes aromáticos, conforme era esperado. Assim, pode-se concluir que o caráter aromático do asfalto não é totalmente descrito pela estrutura molecular representativa de Yen-Mullins adotada por Islam et al. (2017), e que poliaromáticos podem ser uma alternativa para sua representação.

Palavras-chave: Asfalto, COSMO-SAC, equilíbrio sólido-líquido, coeficiente de atividade.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
Lista de Símbolos	xiv
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica e Conceitos Fundamentais	3
2.1 Asfaltenos	3
2.2 Coeficiente de atividade	5
2.3 Modelo COSMO-SAC	7
3 Metodologia	11
3.1 Escolha da Molécula Representativa.....	11
3.2 Obtenção do Perfil Sigma	13
3.3 Cálculos de Solubilidade.....	14
3.4 Análise da compatibilidade do asfalto com solventes.....	18
4 Resultados e Discussão	21
4.1 Representação do Asfalto	21
4.1.1 Estrutura de Cargas	21
4.1.2 Perfil Sigma	23
4.2 Solubilidade do Antraceno.....	26
4.3 Compatibilidade de Asfalto e Solventes	28
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	31
Referências Bibliográficas	33

Lista de Figuras

Figura 2.1	Modelo de Yen-Mullins. Estrutura predominante de uma molécula singular de asfalto (esquerda), nano agregados (centro), e <i>clusters</i> (direita). Fonte: adaptado de Mullins (2009)	4
Figura 2.2	Estrutura molecular predominante proposta para o asfalto. Fonte: adaptado de Mullins (2009)	5
Figura 2.3	Diagrama conceitual do processo de solvatação do modelo baseado na teoria COSMO. Adaptado de: Mullins et al. (2008)	7
Figura 2.4	Distribuição tridimensional de carga aparente induzida e perfil sigma da molécula de (a) água e (b) tolueno.	8
Figura 3.1	Estrutura Molecular Representativa do Asfalto. Fonte: adaptado de Islam et al. (2017)	12
Figura 3.2	Estrutura molecular do Antraceno.	12
Figura 3.3	Caminho termodinâmico de fusão para o cálculo de Δh_{fus} à uma dada temperatura T para uma T_m disponível. ΔS_{fus} é calculada de maneira análoga. Fonte: adaptado de Koretsky (2007).	16
Figura 3.4	Interface do programa JCOSMO para o cálculo de equilíbrio sólido-líquido com o modelo COSMO-SAC e pacote computacional GAMESS em comparação com os dados experimentais da mistura (a) Antraceno/Metil-Etil-Cetona (GHANIMA et al., 2002) e (b) Antraceno/Tolueno (CEPEDA; DIAZ, 1996).	18
Figura 3.5	Interface da ferramenta computacional JCOSMO, utilizando COSMO-SAC e GAMESS, com a seleção das substâncias asfalto e tolueno e cálculo do logaritmo natural do coeficiente de atividade a diluição infinita (IDAC).	19
Figura 3.6	Interface da ferramenta computacional JCOSMO com a representação da superfície de densidade de cargas das substâncias selecionadas, asfalto e tolueno.	20
Figura 3.7	Interface da ferramenta computacional JCOSMO com a representação do perfil sigma das substâncias selecionadas, asfalto e tolueno	20
Figura 4.1	(a) Representação da molécula tridimensional representativa do asfalto, contendo dois heteroátomos, o enxofre (S) em amarelo e o nitrogênio (N) em azul. (b) Representação da superfície de cargas da molécula tridimensional do asfalto. Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.	22

Figura 4.2	(a) Densidade de cargas na estrutura tridimensional do <i>n</i> -pentano. (b) Densidade de cargas na estrutura tridimensional do tolueno. Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.	22
Figura 4.3	Densidade de cargas na estrutura tridimensional do antraceno. Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.	23
Figura 4.4	Perfil sigma do asfalteno. Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.	24
Figura 4.5	Perfil sigma das moléculas de (a) <i>n</i> -pentano, (b) tolueno e (c) antraceno. Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.	25
Figura 4.6	Perfis sigma sobrepostos das moléculas de asfalteno, antraceno e tolueno. Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.	26
Figura 4.7	Valores experimentais e calculados de solubilidade do antraceno utilizando o modelo COSMO-SAC. Fonte: elaboração própria.	27

Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Dados experimentais de solubilidade de antraceno expressos em termos de fração molar. Fonte: (a) Ghanima et al. (2002) e (b) Cepeda e Diaz (1996)	17
Tabela 4.1	Dados preditivos do logaritmo natural do IDAC para a molécula representativa do asfalto e para o antraceno em solução a 298 K. Fonte: Dados obtidos através do JCOsmo.....	30

Lista de Símbolos

ΔC_p	Diferença entre as capacidades caloríficas na fase líquida e sólida	J K^{-1}
$\Delta G_{i/i}^{res}$	Energia livre para restaurar as cargas em líquido i puro	J mol^{-1}
$\Delta G_{i/s}^{res}$	Energia livre para restaurar as cargas em volta de uma molécula de soluto	J mol^{-1}
ΔH_{fus}	Entalpia molar de fusão	J mol^{-1}
ΔW	Energia de troca	J mol^{-1}
\hat{f}_i	Fugacidade da espécie i em uma mistura	Pa
\bar{G}_i	Energia de Gibbs parcial molar do componente i	J mol^{-1}
C_{HB}	Constante para ligação de hidrogênio	$\text{kCal mol}^{-1} \text{Å}^4 \text{e}^{-2}$
$E_{m,n}^{HB}$	Termo relacionado a formação de ligação de hidrogênio	J mol^{-1}
τ_{ij}	Parâmetro dependente da temperatura do modelo NRTL e parâmetro estimado no modelo UNIQUAC	—
\tilde{Y}_i	Valor calculado da propriedade	—
A, B, C	Constantes de Antoine para a água	—
a_w	Atividade de água	—
a_{eff}	Área superficial de um segmento padrão σ	Å^2
b_{ij}	Parâmetro de interação do modelo NRTL	—
C	Parâmetro energético do modelo BET	—
f_{pol}	Fator de polarização	—
f_i	Fugacidade da espécie i pura	Pa
G_i	Energia de Gibbs do componente i	J mol^{-1}
G_{ij}	Parâmetro de interação do modelo NRTL	—

g_{ij}	Parâmetros de energia característicos das interações do modelo de Wilson	–
m_{ins}	Massa de sólidos insolúveis no alimento	g/100g
n_i	Número de mols da espécie i	mol
n_i	Número de segmentos $p_s(\sigma_n)$	–
P	Pressão	kPa
$p_s(\sigma_n)$	Perfil sigma	–
P_{sat}	Pressão de saturação	kPa
q_i	Parâmetros de área superficial normalizada	–
R	Constante dos gases	8,314 J mol ⁻¹ K
r_i	Parâmetro de volume normalizado	–
r_{eff}	Raio do segmento padrão	Å
T	Temperatura absoluta	K
T_{bolha}	Temperatura de bolha	K
T_{fus}	Temperatura de fusão	K
V_i	Volume da cavidade	Å ³
v_i	Volume molar da substância i no modelo de Wilson	–
X	Massa de água total ou umidade	g/100g
x_i	Fração molar da espécie i na fase líquida	–
X_m	Massa de água presente na monocamada adsorvida	g/100g
y_i	Fração molar da espécie i na fase vapor	–
Y_i	Valor experimental da propriedade	–
z	Número de coordenação	–
G	Energia de Gibbs	J mol ⁻¹

Letras Gregas

α, β, π	Fases quaisquer	–
α^j	Constante de desajuste de carga	–

a_{ij}	Parâmetro de não-randomicidade do modelo NRTL	—
s_0	Permissividade no vácuo	$2,395 \times 10^{-4} e^2 \text{ mol kCal}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i na mistura	—
$\Gamma_s(\sigma_m)$	Coefficiente de atividade para cada segmento de carga σ	—
Λ_{ij}	Parâmetro de interação do modelo de Wilson	—
μ_i	Potencial químico da espécie i	J mol^{-1}
φ_i	Fração de volume normalizado	—
σ	Densidade de carga	$e\text{\AA}^{-2}$
σ_{HB}	σ de corte para ligação de hidrogênio	$e\text{\AA}^{-2}$
σ_m	Densidade de carga média de dado segmento	$e\text{\AA}^{-2}$
Θ	Fração de superfície - modelo UNIFAC	—
θ_i	Fração de área normalizada	—

Sobrescritos

◦	Referência
ads	Fase adsorvida
calc	Calculado
comb	Combinatorial
E	Propriedade em excesso
exp	Experimental
L	Fase líquida
res	Residual
S	Fase sólida
sol	Fase em solução
V	Fase vapor

Siglas

APF	Abaixamento do Ponto de Fusão
ASOG	<i>Analytical-Solution-of-Groups</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
COSMO	<i>COnductor-like Screening MOdel</i>
COSMO-RS	<i>COnductor-like Screening MOdel for Realistic Solvation</i>
COSMO-SAC	<i>COnductor-like Screening MOdel Segment Activity Coefficient</i>
DSC	<i>Differential Scanning Temperature</i>
DTU	<i>Danmarks Tekniske Universitet</i>
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
ERM	Erro Relativo Médio
ESL	Equilíbrio Sólido-Líquido
NP	Número de pontos experimentais
NRTL	<i>Non-Random Two Liquid</i>
SAFT-VR	<i>Statistical Associating Fluid Theory of Variable Range</i>
UNIFAC	<i>UNiversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients</i>
UNIQUAC	<i>UNiversal QUAsi-Chemical</i>

Capítulo 1

Introdução

A demanda crescente de energia incentiva a busca por técnicas mais aprimoradas e maior entendimento dos processos de geração da mesma. Em relação ao petróleo, o entendimento da composição de óleos crus é de grande importância na sua exploração, uma vez que tem impacto direto na cadeia produtiva, desde a extração até o transporte, refino e produção. A composição dos óleos crus depende das condições geográficas e biológicas em que foram formados, sendo sua caracterização essencial para a construção e gerenciamento de reservatórios de maneira eficaz e eficiente. O óleo cru é usualmente dividido em quatro classes: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (BISSADA et al., 2016).

A instabilidade do óleo cru durante o processamento pode se dar tanto pela alta concentração de dióxido de carbono (CO₂) quanto por mudanças das condições termodinâmicas no processo. Essas condições causam deposição de sólidos orgânicos, principalmente devido à precipitação de moléculas formadas por uma mistura de compostos aromáticos complexa, resultantes do metabolismo bacteriano do óleo cru (BAILEY et al., 1973). Essas moléculas são conhecidas como asfaltenos e são os componentes mais pesados do óleo.

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, os asfaltenos normalmente são caracterizados como uma classe de solubilidade, sendo insolúveis

em *n*-alcanos e solúveis em aromáticos como o tolueno (SANTOS et al., 2019).

