



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA



KELLY FERNANDES PESSÔA LAEBER

**ESTUDO DO EFEITO DE BLENDS DE SOLVENTES EM AGLOMERADOS DE
ASFALTENOS POR MODELAGEM MOLECULAR**

RIO DE JANEIRO
2020

KELLY FERNANDES PESSÔA LAEBER

**ESTUDO DO EFEITO DE BLENDA DE SOLVENTES EM AGLOMERADOS DE
ASFALTENOS POR MODELAGEM MOLECULAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

**Orientadores: Peter Rudolf Seidl, PhD
Alexandre Nelson Martiniano Carauta, D.Sc**

Rio de Janeiro

2020

CIP - Catalogação na Publicação

FL158e Fernandes Pessoa Laeber, Kelly
 Estudo do Efeito de Blendas de Solventes em
Aglomerados de Asfaltenos por Modelagem Molecular /
Kelly Fernandes Pessoa Laeber. -- Rio de Janeiro,
2020.
 112 f.

 Orientador: Peter Rudolf Seidl.
 Coorientador: Alexandre Nelson Martiniano
Carauta.

 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e
Bioquímicos, 2020.

 1. Aglomerado Asphaltênico. 2. Efeito de
Solventes. 3. Dinâmica Molecular. 4. Modelagem
Molecular. I. Rudolf Seidl, Peter, orient. II.
Nelson Martiniano Carauta, Alexandre, coorient.
III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

**ESTUDO DO EFEITO DE BLENDA DE SOLVENTES EM AGLOMERADOS
DE ASFALTENOS POR MODELAGEM MOLECULAR**

KELLY FERNANDES PESSÔA LAEBER


Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Ciências.

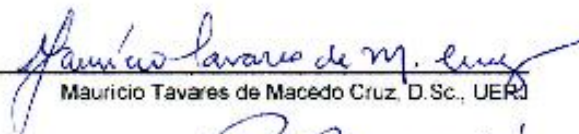
Orientada por:



Peter Rudolf Seidl, Ph.D., UFRJ


Alexandre Nelson Martiniano Carauta, D.Sc., FTESM

Aprovada por:


Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc., UFRJ


Maurício Tavares de Macedo Cruz, D.Sc., UERJ


Peter Rudolf Seidl, Ph.D., UFRJ

Rio de Janeiro –RJ
Fevereiro/2020

Às minhas filhas, Yasmin e Rafaelly, razões da minha perseverança.

AGRADECIMENTOS

A Deus, toda honra glória e louvor, por essa conquista e pelo socorro sempre presente na hora da angústia. Nunca me desamparou e me permitiu chegar até aqui;

Ao meu pai João (*in memoriam*) e a minha mãe Clara, por todo investimento que me permitiu sonhar e conquistar esta vitória; Mãe, essa conquista só se tornou realidade porque a senhora nunca desistiu de mim;

Às minhas filhas, Yasmin e Rafaelly, únicas aos seus modos de me amar me dão a força necessária para continuar nessa jornada;

Ao meu irmão Felipe por todo apoio, amizade e por entender quando eu precisava de ajuda;

Aos meus sogros Aldecir e Geni e a minha sobrinha Larissa por todo super apoio durante e depois da minha gestação e por sempre estarem dispostos para a Rafaelly;

Ao meu orientador Peter Rudolf Seidl pela confiança, apoio e empatia não só pelo trabalho mas durante a minha gestação;

Ao meu co orientador Alexandre N.M. Carauta, onde não encontro palavras para agradecer por ter acreditado em mim desde a iniciação. Obrigada por ser mais que um orientador, ser meu amigo;

À minha amiga, Leticia Maia pelas horas investidas em cuidar de mim e por todo auxílio emocional e prático durante esta dissertação;

À minha amiga, Fernanda Barbosa por dividir comigo seu conhecimento sempre disposta a me fazer evoluir;

À minha amiga Luana Dias que mesmo a distância nunca deixou de me apoiar desde a graduação;

Às minhas amigas intercessoras Daniele Magalhães, Beatriz Rosa, Renata Miranda e Isabel Nunes por cada palavra da verdade compartilhada, por cada oração. Com certeza dividir com vocês fez tudo ficar mais leve;

Aos meus amigos de Mestrado, Fábio Carvalho e Ana Luiza, por todo apoio durante as aulas, formando um trio não só nas aulas mas em apoio e encorajamento;

E por último ao meu marido, Rafael, pelas horas ao meu lado, por todo apoio durante a minha gestação e no cuidado da nossa bebê, por participar sempre de todas as etapas e principalmente por dividir comigo todos os sentimentos que essa dissertação me causou. Sem você meu amor, esse trabalho teria sido impossível de se realizar;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, a qual eu dedico a minha gratidão pelo investimento na minha formação.