Os asfaltenos podem ser responsáveis por uma série de problemas na indústria do petróleo devido seu nível de agregação. Entre eles pode-se citar a estabilização de emulsões, aumento de viscosidade, e deposição e entupimento de tubulações e equipamentos. Para evitar a vulnerabilidade do processo à precipitação de asfalteno, faz-se necessário um estudo da solubilidade deste composto em diferentes solventes. Contudo, é importante encontrar uma molécula representativa para que seja possível realizar a modelagem dos sistemas.

Com base no que foi apresentado, o presente estudo tem por objetivo analisar a compatibilidade do asfalteno com diferentes solventes, por meio do cálculo do coeficiente de atividade em diluição infinita (do inglês IDAC - *Infinite Dilution Activity Coefficient*). Para isso, será utilizado o modelo quase preditivo COSMO-SAC (LIN; SANDLER, 2002), o qual utiliza informações oriundas de química quântica computacional. Para a caracterização da estrutura molecular do asfalteno, será usado o modelo Yen-Mullins (MULLINS, 2009), o qual é amplamente aceito para tal finalidade.

Como objetivos específicos do trabalho, pode-se mencionar os seguintes itens:

- cálculo do perfil sigma de uma molécula representativa de asfalteno de acordo com o modelo de Yen-Mullins;
- verificação do comportamento da molécula em mistura com solventes já descritos pela literatura utilizando o modelo COSMO-SAC;
- comparação dos resultados do modelo preditivo com resultados experimentais encontrados na literatura.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica e Conceitos Fundamentais

Neste capítulo serão abordadas as definições já conhecidas pela literatura dos objetos de estudo utilizados neste trabalho.

2.1 Asfaltenos

Os asfaltenos são compostos que apresentam o maior caráter aromático dentre os componentes mais pesados do óleo cru. São críticos em todos os aspectos da utilização do petróleo, incluindo a caracterização de reservatórios, produção, transporte, refino, modernização, pavimentação e revestimento de materiais (SANTOS et al., 2019). Os asfaltenos, os quais se apresentam no estado sólido, transmitem atributos cruciais ao fluido durante o seu processamento, sendo, muitas vezes, prejudiciais e resultando em propriedades como alta viscosidade, estabilidade de emulsão, baixos rendimentos de destilados e separação de fases inoportunas (MULLINS, 2009).

O primeiro modelo estrutural para o asfaleno foi proposto por Yen e Dickie em 1967 (YEN; DICKIE, 1967). Desde então, diversas atualizações foram realizadas e, dentre estas, está o modelo de Yen modificado ou modelo de Yen-Mullins (MULLINS, 2009). Este modelo considera uma cadeia moderadamente grande de um único hidrocarboneto aromático policíclico, PAH (do inglês, *polycyclic aromatic hydrocarbon*), formada por anéis benzênicos fundidos com uma arquitetura molecular de ilha e alcanos periféricos, sendo o peso molecular de aproximadamente 750 g/mol.

A Figura 2.1 mostra as diferentes fases em que a molécula de asfalto pode ser encontrada. As moléculas podem formar nano agregados com uma única e desordenada pilha de PAH no seu centro de, aproximadamente, seis moléculas. O exterior dos nano agregados predominam substituintes alcanos. Esses nano agregados podem formar agrupamentos (do inglês, *clusters*), não muito maiores que os nano agregados, sendo um conjunto aproximado de oito destes.

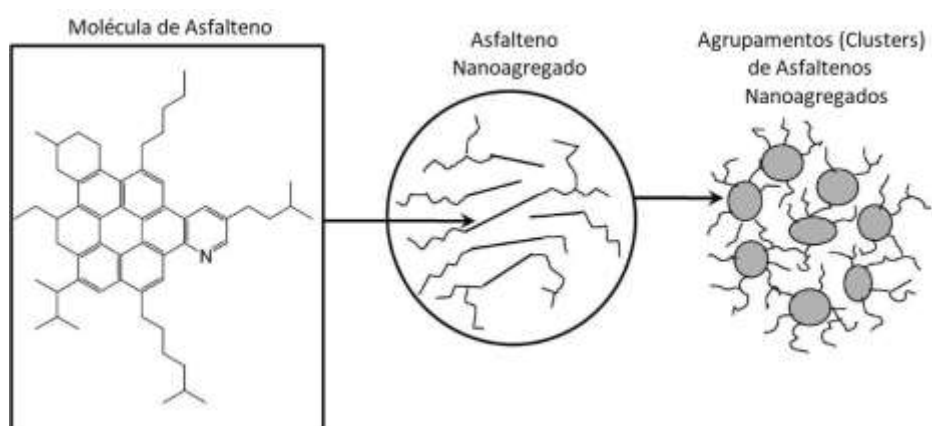


FIGURA 2.1. Modelo de Yen-Mullins. Estrutura predominante de uma molécula singular de asfalto (esquerda), nano agregados (centro), e *clusters* (direita). Fonte: adaptado de Mullins (2009)

Pode-se observar as estruturas moleculares dominantes do asfalto na Figura 2.2, sendo essas constituídas por um único PAH com ramificações laterais de cadeias de alcanos lineares. Mesmo considerados neutros em termos de carga, podem existir heteroátomos em sua estrutura, sendo eles principalmente o nitrogênio, enxofre e o oxigênio, que aparece em pequenos grupos (MULLINS, 2009).

A respeito das interações moleculares, o PAH é o sítio primário de atração, sendo polarizado, ele resulta em ligações dipolo induzido-dipolo induzido. Essa interação aumenta proporcionalmente ao número de anéis fundidos na estrutura do asfalto. Assim, as tendências de agregação são guiadas pelas forças de interação resultantes do PAH (MULLINS, 2009).

Devido a larga gama de propriedades diferentes, que dependem de condições temporais e geográficas, a definição dos asfaltos é feita como uma classe de solubilidade. Estes são insolúveis em *n*-alcanos, como o *n*-heptano, e solúveis em aromáticos

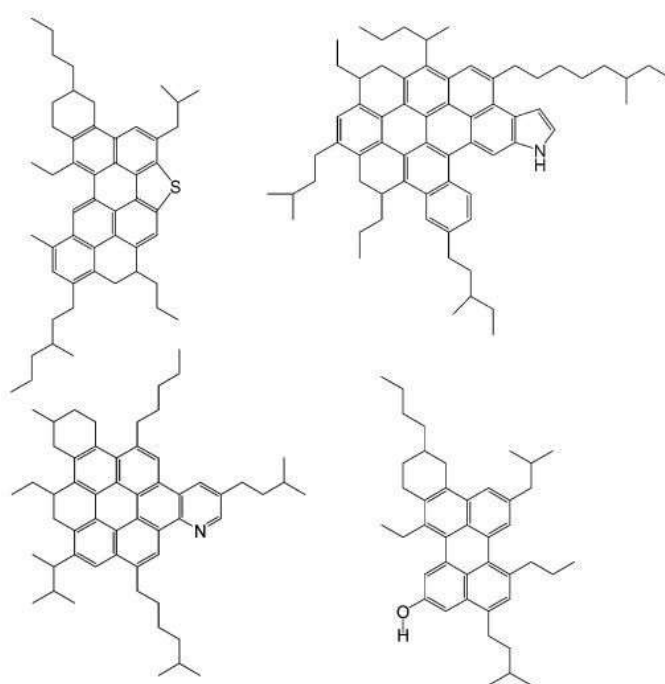


FIGURA 2.2. Estrutura molecular predominante proposta para o asfalteno. Fonte: adaptado de Mullins (2009)

como o tolueno. Essa consideração captura materiais de diferentes características de agregação mas não necessariamente de mesma identidade química, podendo representar asfaltenos provenientes de diversas fontes.

2.2 Coeficiente de atividade

Substâncias apresentam um comportamento diferente quando estão em mistura. Essa diferença de comportamento é resultado da interação entre as moléculas de substâncias diferentes e diferenças de tamanho ou forma. Estes desvios encontrados em misturas são usualmente descritos através do coeficiente de atividade - γ_i (LIN; SANDLER, 2002). O coeficiente de atividade é utilizado para mensurar o desvio com relação à uma solução ideal de cada componente i da mistura, sendo 1 seu valor ideal, o que corresponde a $\ln \gamma_i = 0$.

Uma condição necessária para o equilíbrio termodinâmico é a igualdade de temperatura, pressão e potencial químico de cada espécie - μ_i (energia de Gibbs parcial

molar de cada componente) em todas as fases existentes. Considerando um sistema de n fases e N componentes, o equilíbrio termodinâmico pode ser matematicamente escrito por:

$$T^1 = T^2 = \dots = T^n \quad (2.1a)$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^n \quad (2.1b)$$

$$\bar{G}_i^1 = \bar{G}_i^2 = \dots = \bar{G}_i^n \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.1c)$$

onde o subscrito i representa uma substância genérica da mistura, T a temperatura, P a pressão e \bar{G}_i^n a energia de Gibbs parcial molar da substância i na fase n .

Definido como a razão entre a fugacidade da substância i na mistura real e a fugacidade da substância i se a solução fosse um líquido ideal (Id), o coeficiente de atividade (γ_i) indica o quão distante está o sistema do comportamento ideal. Sendo a fugacidade traduzida do latim como a "tendência a escapar", ela indica a tendência de uma substância i de deixar a fase em que se encontra ou reagir. Matematicamente, o coeficiente de atividade é escrito como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.2)$$

onde x_i a fração molar de i no líquido, \hat{f}_i a fugacidade de i em solução e f_i a fugacidade de i puro.

O valor máximo do coeficiente de atividade é usualmente observado quando a concentração do soluto é próxima de zero. Nesta condição, pode-se imaginar uma única molécula de soluto cercada por solvente. Essa propriedade específica é chamada de coeficiente de atividade em diluição infinita, IDAC (do inglês *Infinite Dilution Activity Coefficient*), sendo uma maneira conveniente de se determinar a afinidade entre duas substâncias, logo o grau de solubilidade de um soluto em um solvente. Assim, estes dados serão utilizados para verificar a solubilidade da molécula de interesse, o asfalto, nos solventes citados na literatura.

2.3 Modelo COSMO-SAC

Na termodinâmica clássica, o coeficiente de atividade é frequentemente utilizado para descrever a não idealidade de misturas em fase líquida. Klamt (1995) propôs o primeiro modelo preditivo utilizando a solvatação das moléculas em um condutor, e desenvolveu o COSMO-RS (do inglês *Conductor-like Screening Model for Real Solvent*) para a determinação dessa propriedade. Posteriormente, baseando-se na teoria COSMO, onde o cálculo do coeficiente é feito a partir da energia livre de solvatação das moléculas de uma mistura, o modelo COSMO-SAC (*Conductor-like Screening Model Segment Activity Coefficient*) foi proposto por Lin e Sandler (2002).

O princípio associado aos modelos baseados na teoria COSMO é o da superfície acessível de uma molécula de soluto para o solvente. No processo ideal, ilustrado na Figura 2.3, a energia livre de solvatação representa a fração da energia de Gibbs associada a movimentação de uma molécula i fixada em uma posição em um gás ideal para uma posição fixada em uma solução (MULLINS et al., 2008). Nesta teoria, considera-se cada molécula como sendo composta pelos núcleos dos átomos, seus elétrons e uma superfície externa, onde uma carga aparente é induzida.

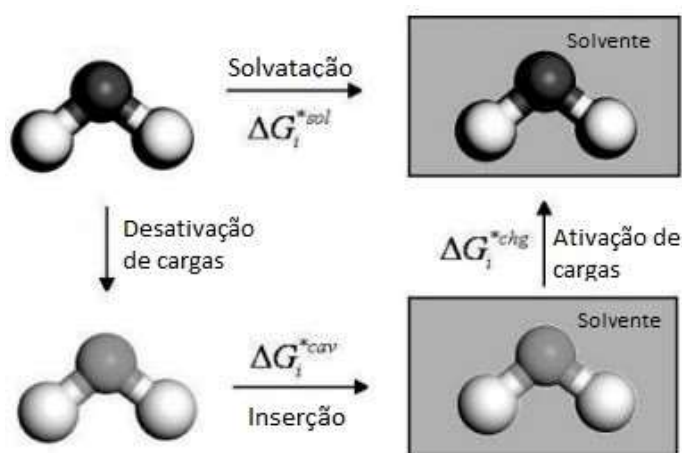


FIGURA 2.3. Diagrama conceitual do processo de solvatação do modelo baseado na teoria COSMO. Adaptado de: Mullins et al. (2008)

O modelo COSMO-SAC, é uma adaptação do modelo COSMO-RS, onde apenas

alguns dos parâmetros globais são ajustados. Além disso, esses parâmetros de entrada precisam ser estimados apenas uma vez, fazendo com que o modelo seja considerado (quase) totalmente preditivo. Em outras palavras, é um modelo capaz de representar uma mistura sem, necessariamente, utilizar dados experimentais sobre o sistema em questão.

Para a determinação destes parâmetros, a superfície da molécula é construída pela união de esferas, onde considera-se cada átomo um núcleo centrado numa esfera de raio definido, sendo uma simplificação da molécula. Essa representação permite, através da química quântica computacional, definir informações importantes da substância que serão utilizadas pelo modelo COSMO-SAC.

Para a determinação destes parâmetros, primeiro é obtida a distribuição tridimensional das cargas aparentes induzidas na superfície da molécula. Após, essa informação é reproduzida em duas dimensões, no que denomina-se perfil sigma (ou perfil- σ), conforme pode ser observado na Figura 2.4 para a água e o tolueno.

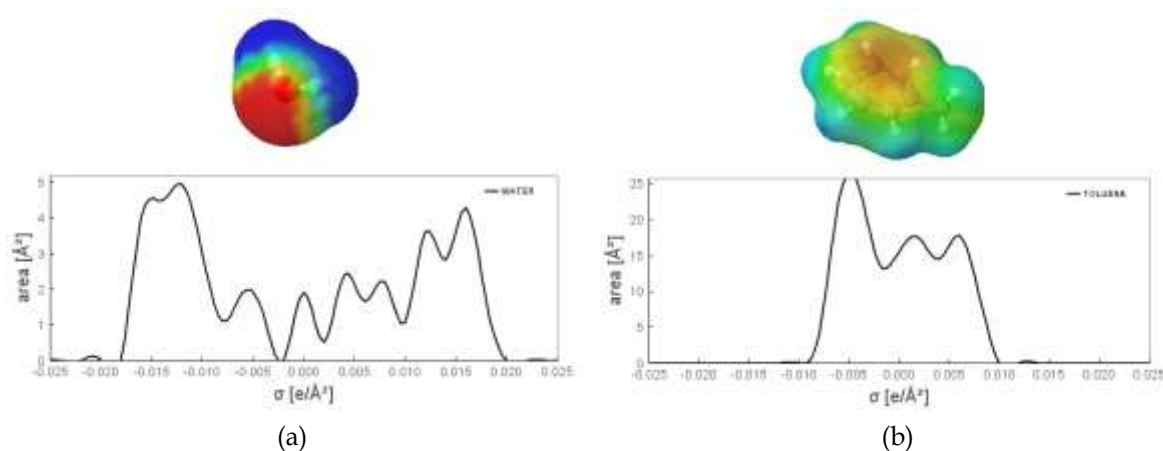


FIGURA 2.4. Distribuição tridimensional de carga aparente induzida e perfil sigma da molécula de (a) água e (b) tolueno.

No modelo COSMO-SAC o coeficiente de atividade é considerado como sendo resultante de duas parcelas, uma residual e outra combinatorial. Assumindo o logaritmo do coeficiente de atividade do componente i em mistura $\ln \gamma_i$, tem-se a soma do termo de contribuição residual, $\ln \gamma_i^{res}$, e do termo de contribuição combinatorial,

$\ln \gamma_i^{comb}$:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (2.3)$$

A contribuição residual é definida como o resultado da diferença de energia livre envolvida na restauração das cargas em volta da superfície da molécula do soluto em solução, s , e a restauração das cargas em um líquido puro, i (STAUDT et al., 2018; POSSANI; SOARES, 2019):

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_{m \in i} \frac{Q_m^i}{a_{eff}} \cdot \ln \Gamma_m^s - \ln \Gamma_m^i \quad (2.4)$$

onde a_{eff} é a área superficial de um segmento, o qual é o mesmo para todas as moléculas e é um dos parâmetros universais deste modelo; $\ln \Gamma_m^s$ é o logaritmo do coeficiente de atividade do segmento m em solução e $\ln \Gamma_m^i$ no líquido puro, dado pelas equações "auto-consistentes":

$$\ln \Gamma_m^s = -\ln \sum_{n \in s} p_n^s \Gamma_n^s e^{\frac{-\Delta W_{m,n}}{RT}} \quad (2.5)$$

$$\ln \Gamma_m^i = -\ln \sum_{n \in i} p_n^i \Gamma_n^i e^{\frac{-\Delta W_{m,n}}{RT}} \quad (2.6)$$

O perfil- σ da mistura é construído com base na probabilidade de encontrar o segmento m na mistura s :

$$p_n^s = \frac{x_i Q_m^i}{\sum_j x_j Q_j^i} \quad (2.7)$$

e a probabilidade de encontrar o segmento m em um líquido puro i (perfil- σ do componente puro) é:

$$p_m^i = \frac{Q_m^i}{Q^i} \quad (2.8)$$

onde Q_m^i é a área superficial do segmento m na molécula i , e $Q^i = \sum_{m \in i} Q_m^i$ é a cavidade total da área superficial da molécula i .

Finalmente, a energia de interação para cada contato entre os segmentos m e n pode ser computada sob diferentes suposições. Usando a formulação de Lin e Sandler (2002), essas interações são computadas como função dos segmentos de carga σ_m e σ_n :

$$\Delta W_{m,n} = \frac{a^j}{2} (\sigma_m - \sigma_n)^2 + c_{hb} \max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{hb}] \times \min[0, \sigma_{don} + \sigma_{hb}] \quad (2.9)$$

$$\alpha^l = f_{pol} \frac{0,3a_{eff}^3}{s_0} \quad (2.10)$$

onde α^l é a constante de desajuste de energia; $s_0 = 2,395 \times 10^{-4}$ ($e^2 \text{ mol} / (\text{kcal } \text{Å})$) é a permissividade do vácuo; f_{pol} é o fator de polarização; c_{hb} é a constante de ligação de hidrogênio (do inglês, *hydrogen bonding*); σ_{hb} é o valor sigma corte para ligações de hidrogênio, σ_{acc} e σ_{don} são os maiores e menores valores de σ_m e σ_n (POSSANI; SOARES, 2019).

O tamanho e forma da molécula do soluto determinam a matriz da cavidade formada dentro do solvente. A energia envolvida na formação da cavidade está relacionada com a contribuição combinatorial do coeficiente de atividade, γ_i^{comb} , que leva em consideração as diferenças entre forma e tamanho das moléculas. Para o equacionamento desta parcela, o modelo COSMO-SAC incorpora a expressão de Staverman-Guggenheim (S-G), conforme utilizado para precipitação de asfalteno em solventes orgânicos (ISLAM et al., 2017).

A formulação que melhor representa o termo combinatorial é a computada pela Equação de Flory-Huggins melhorada, ou seja, com o incremento dos termos S-G (SOARES, 2011):

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \varphi_i + 1 - \frac{\varphi_i}{z} - \frac{z}{2} \ln \frac{\varphi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i} \quad (2.11)$$

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}; \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.12)$$

onde, φ_i é a fração volumétrica, θ_i é a fração de área superficial, z é o número de ordenação, e r_i e q_i são os parâmetros volumétricos padronizados ($66,69 \text{ Å}^3$), e q é o parâmetro padronizado para área superficial ($79,53 \text{ Å}^2$) (LIN; SANDLER, 2002). Na Equação 2.11 os três primeiros termos são referentes à contribuição de Flory-Huggins e o último a contribuição de Staverman-Guggenheim.

Capítulo 3

Metodologia

Neste trabalho foram realizadas análises de solubilidade e compatibilidade entre solutos e solventes utilizando a ferramenta JCOSMO através do modelo preditivo COSMO-SAC com o pacote de química quântica GAMESS (SIGMA-LVPP, 2018). Ainda, no presente estudo, para a contribuição combinatorial do modelo COSMO-SAC levou-se em consideração apenas a contribuição de Flory-Huggins. Foi utilizada a parametrização GMH1808 versão 2018/11, disponível no site do repositório do banco de dados SIGMA-LVPP <<https://github.com/lvpp/sigma>>. Essa parametrização utiliza perfis sigma de compostos obtidos pelo pacote de química computacional GAMESS contidos nesse mesmo repositório e leva em consideração múltiplas constantes de energia de ligação de hidrogênio.

Neste capítulo será apresentado: as moléculas utilizadas em tais investigações; os solventes selecionados com base na literatura; os cálculos de equilíbrio sólido-líquido; e as ferramentas computacionais utilizadas.

3.1 Escolha da Molécula Representativa

Asfaltenos são representados coletivamente por inúmeras moléculas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (do inglês, *polycyclic aromatic hydrocarbon* ou PAH) com estrutura semelhante e diferenças sutis entre os anéis aromáticos fundidos, cadeias laterais de alcanos, grupos funcionais e heteroátomos. Sendo assim o perfil sigma de uma única molécula pode não representar a coletividade natural da classe (ISLAM et al., 2017).

Para o cálculo de propriedades de maneira preditiva, o modelo COSMO-SAC requer uma estrutura molecular para determinação do perfil sigma e volume de cavidade. Portanto, é necessária a escolha de uma molécula que se considere representativa e, preferencialmente, já tenha sido debatida em relação aos dados experimentais descritos na literatura. Assim, optou-se pela estrutura molecular representada pela Figura 3.1, utilizada por Islam et al. (2017) no estudo da precipitação de asfaltenos em solventes orgânicos via COSMO-SAC.