O que adquire entendimento ama a sua alma,
o que conserva a inteligência achará o bem.
Provérbios 19:8

Resumo da Dissertação apresentada à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.) em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

ESTUDO DO EFEITO DE BLENDAS DE SOLVENTES EM AGLOMERADOS DE ASFALTENOS POR MODELAGEM MOLECULAR

Kelly Fernandes Pessôa Laeber

Fevereiro/2020

Orientadores: Peter Rudolf Seidl, PhD

Alexandre Nelson Martiniano Carauta, D.Sc

O asfalto possui uma posição de destaque na pesquisa atual devido a sua tendência a agregação. A presença de asfaltenos e de metais pesados nos óleos brutos afetam todo o processo de produção, armazenamento e refino do petróleo, reduzindo a qualidade do mesmo. A transformação dessa fração bruta em óleos mais leves e de valor aglomerado elevado exige, em muitos casos, condições operacionais que estão geralmente associadas a custos econômicos elevados e com possibilidade de impactos ambientais. O processo de desasfaltação a solvente tem como objetivo recuperar as frações mais leves ainda presentes no resíduo de vácuo da destilação atmosférica, já que normalmente este resíduo é formado por uma mistura composta principalmente por asfaltenos. A modelagem molecular se apresenta como uma ferramenta importante em estudos que visam investigar os mecanismos de agregação e desagregação identificando os diversos tipos de interações envolvidas entre esses aglomerados e outros tipos de compostos, como os solventes que são utilizados no processo de desasfaltação. No presente trabalho, o n-butano, o n-propano, misturas entre esses dois solventes, além do n-heptano e do tolueno foram utilizados para estudar os seus efeitos sobre aglomerados de asfaltenos. Um aglomerado constituído de quatro moléculas representativas de uma estrutura média de um asfalto e moléculas de solventes foram dispostos numa estrutura em condições periódicas de contorno e submetidos a simulações com o campo de força COMPASS, por meio da dinâmica molecular em dois diferentes tempos. Cálculos de parâmetros de solubilidade validaram o modelo de asfalto proposto. A análise da função de distribuição radial e da distribuição das distâncias dos centros de massas entre os monômeros no aglomerado sugerem que este modelo proposto é muito estável, o que foi corroborado pelo cálculo da energia de estabilização. Um maior tempo de dinâmica pareceu ajustar melhor os dados obtidos.

Palavras-chaves: Aglomerado asfáltico, efeito de solventes, dinâmica molecular

Abstract of Master Thesis presented to Escola de Química/UFRJ as part of the requirements to obtain the degree of Master in Science (M.Sc.) in Engineering of Chemical and Biochemical Processes.

STUDY OF THE EFFECT OF SOLVENT BLENDS IN ASPHALTENE AGGLOMERATES BY MOLECULAR MODELING

Kelly Fernandes Pessôa Laeber

February/2020

Advisors: Peter Rudolf Seidl, PhD

Alexandre Nelson Martiniano Carauta, D.Sc

Asphaltene has a prominent position in current research because of its tendency to aggregate. The presence of asphaltenes and heavy metals in crude oils affects the entire oil production, storage and refining process, reducing its quality. The transformation of this heavy fraction into lighter oils with high added value requires, in many cases, operational conditions that are generally associated with high economic costs and with the possibility of environmental impacts. The solvent deasphalting process aims to recover the lightest fractions still present in the vacuum residue from atmospheric distillation, since normally this residue is formed by a mixture composed mainly of asphaltenes. Molecular modeling presents itself as an important tool in studies that aim to investigate the mechanisms of aggregation and disaggregation by identifying the different types of interactions involved between these aggregates and other types of compounds, such as the solvents that are used in the deasphalting process. In the present study, n-butane, n-propane, blends between these two solvents, in addition to n-heptane and toluene were used to study their effects on asphaltene aggregates. An aggregate consisting of four molecules representative of an average asphaltene structure and solvent molecules were placed in a structure under periodic boundary conditions and subjected to simulations with the COMPASS force field, through molecular dynamics at two different times. Calculations of solubility parameters validated the proposed asphaltene model. The analysis of the radial distribution function and the distance distribution of the centers of mass between the monomers in the cluster suggest that this proposed model is very stable, which was corroborated by the calculation of the stabilization energy. A longer dynamic time seemed to better adjust the data obtained.