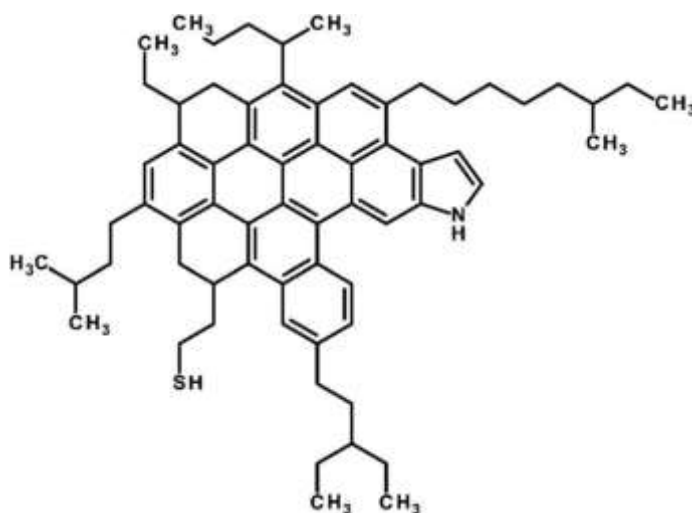


FIGURA 3.1. Estrutura Molecular Representativa do Asfalteno. Fonte: adaptado de Islam et al. (2017)

Além desta representação, buscou-se por uma possível solução mais simplificada, com as características predominantes similares às do asfalteno, como a sua aromaticidade. Logo, optou-se pela molécula de antraceno, cuja estrutura molecular pode ser observada na Figura 3.2.

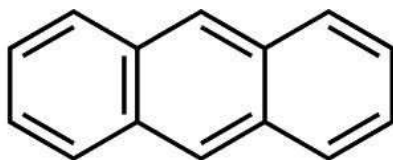


FIGURA 3.2. Estrutura molecular do Antraceno.

O antraceno consiste em uma molécula aromática policíclica com três anéis ben-

zênicos condensados linearmente e possui características semelhantes ao asfalto em termos de solubilidade (solúvel em tolueno e insolúvel em n-alcenos). A escolha desta molécula se dá pela sua simplicidade e pela existência de dados experimentais e computacionais consolidados na literatura. A existência de dados experimentais confiáveis é de suma importância no estudo envolvendo modelos preditivos (como o COSMO-SAC), pois necessita-se garantir que modelo é capaz de prever de forma satisfatória o comportamento real das misturas avaliadas.

3.2 Obtenção do Perfil Sigma

O perfil sigma (ou perfil- σ) de uma estrutura molecular estabelece a relação entre uma fração da superfície da molécula e sua densidade de carga correspondente. É obtido a partir de cálculos da química quântica através da estrutura eletrônica molecular e é uma das informações chave necessária para os modelos do tipo COSMO. Os cálculos são realizados por pacotes de química quântica computacional, mas existem algumas bibliotecas abertas com perfis sigma pré-calculados de diversas moléculas, um exemplo é o banco de dados encontrado no seguinte endereço eletrônico: <www.design.che.vt.edu> (ISLAM et al., 2017).

Neste trabalho foram utilizados os perfis de um repositório *online* do GitHub com dados de perfil sigma de diversas substâncias e arquivos iniciais dessas moléculas, que está disponível na forma gratuita para o uso pela comunidade acadêmica. A página pode ser acessada pelo seguinte endereço eletrônico: <<https://github.com/lvpp/sigma.git>>. Esse banco de dados é aberto podendo ser expandido, uma vez que nem todas as substâncias já estão calculadas e as vezes se faz necessário o cálculo de perfis específicos, como é o caso do asfalto.

Dentre os métodos mais conhecidos para o cálculo da estrutura eletrônica estão os baseados na aproximação de Hartree-Fock (HF) e suas variações na descrição da correlação eletrônica. Este método é baseado na obtenção de uma solução aproximada da equação de Schrödinger para átomos e moléculas, obtendo uma função de onda molecular ($\varphi(r)$), de onde qualquer informação mensurável pode ser extraída, inclusive o perfil sigma (FERRARINI et al., 2018).

Para o presente estudo, a construção do perfil sigma da estrutura molecular representativa do asfalto foi realizada utilizando a mesma metodologia apresentada por Ferrarini et al. (2018). Nesse trabalho, os autores testaram diferentes teorias quânticas para o cálculo da estrutura atômica e validaram estes cálculos utilizando dados do coeficiente de atividade a diluição infinita (IDAC), calculados pelo modelo COSMO-SAC (LIN; SANDLER, 2002). Dentre os modelos testados, a aproximação HF com o conjunto de base TZVP (do inglês, *Triple Zeta Valence plus Polarization*), que considera a polarização das moléculas, conforme apresentado por Schafer et al. (1994), levou a coeficientes de diluição infinita que apresentaram melhores correlações com os dados experimentais para um amplo conjunto de espécies.

O pacote de química quântica computacional utilizado, GAMESS (do inglês, *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*), possui livre acesso para a comunidade acadêmica. O uso da química quântica possibilita a resolução de problemas baseados nas interações eletrônicas e intermoleculares em misturas. Enquanto métodos clássicos de estimativa de contribuições de grupo possam oferecerem previsões robustas, os métodos de mecânica quântica apresentam uma viável, embora menos confiável, alternativa para estimar o comportamento da fase sem extensivos dados experimentais (WANG et al., 2009).

3.3 Cálculos de Solubilidade

Cada sistema sólido-líquido apresenta uma capacidade de dissolução diferente. Sendo assim, o equilíbrio sólido-líquido (ESL) é de grande interesse técnico na indústria do petróleo devido à precipitação de PAH durante, principalmente, o processo de refino causando o entupimento de tubulações (GHANIMA et al., 2002).

Para o estudo desse fenômeno parte-se do critério de equilíbrio químico das fases sólida e líquida:

$$\hat{f}_i^s = \hat{f}_i^l \quad (3.1)$$

onde \hat{f}_i^s e \hat{f}_i^l representam as fugacidades do componente i na mistura nas fases sólida e líquida, respectivamente, para uma dada temperatura e pressão (KORETSKY, 2007).

Considerando que a fase sólida contém apenas a espécie pura i e escolhendo o coeficiente de atividade para descrever as não idealidades no líquido, chega-se a:

$$f_i^s = x_i \gamma_i f_i^l \quad (3.2)$$

onde f_i^s é a fugacidade do componente i no sólido puro, x_i é a fração molar de saturação do soluto em solução, ou seja, a solubilidade do soluto no solvente, γ_i é o coeficiente de atividade que descreve a não idealidade na fase líquida e f_i^l é a fugacidade de i puro na fase líquida.

A Equação 3.2 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$x_i \gamma_i = \frac{f_i^s}{f_i^l} \quad (3.3)$$

e ainda, pode-se relacionar o lado direito da equação com a definição de fugacidade para as espécies puras:

$$g_i^s - g_i^l = RT \ln \frac{f_i^s}{f_i^l} \quad (3.4)$$

onde g_i^s e g_i^l representam a energia de Gibbs do componente i nas fases sólida e líquida, respectivamente. O termo do lado esquerdo da equação é igual à energia de Gibbs de fusão, Δg_{fus} . Substituindo na Equação 3.3 e rearranjando:

$$\ln [x_i \gamma_i] = \frac{\Delta g_{fus}}{RT} = \frac{\Delta h_{fus}}{RT} - \frac{\Delta s_{fus}}{R} \quad (3.5)$$

onde a Δg_{fus} é a variação de energia de Gibbs envolvida no processo de fusão do mesmo componente e, analogamente, as variações de entalpia e entropia são representadas por Δh_{fus} e Δs_{fus} , respectivamente.

Normalmente, a entalpia (calor) e entropia de fusão são conhecidas em uma temperatura especificada - a temperatura de fusão, T_m (do inglês, *melting temperature*). Para isso, é necessário a construção de um caminho termodinâmico para a determinação da entalpia e entropia de fusão à qualquer temperatura (KORETSKY, 2007). Tal caminho está ilustrado na Figura 3.3.

Relacionado os três passos apresentados na Figura 3.3, tem-se a seguinte equação:

$$\Delta h_{fus}(T) = \int_T^{T_m} c_p^S dT + \Delta h_{fus}(T_m) + \int_{T_m}^T c_p^L dT = \Delta h_{fus}(T_m) + \int_{T_m}^T \Delta c_p dT \quad (3.6)$$

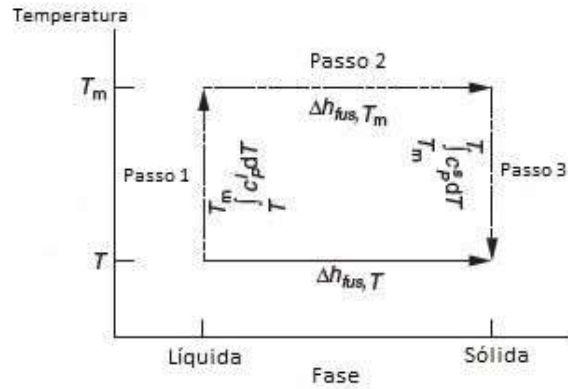


FIGURA 3.3. Caminho termodinâmico de fusão para o cálculo de Δh_{fus} à uma dada temperatura T para uma T_m disponível. Δs_{fus} é calculada de maneira análoga. Fonte: adaptado de Koretsky (2007).

$$\Delta s^{fus}(T) = \int_T^{T_m} \frac{c_p^L}{T} dT + \Delta s^{fus}(T_m) + \int_{T_m}^T \frac{\Delta c_p^L}{T} dT = \Delta s^{fus}(T_m) + \int_{T_m}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (3.7)$$

onde Δc_p representa a diferença entre os calores específicos das fases sólida e líquida, c_p^S e c_p^L , respectivamente. Sabendo-se que a energia de Gibbs de fusão é nula, $\Delta g_{fus} = 0$ na temperatura de fusão, a Equação 3.7 pode ser reescrita como:

$$\Delta s^{fus}(T) = \frac{\Delta h_{fus}}{T_m}(T_m) + \int_{T_m}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (3.8)$$

Assim, a Equação 3.5 assume a seguinte forma:

$$\ln[x_i \gamma_i] = \frac{\Delta h_{fus, T_m}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) - \frac{1}{R} \int_{T_m}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT + \frac{1}{R} \int_{T_m}^T \Delta c_p dT \quad (3.9)$$

Considerando Δc_p constante com a temperatura, a equação torna-se:

$$\ln[x_i \gamma_i] = \frac{\Delta h_{fus, T_m}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \left(1 - \frac{T_m}{T} \right) - \ln \frac{T}{T_m} \quad (3.10)$$

Cálculos de solubilidade para a molécula de antraceno foram realizados com a intenção de comparar de maneira qualitativa os resultados obtidos através do modelo preditivo COSMO-SAC com dados experimentais discutidos na literatura. Para esta comparação foram utilizados os dados experimentais das propriedades puras do antraceno, sendo a temperatura de fusão (T_m) igual a 488,94 K e a entalpia de fusão (Δh_{fus}) igual a 29.370 J/mol (BARTON, 1991). Os dados experimentais de solubilidade, expressos em termos de fração molar, foram fornecidos por Ghanima et al. (2002)

e Cepeda e Diaz (1996), e estão relatados na Tabela 3.1. O equilíbrio sólido-líquido, neste trabalho, foi calculado com a ferramenta computacional JCOSMO e a Figura 3.4 ilustra a comparação dos dados experimentais com os dados preditivos nas curvas de equilíbrio sólido-líquido das misturas na interface do programa.

TABELA 3.1. Dados experimentais de solubilidade de antraceno expressos em termos de fração molar. Fonte: (a) Ghanima et al. (2002) e (b) Cepeda e Diaz (1996)

Solvente	Temperatura (K)	Fração Molar (10^3)
Tolueno ^a	293	6.105
Tolueno ^a	298	7.282
Tolueno ^a	303	8.506
Tolueno ^a	308	10.533
Tolueno ^a	313	11.196
Tolueno ^a	318	14.238
Tolueno ^a	323	15.915
2-Propanol ^a	293	0.189
2-Propanol ^a	298	0.370
2-Propanol ^a	303	0.426
2-Propanol ^a	308	0.575
2-Propanol ^a	313	0.740
2-Propanol ^a	318	0.733
2-Propanol ^a	323	1.092
Heptano ^a	293	1.204
Heptano ^a	298	1.351
Heptano ^a	303	1.856
Heptano ^a	308	1.768
Heptano ^a	313	2.348
Heptano ^a	318	3.264
Heptano ^a	323	3.430
Metil-Etil-Cetona ^b	298	4.77
Metil-Etil-Cetona ^b	303	5.91
Metil-Etil-Cetona ^b	308	7.12
Metil-Etil-Cetona ^b	313	8.50
Metil-Etil-Cetona ^b	318	13.36
Acetonitrila ^b	298	0.66
Acetonitrila ^b	303	0.93
Acetonitrila ^b	308	1.35
Acetonitrila ^b	313	1.96
Acetonitrila ^b	318	2.70

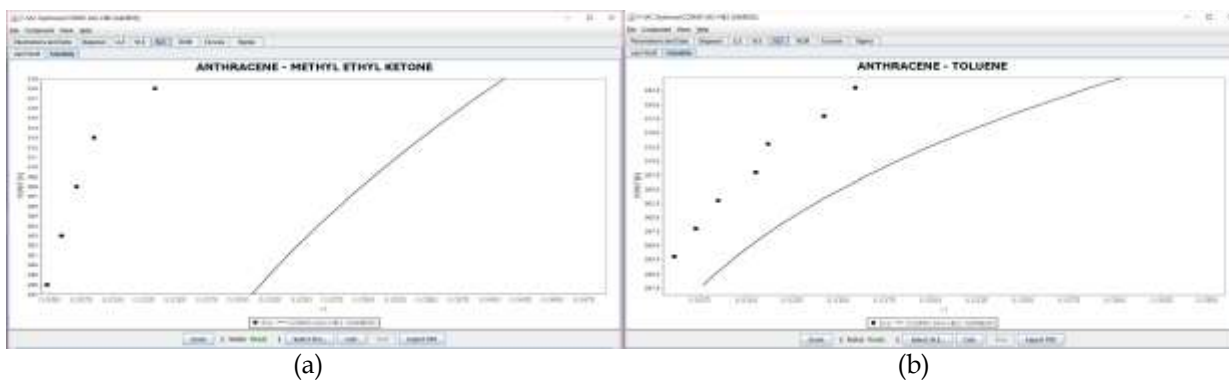


FIGURA 3.4. Interface do programa JCOSMO para o cálculo de equilíbrio sólido-líquido com o modelo COSMO-SAC e pacote computacional GAMESS em comparação com os dados experimentais da mistura (a) Antraceno/Metil-Etil-Cetona (GHANIMA et al., 2002) e (b) Antraceno/Tolueno (CEPEDA; DIAZ, 1996).

3.4 Análise da compatibilidade do asfalteno com solventes

A compatibilidade dos asfaltenos com os solventes pode ser analisada através dos valores do coeficiente de atividade a diluição infinita (ou de seu logaritmo natural) do soluto em mistura. Sabendo que uma solução ideal apresenta coeficiente de atividade igual a 1 (ou zero para seu logaritmo natural), sabe-se que valores abaixo do ideal representam a predominância de forças de atração entre as moléculas de soluto e solvente, ou seja, há afinidade entre as substâncias. Por outro lado, valores acima de 1 indicam que as forças de repulsão são dominantes e, conseqüentemente, há menos afinidade entre as espécies envolvidas.

Para esta análise foram considerados os solventes apresentados por Islam et al. (2017), uma vez que neste trabalho os autores também apresentam os valores experimentais e discutem seus resultados. Além destes, foram testados solventes mais comuns como água, ácido acético, etanol, entre outros.

Os solventes testados neste trabalho foram: *n*-pentano; *n*-hexano; *n*-heptano; *n*-octano; *n*-decano; *i*-pentano; *c*-hexano; tolueno; *t*-butil-benzeno; nitrobenzeno; diclorometano; acetona; metanol; *n*-dodecano; *n*-heptadecano; *c*-decano; *n*-nonadecano;

1-eicosanol; *n*-heneicosano; água; etanol; dietanolamina; 1-decanol; ácido acético; *n*-butanol; 2-butanol; *n*-propanol; *n*-pentanol; 1-hexanol.

Os cálculos foram feitos tanto para a molécula representativa de asfalto (Figura 3.1) quanto para a molécula de antraceno (Figura 3.2). Para a predição do IDAC e $\ln(\text{IDAC})$ utilizou-se o programa computacional JCOSMO (GERBER; SOARES, 2010), disponível em <<https://code.google.com/archive/p/JCOSMO/>>.

O JCOSMO foi desenvolvido no Laboratório Virtual de Predição de Propriedades (LVPP) no Departamento de Engenharia Química da UFRGS e constitui no primeiro *software* para estudo de modelos termodinâmicos empregando mecânica quântica no Brasil. Este programa é capaz de realizar cálculos termodinâmicos utilizando perfis sigma previamente calculados, sendo uma implementação do modelo COSMO-SAC na linguagem de programação Java (GERBER; SOARES, 2010).

Uma vez executado o programa JCOSMO, foi selecionado o modelo COSMO-SAC-HB2 com o pacote de química quântica GAMESS e sua interface inicial pode ser observada na Figura 3.5. Além disso, a ferramenta permite a visualização das superfícies de cargas induzidas das substâncias selecionadas, conforme ilustrado na Figura 3.6, e o perfil sigma, ilustrado na Figura 3.7.

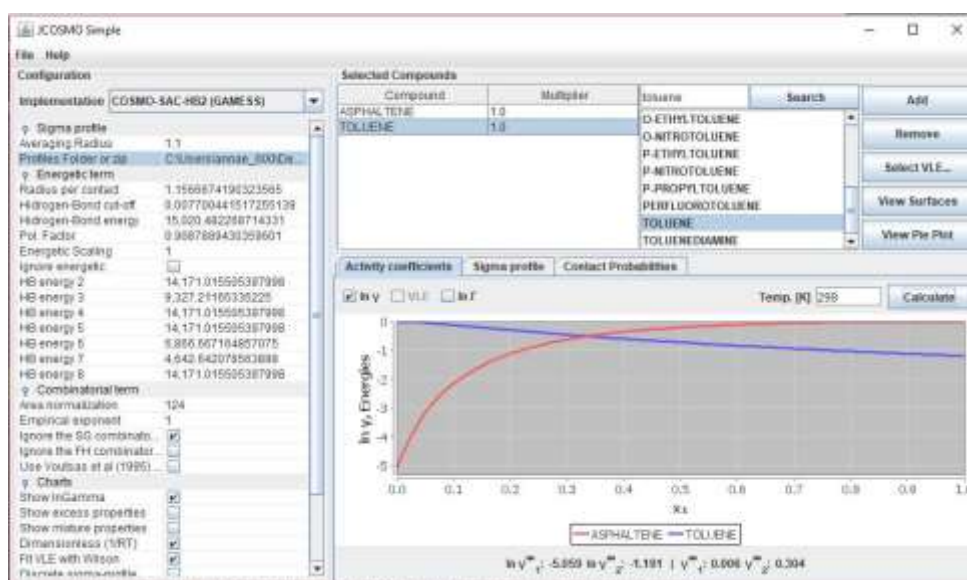


FIGURA 3.5. Interface da ferramenta computacional JCOSMO, utilizando COSMO-SAC e GAMESS, com a seleção das substâncias asfalto e tolueno e cálculo do logaritmo natural do coeficiente de atividade a diluição infinita (IDAC).

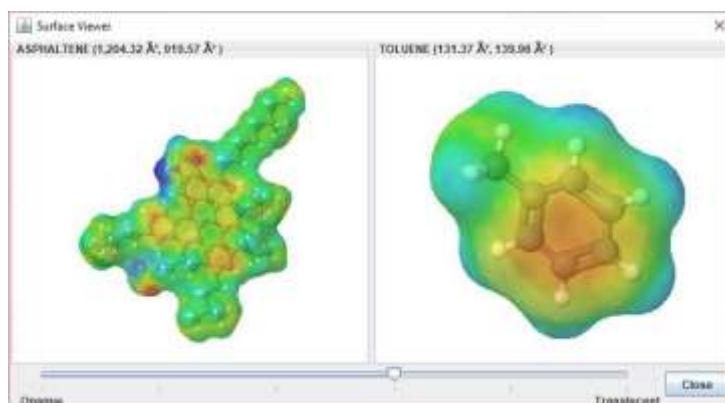


FIGURA 3.6. Interface da ferramenta computacional JCOSMO com a representação da superfície de densidade de cargas das substâncias selecionadas, asfalto e tolueno.

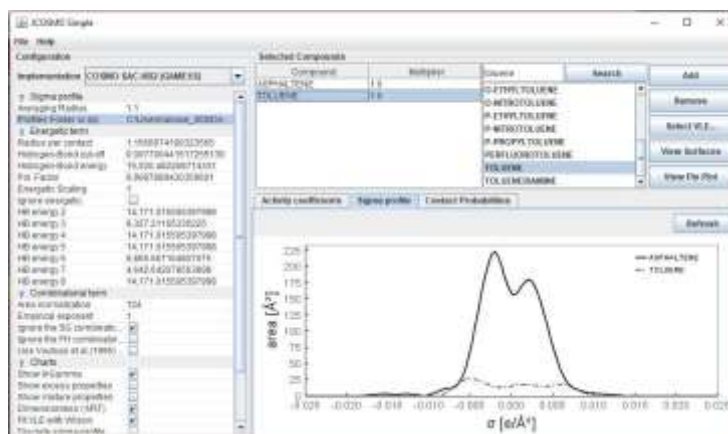


FIGURA 3.7. Interface da ferramenta computacional JCOSMO com a representação do perfil sigma das substâncias selecionadas, asfalto e tolueno

Após a obtenção dos valores do coeficiente de atividade foram analisados os resultados de maneira qualitativa juntamente com as conclusões apresentadas por Islam et al. (2017). Posteriormente, os resultados foram validados através dos cálculos de solubilidade realizados para a molécula de antraceno utilizando a ferramenta JCOSMO e os resultados experimentais.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados os resultados referentes ao estudo da solubilidade da molécula de asfalto e antraceno utilizando o modelo termodinâmico preditivo COSMO-SAC.

4.1 Representação do Asfalto

Os asfaltos, por serem representados como uma classe de solubilidade, não possuem uma única molécula representativa e não há dados do perfil sigma desta substância disponíveis na literatura. Para a construção do perfil sigma, a partir da molécula escolhida (Figura 3.1) utilizada por Islam et al. (2017), iniciou-se com a determinação da distribuição de cargas desta estrutura através do método HF com a função de base TZVP. Após determinados os cálculos de densidade eletrônica da estrutura, os perfis sigma resultantes foram gerados e utilizados pelo JCOSMO através do modelo COSMO-SAC.

4.1.1 Estrutura de Cargas

A estrutura tridimensional de cargas induzidas da molécula de asfalto está representada na Figura 4.1. Essa superfície de cargas foi gerada sem otimização rigorosa da sua geometria e o tempo computacional do cálculo COSMO foi de 54 horas, 28 minutos e 30 segundos em um computador com processador Intel Core i7-3770S @ 3.10 GHz e 8 GB de memória RAM com sistema operacional Ubuntu versão 16.04 LTS.

A cor verde representa a neutralidade de cargas, a cor vermelha uma densidade de carga induzida positiva e a cor azul a densidade de carga induzida negativa. A Figura 4.2 ilustra moléculas com densidades de carga induzida típicas de hidrocarbonetos alifáticos, como o *n*-pentano, e aromáticos, como o tolueno.

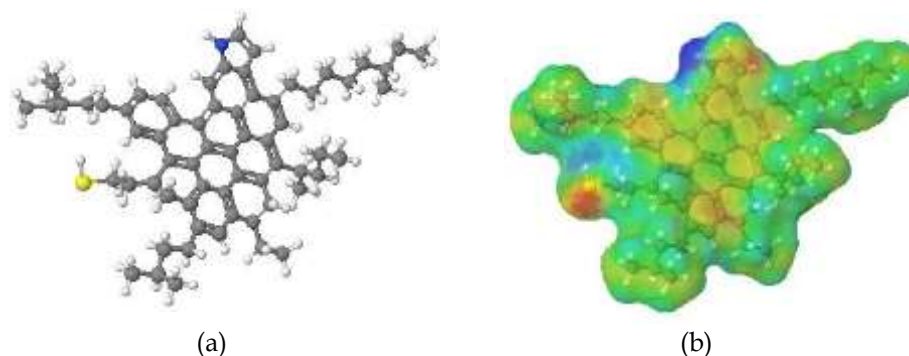


FIGURA 4.1. (a) Representação da molécula tridimensional representativa do asfalteno, contendo dois heteroátomos, o enxofre (S) em amarelo e o nitrogênio (N) em azul. (b) Representação da superfície de cargas da molécula tridimensional do asfalteno. Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

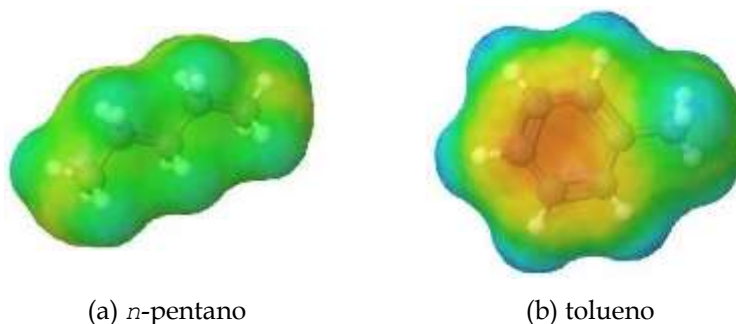


FIGURA 4.2. (a) Densidade de cargas na estrutura tridimensional do *n*-pentano. (b) Densidade de cargas na estrutura tridimensional do tolueno. Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

Através da análise da densidade eletrônica da estrutura molecular do asfalteno é possível observar que as cadeias laterais apresentam uma neutralidade de cargas, o que é esperado em hidrocarbonetos alifáticos simples, como é evidenciado na mo-

lécua de *n*-pentano na Figura 4.2(a), sendo este um *n*-alcano de cadeia simples. Na região central da estrutura é possível observar alguns tons avermelhados devido a alta polaridade induzida positiva pela aromaticidade dos PAHs, mesmo comportamento de aromáticos típicos como o tolueno, como apresentado na Figura 4.2(b). Em torno no átomo de enxofre, também percebe-se a presença de uma polaridade induzida positiva. Por outro lado, na área do átomo de nitrogênio nota-se uma coloração azulada que indica uma forte polaridade induzida negativa.

Além da molécula de asfalto, também utilizou-se a molécula de antraceno como uma simplificação para visualização das características predominantes dos grupos de moléculas de asfalto. Os parâmetros para essa molécula já foram calculados e estão disponíveis na biblioteca utilizada neste trabalho.

Na Figura 4.3 há a representação da densidade de cargas induzidas na superfície do antraceno, sendo possível observar um perfil predominantemente aromático, como na molécula de tolueno, e cargas induzidas levemente negativas devido aos hidrogênios ligados aos anéis aromáticos condensados.

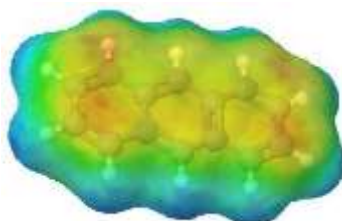


FIGURA 4.3. Densidade de cargas na estrutura tridimensional do antraceno. Fonte: Representação gerada no programa JCOsmo.

4.1.2 Perfil Sigma

O perfil sigma de uma estrutura molecular é apresentado por um gráfico bidimensional da distribuição de cargas, onde a área superficial da molécula é relacionada com sua respectiva densidade de carga (σ), ou seja, com a carga por unidade de área. O perfil sigma da estrutura molecular do asfalto escolhida para o presente estudo pode ser observado na Figura 4.4. Na figura é possível analisar um perfil centrado na neu-

tralidade de cargas, com uma maior predominância da polaridade induzida negativa.

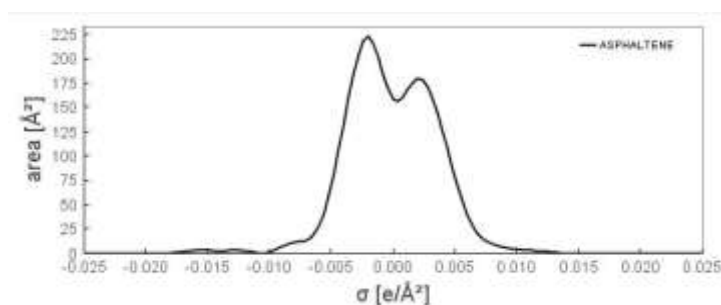


FIGURA 4.4. Perfil sigma do asfalto. Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

A solubilidade, quando analisada em termos de perfil sigma, segue o pressuposto de que "semelhante dissolve semelhante", assim as moléculas que apresentam afinidade tendem a ter perfis semelhantes. Devido a presença de anéis benzênicos condensados e a característica predominantemente aromática das moléculas de asfalto presume-se que o perfil sigma desta molécula seja semelhante ao da molécula de tolueno. Porém, ao comparar o perfil sigma da molécula de asfalto com aqueles das moléculas de *n*-pentano e tolueno (Figura 4.5), nota-se uma similaridade maior com o *n*-pentano do que com o tolueno, diferentemente do que era esperado devido à presença de anéis aromáticos na molécula.

Por outro lado, quando analisa-se o perfil sigma da molécula de antraceno, também representado na Figura 4.5(c), nota-se um perfil predominantemente aromático, ou seja, um perfil um pouco mais largo, com picos significativamente maiores nas extremidades e uma densidade de carga menor na região neutra. Pode-se, então, observar uma semelhança maior com a distribuição de cargas apresentada pelo tolueno, o que é o esperado devido à presença de anéis aromáticos.

Quando os perfis sigmas das moléculas citadas são comparados de maneira sobreposta, como na Figura 4.6, observa-se, principalmente, a diferença significativa de área superficial entre a molécula de asfalto e as moléculas de antraceno e tolueno. Ainda, nota-se uma alta compatibilidade da mistura antraceno/tolueno, uma vez que seus perfis sigma sobrepostos apresentam uma distribuição de cargas bem semelhan-

tes.

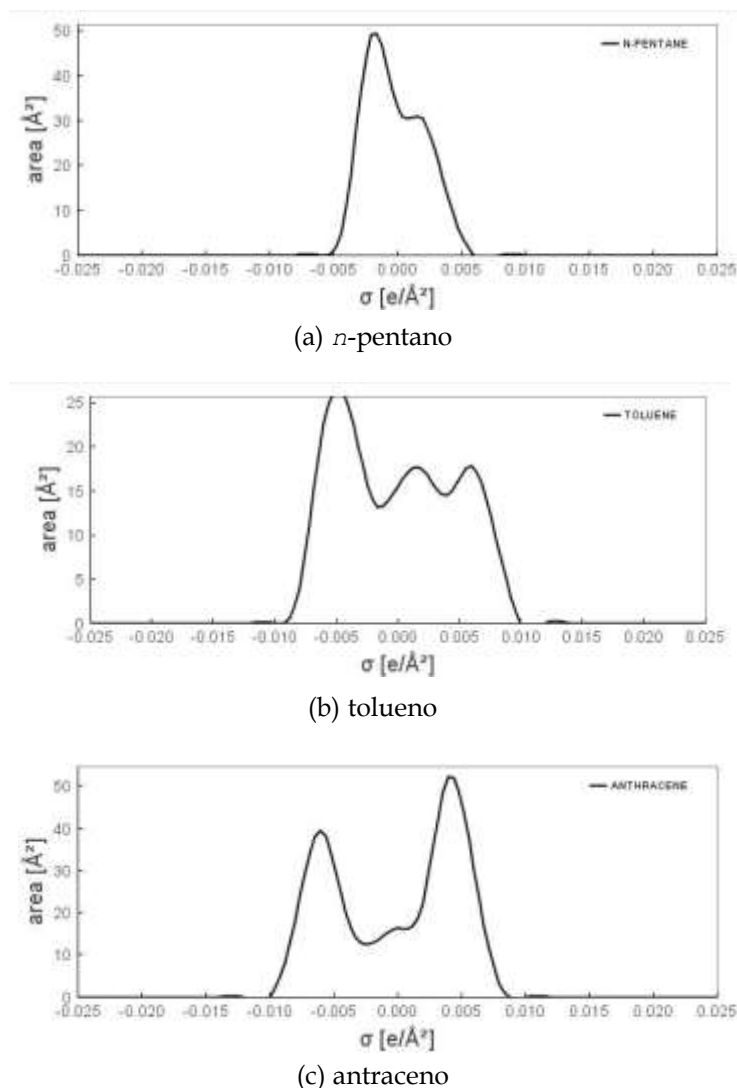


FIGURA 4.5. Perfil sigma das moléculas de (a) *n*-pentano, (b) tolueno e (c) antraceno. Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

Através da sobreposição, também é possível observar a diferença expressiva na distribuição de cargas entre o antraceno e o *n*-pentano, o que justifica a insolubilidade entre essas substâncias. Por outro lado, quando trata-se da sobreposição entre o asfalto e o *n*-pentano, o perfil sigma do solvente está completamente dentro da área do perfil sigma do soluto, indicando uma alta solubilidade entre estas substâncias, o que não é observado experimentalmente (ISLAM et al., 2017).

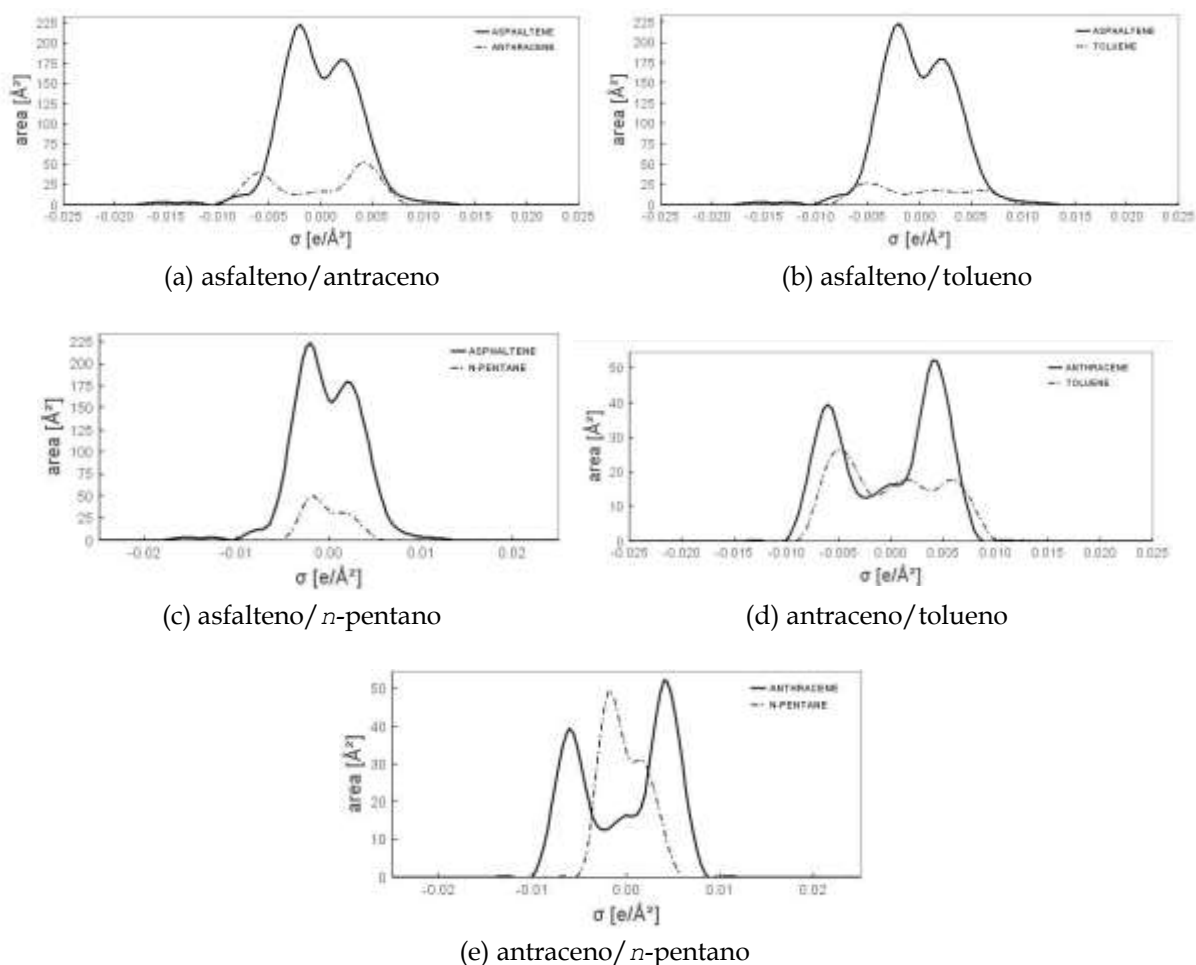


FIGURA 4.6. Perfis sigma sobrepostos das moléculas de asfalteno, antraceno e tolueno. Fonte: Representação gerada no programa JCOSMO.

Ao realizar estas comparações entre perfil sigma pode-se observar a baixa representatividade da molécula selecionada para o asfalteno quanto ao seu caráter aromático. Por outro lado, foi possível identificar que o antraceno apresenta as características esperadas para o asfalteno, ou seja, têm um perfil aromático acentuado, sendo assim indica um bom início na representação para o estudo da solubilidade dessa substância.

4.2 Solubilidade do Antraceno

Pra o cálculo da solubilidade do antraceno utilizou-se o *software* JCOSMO, e assim validou-se de maneira qualitativa os dados obtidos pela ferramenta. Os solventes utilizados estão descritos na Tabela 3.1, foram estudados por Ghanima et al. (2002) e

Cepeda e Diaz (1996) e os resultados de predição de solubilidade são mostrados na Figura 4.7.

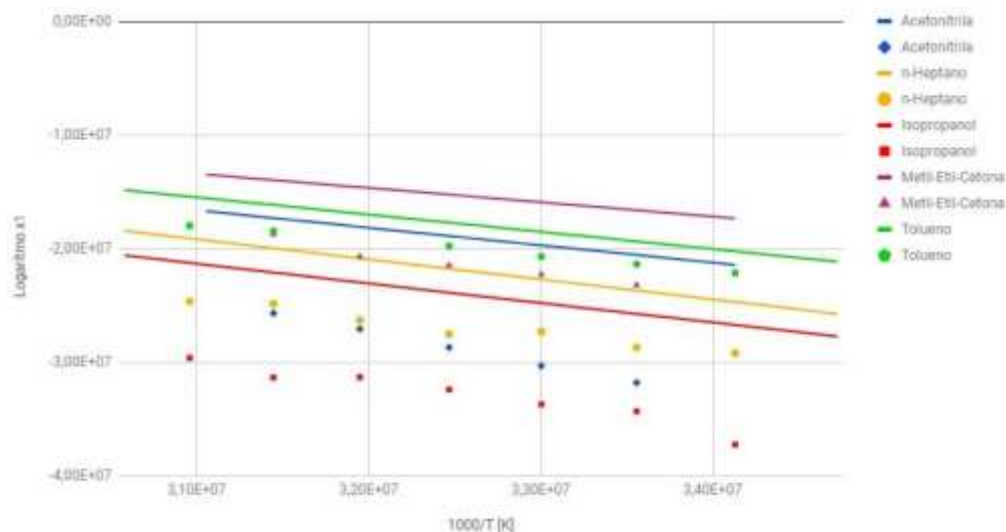


FIGURA 4.7. Valores experimentais e calculados de solubilidade do antraceno utilizando o modelo COSMO-SAC. Fonte: elaboração própria.

Conforme pode ser observado na Figura 4.7, onde é mostrado o logaritmo da fração molar de antraceno no líquido ($\ln x_1$) *versus* $1000/T$, é possível concluir que os valores experimentais de solubilidade são sempre inferiores aos valores obtidos pelos cálculos preditivos. Apesar desta tendência, todos os valores apresentam a mesma ordem de grandeza e demonstram coerência qualitativa, comparando algumas das substâncias de interesse: isopropanol, n-heptano e tolueno.

Assim, de acordo com os resultados obtidos pela análise de solubilidade, é possível a utilização das soluções preditivas para a investigação de compatibilidade entre misturas. A partir dessa premissa estudaremos a compatibilidade da substância de interesse, o asfalteno, em mistura com os diferentes solventes disponíveis na biblioteca de dados de perfil sigma.

4.3 Compatibilidade de Asfalto e Solventes

Para análise de compatibilidade da molécula de asfalto com os solventes selecionados, descritos na seção 3.4 do Capítulo 3, utilizou-se como medida o valor do logaritmo natural de IDAC, ou seja, do coeficiente de atividade a diluição infinita da molécula de interesse na mistura. Cada solvente selecionado foi testado em uma mistura binária com a molécula de asfalto e, posteriormente, com a molécula de antraceno. Assim, obteve-se o $\ln(\text{IDAC})$ para o soluto de interesse com cada um dos solventes a temperatura constante de 298 K.

Os dados de compatibilidade obtidos estão descritos na Tabela 4.1, onde pode-se observar que para a estrutura representativa do asfalto utilizada os valores de $\ln(\text{IDAC})$ são mais negativos que para a molécula do antraceno. Entende-se que quanto mais negativo o $\ln(\text{IDAC})$ maior a compatibilidade entre as moléculas do soluto e solvente, assim pode-se inferir que o asfalto é mais solúvel nos solventes selecionados que o antraceno. Esse resultado pode ser função das interações moleculares e/ou da diferença de tamanho entre as duas moléculas, conforme visto na Figura 4.6. O asfalto é cerca de quatro vezes maior que a molécula de antraceno e observa-se que na sobreposição de perfis sigma quase todo o perfil do solvente "cabe" no perfil do asfalto. Assim, partindo do pressuposto que "semelhante dissolve semelhante", quanto mais sobrepostos estão os perfis sigma, mais compatíveis são as substâncias.

Analisando os valores apenas para a molécula representativa do asfalto, na Tabela 4.1, verifica-se que a mesma apresenta maior compatibilidade com a molécula de *n*-pentano do que com a molécula de tolueno, o que não é esperado, uma vez que o asfalto é caracterizado como uma classe de solubilidade insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos e solúvel em aromáticos. Os valores de $\ln(\text{IDAC})$ aumentam conforme aumenta o número de carbonos na cadeia de hidrocarbonetos lineares, esse comportamento é o provável para a solubilidade de uma molécula grande, uma vez que solventes menores tendem a apresentar uma melhor interação. Quando avalia-se os valores de $\ln(\text{IDAC})$ para os solventes de caráter aromático, tais como tolueno e *t*-butilbenzeno, os mesmos apresentam atração entre soluto e solvente, porém com menor intensidade do que apresentado nos solventes alifáticos, o que também descaracteriza a classe de solubilidade do asfalto. Ainda, quanto aos demais valores do coefici-

ente de atividade à diluição infinita, é possível ver alguns comportamentos esperados como a insolubilidade em solventes usuais como água, aminas (dietanolamina) e ácido acético.

Partindo para os valores de $\ln(\text{IDAC})$ para a molécula de antraceno com os solventes descritos na Tabela 4.1, observa-se mais coerência entre os valores. Para solventes alifáticos os valores são positivos, ou seja, representam uma repulsão entre as moléculas de soluto e solvente, sendo assim baixa solubilidade. Observa-se, também, o mesmo comportamento para os hidrocarbonetos de cadeia linear no que diz respeito à diminuição de solubilidade com o aumento do número de carbonos da cadeia. Para solventes aromáticos os valores de $\ln(\text{IDAC})$ são mais negativos, representando maior solubilidade, conforme o esperado devido as características deste soluto. Ainda, vê-se o mesmo comportamento de insolubilidade em solventes como a água, aminas e ácido acético. Assim, através da molécula de antraceno percebe-se o comportamento aromático esperado para o asfalto, conforme descrito na literatura.

A molécula utilizada para representação do asfalto apresenta cadeias alifáticas laterais grandes, dois heteroátomos com comportamentos polarizados significativos e um centro denso de anéis aromáticos condensados. Segundo Mullins (2011), as moléculas de asfalto possuem em torno de sete anéis benzênicos condensados, sendo o modelo de ilha predominante. Além disso, os carbonos aromáticos representam aproximadamente 45 % do total da molécula, sendo o restante alifático, representado por cadeias laterais de, em média, quatro ou cinco carbonos. Os heteroátomos de nitrogênio, normalmente, estão inseridos nos anéis aromáticos, e representam em torno de 1 % do conjunto de estruturas, sendo a porcentagem dos demais heteroátomos (oxigênio e enxofre, por exemplo) ainda menor. Assim a desconsideração destes elementos na representação do asfalto, provavelmente, não levaria a grandes problemas.

Com a comparação entre a molécula utilizada neste trabalho, representada na Figura 3.1, e as características observadas em um conjunto de moléculas de asfalto, nota-se que a presença de dois heteroátomos em uma só molécula pode ser uma das causas de interferências nos resultados, uma vez que transmitem forte polaridade ao sistema. Ainda, o caráter aromático parece ser mais pronunciado que de outras clas-

ses de hidrocarbonetos. Assim, a utilização da molécula de antraceno como uma representação mais simples do asfalteno pode ser um início melhor para o estudo das características esperadas para esta classe de solubilidade.

TABELA 4.1. Dados preditivos do logaritmo natural do IDAC para a molécula representativa do asfalteno e para o antraceno em solução a 298 K. Fonte: Dados obtidos através do JCOSMO.

Solvente	Asfalteno (MULLINS, 2009)	Antraceno
	ln (IDAC)	ln (IDAC)
n-pentane ^a	-5,919	0,659
n-hexano ^a	-4,55	0,789
n-heptano ^a	-3,661	0,835
n-octano ^a	-2,852	0,899
n-decano ^a	-1,828	0,929
i-pentano ^a	-5,981	0,616
c-hexano ^a	-5,598	0,747
tolueno ^a	-5,059	-0,175
t-butil-benzeno ^a	-3,149	0,07
nitrobenzeno ^a	2,234	0,475
diclorometano ^a	-5,865	-0,466
acetona ^a	-5,41	-0,819
metanol ^a	-0,557	1,648
n-dodecane	-1,217	0,897
n-heptadecane	-0,316	0,819
cyclododecane	-2,339	0,905
n-nonadecane	-0,047	0,76
1-eicosanol (C ₂₀ H ₄₂ O)	0,774	0,552
n-heneicosane	0,147	0,73
água	42,643	11,20
etanol	-0,016	1,494
dietanolamina	15,028	3,44
1-decanol	0,711	0,92
ácido acético	13,865	3,33
n-butanol	-0,083	1,128
2-butanol	-0,373	1,143
n-propanol	-0,548	1,145
n-pentanol	0,068	1,061
1-hexanol	0,583	1,148

^aSolventes utilizados por Islam et al. (2017).

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

Este trabalho teve como objetivo o estudo da solubilidade do asfalto utilizando o modelo termodinâmico COSMO-SAC. Para tanto, foi necessário o cálculo dos parâmetros das moléculas escolhidas para representarem o asfalto, a validação qualitativa de resultados de solubilidade e a análise dos valores do coeficiente de atividade a diluição infinita destas moléculas com os solventes selecionados. .

A utilização do pacote de química computacional GAMESS e do modelo COSMO-SAC se mostrou adequada para a análise qualitativa de solubilidade, uma vez que foram obtidos resultados coerentes de solubilidade para a molécula de antraceno. Além disso, a utilização de resultados preditivos através da ferramenta JCOSMO é de grande praticidade e rapidez para a obtenção de resultados, sendo que os dados de perfil sigma disponíveis em bibliotecas gratuitas para uso acadêmico.

Para este trabalho, foi calculado o perfil sigma da molécula de asfalto conforme a estrutura proposta por (MULLINS, 2009) com o objetivo de analisar sua compatibilidade com os solventes usados na literatura (ISLAM et al., 2017) e avaliar sua capacidade de representar o conjunto de moléculas de asfalto, hoje definido como uma classe de solubilidade. A partir deste cálculo identificou-se que a molécula escolhida não demonstrou compatibilidade com os solventes de maneira satisfatória, como o esperado para essas misturas. Entende-se que, para a molécula ser representativa, ela deve apresentar as características do conjunto, e o asfalto, por ser dependente de sua origem geográfica e temporal, apresenta grande dificuldade de representação molecular. Assim, a tentativa de representar todas as características, como a presença de heteroátomos e cadeias lineares de hidrocarbonetos, influenciou o comportamento da

molécula de maneira a descaracterizar a mesma, visto que transmitiram características fortes que quase não são percebidas no conjunto.

Por outro lado, ao analisar os resultados obtidos para uma configuração mais simples, como é o caso do antraceno, percebeu-se uma boa representatividade. Assim, os resultados promissores obtidos pela análise de compatibilidade do antraceno e dos solventes descritos na Tabela 4.1 indicam a possibilidade de estudo da molécula de asfalto através de simulações computacionais.

Para trabalhos futuros, se faz necessária a busca por uma estrutura molecular mais simples e robusta, que represente a aromaticidade esperada para o asfalto. Para tanto, a utilização de moléculas mais acessíveis, como poliaromáticos, pode ser um bom ponto de partida para o estudo da representação de um grande conjunto de moléculas de asfalto.

Referências Bibliográficas

- BAILEY, J. L.; JOBSON, A. M.; ROGERS, M. A. Bacterial degradation of crude oil: Comparison of field and experimental data. *Chemical Geology*, v. 11, n. 3, p. 203–221, 1973.
- BARTON, A. F. M. *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. [S.l.]: CRC Press, 1991. ISBN 978-1-351-45719-4.
- BISSADA, K. K.; TAN, J.; SZYMCZYK, E.; DARNELL, M.; M., M. Group-type characterization of crude oil and bitumen. part i: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (sara). *Organic Geochemistry*, v. 95, p. 21–28, 2016.
- CEPEDA, E. A.; DIAZ, M. Solubility of anthracene and anthraquinone in acetonitrile, methyl ethyl ketone, isopropol alcohol and their mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 121, n. 1–2, p. 267–272, 1996.
- FERRARINI, F.; FLÔRES, G. B.; MUNIZ, A. R.; SOARES, R. P. de. An open and extensible sigma-profile database for COSMO-based models. *AIChE J.*, v. 64, n. 9, p. 3443–3455, 2018.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. d. P. Prediction of infinite-dilution activity coefficients using unifac and cosmo-sac variants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, n. 16, p. 7488–7496, 2010.
- GHANIMA, K. A.; SAMI, H. A.; MOHAMED, A. F. Solubility of anthracene in two binary solvents containing toluene. *Fluid Phase Equilibria*, v. 193, n. 1–2, p. 191–201, 2002.
- ISLAM, M. R.; HAO, Y.; WANG, M.; CHEN, C. C. Prediction of asphaltene precipitation in organic solvents via cosmo-sac. *Energy Fuels*, v. 31, n. 9, p. 8985–8996, 2017.
- 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.
- KORETSKY, M. D. *Termodinâmica Para Engenharia Química*. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2007. ISBN 9788521615309.
- LIN, S. T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002.

- MULLINS, E.; LIU, Y. A.; GHADERI, A.; FAST, S. D. Sigma profile database for predicting solid solubility in pure and mixed solvent mixtures for organic pharmaceutical compounds with cosmo-based thermodynamic methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 5, p. 1707–1725, 2008.
- MULLINS, O. C. The modified yon model. *Energy Fuels*, v. 24, n. 4, p. 2179–2207, 2009.
- MULLINS, O. C. The asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry*, v. 4, n. 1, p. 393–418, 2011.
- POSSANI, L. F. K.; SOARES, R. P. Numerical and computational aspects of cosmo-based activity coefficient models. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 1, 2019.
- SANTOS, D.; AMARAL, M.; FILHO, E. B. M.; DOURADO, R. S.; P., C. J. A.; BORGES, G. R.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C. Revisiting the methodology for asphaltene precipitation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 178, p. 778–786, 2019.
- SCHAFER, A.; HUBER, C.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms li to kr. *The Journal of Chemical Physics*, v. 100, n. 8, p. 5829–5835, 1994.
- SIGMA-LVPP. *GMHB1808 COSMO-SAC parametrization*. 2018. Disponível em: <<https://github.com/lvpp/sigma>>.
- SOARES, R. P. The combinatorial term for cosmo-based activity coefficient models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 5, 2011.
- STAUDT, P. B.; SIMÕES, R. L.; JACQUES, L.; CARDOZO, N. S. M.; SOARES, R. P. Predicting phase equilibrium for polymer solutions using cosmo-sac. *Fluid Phase Equilibria*, v. 472, p. 75–84, 2018.
- WANG, S.; LIN, S. T.; SUPHAT, W.; CHEN, C. C. Use of gamess/cosmo program in support of cosmo-sac model applications in phase equilibrium prediction calculations. *Fluid Phase Equilibria*, v. 276, n. 1, p. 37–45, 2009.
- YEN, T. F.; DICKIE, J. P. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. *Analytical Chemistry*, v. 39, n. 14, p. 1847–1852, 1967.