Keywords: asphaltene agglomerate, solvent effect, molecular dynamics

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESTRUTURA DE UMA MOLÉCULA DE ASFALTENOS REPRESENTATIVA DO MODELO CONTINENTAL.....	26
FIGURA 2: ESTRUTURA DE UMA MOLÉCULA DE ASFALTENOS REPRESENTATIVA DO MODELO ARQUIPÉLAGO	26
FIGURA 3: ESTRUTURAS MOLECULAR E COLOIDAL DOS ASFALTENOS – O MODELO DE YEN-MULLINS	28
FIGURA 4: PRINCIPAIS MODOS DE AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS SEGUNDO GRAY ET AL., 2011.(ADAPTADA.....	30
FIGURA 5: MODELOS DE EMPILHAMENTO ENCONTRADOS NA LITERATURA: (A) FACE-TO-FACE; (B) TAIL-TO-TAIL; (C) FACE-TO-TAIL. (PACHECO-SÁNCHEZ ET AL., 2003)(ADAPTADA).	30
FIGURA 6: ESQUEMA ADAPTADO DO PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO (AUTOR).....	32
FIGURA 7: ILUSTRAÇÃO CORRESPONDENTE AO ESTIRAMENTO DE LIGAÇÃO QUÍMICA	50
FIGURA 8: GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA ENERGIA DE ESTIRAMENTO EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DA LIGAÇÃO QUÍMICA (VERLI, 2009).	50
FIGURA 9: VARIAÇÃO DE ÂNGULO ENTRE LIGAÇÕES (KONSTATINOVA, 2005).	51
FIGURA 10: GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA ENERGIA DE ANGULAÇÃO EM FUNÇÃO DA ABERTURA E FECHAMENTO DO ÂNGULO ENTRE AS LIGAÇÕES (VERLI,2009).	52
FIGURA 11: INTERAÇÃO ENTRE CARGAS INDUZIDAS (VERLI, 2009).	53
FIGURA 12: VARIAÇÃO DA ENERGIA DE VAN DER WAALS EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO.....	54
FIGURA 13: SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL (FORESMAN E FRISCH, 1996).....	57
FIGURA 14: REPRESENTAÇÃO DAS CONDIÇÕES PERIÓDICAS DE CONTORNO EM UM SISTEMA BIDIMENSIONAL (VERLI ET AL., 2014).....	62
FIGURA 15: EXEMPLO DE RAIOS DE CORTE (LEACH, 1996; ADAPTADA)	63
FIGURA 16: ASFALTENO BD (CARAUTA ET AL., 2005(A)).	65
FIGURA 17: REPRESENTAÇÃO DA DOCAGEM MOLECULAR DO MONÔMERO SUPERIOR EM RELAÇÃO AO INFERIOR (VISTA SUPERIOR). (AUTOR).....	68
FIGURA 18:TETRÂMERO POSIÇÃO FACE-TO-FACE (AUTOR).	69
FIGURA 19:TETRÂMERO POSIÇÃO FACE-TO-TAIL (AUTOR).....	70
FIGURA 20:TETRÂMEROS NAS POSIÇÕES TAIL-TO-TAIL (AUTOR).....	70
FIGURA 21: CAIXA DO ASFALTENO PURO (AUTOR).	72

FIGURA 22: CAIXA DO AGLOMERADO + SOLVENTE (N-HEPTANO) (AUTOR).....	73
FIGURA 23: CAIXA COM TRINTA MONÔMEROS DO ASFALTENO (AUTOR).	74
FIGURA 24: DISTÂNCIAS ENTRE OS CENTROS DE MASSA: (A) DISTÂNCIA 1; (B) DISTÂNCIA 2 (AUTOR).	75
FIGURA 25: ESTRUTURA FINAL DO MONÔMERO BD (AUTOR).	78
FIGURA 26: ESTRUTURAS MAIS ESTÁVEIS DOS SOLVENTES NA SEGUINTE ORDEM: (A) PROPANO, (B) BUTANO, (C) HEPTANO E (D) TOLUENO	78
FIGURA 27: ESTRUTURA FINAL DO DÍMERO (AUTOR).	80
FIGURA 28: ESTRUTURA FINAL DO TETRÂMERO (AUTOR).	81
FIGURA 29: CAIXAS PRONTAS REPRESENTATIVAS DOS SISTEMAS. (A) ASFALTENO PURO; (B) SISTEMA AGLOMERADO + 200 MOLÉCULAS DE N-HEPTANO. (AUTOR).	82
FIGURA 30: DISTÂNCIAS: (A) DISTÂNCIA 1 E (B) DISTÂNCIA 2 (AUTOR).....	85
FIGURA 31: GRÁFICO DAS MÉDIAS DA DISTÂNCIA 1	86
FIGURA 32: GRÁFICO DAS MÉDIAS DA DISTÂNCIA 2.....	88
FIGURA 33: RDF DA DISTÂNCIA 1 DOS EXTREMOS DE SOLUBILIDADE EM 1 NS.	89
FIGURA 34: RDF DA DISTÂNCIA 1 DOS EXTREMOS DE SOLUBILIDADE EM 3 NS.	90
FIGURA 35: RDF DA DISTÂNCIA 1 DOS ALIFÁTICOS EM 1 NS.	91
FIGURA 36: RDF DA DISTÂNCIA 1 DOS ALIFÁTICOS EM 3 NS.	92
FIGURA 37: RDF DA DISTÂNCIA 2 DOS EXTREMOS DE SOLUBILIDADE EM 1 NS.	93
FIGURA 38: RDF DA DISTÂNCIA 2 DOS EXTREMOS DE SOLUBILIDADE EM 3 NS.	94
FIGURA 39: RDF DA DISTÂNCIA 2 DOS ALIFÁTICOS EM 1 NS.	94
FIGURA 40: RDF DA DISTÂNCIA 2 DOS ALIFÁTICOS EM 3 NS.	95

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: ENSEMBLES E SEUS PARÂMETROS FIXOS (ALLEN E TILDESLEY, 1987).	59
TABELA 2: ENERGIAS RELATIVAS DOS MONÔMEROS BD.....	77
TABELA 3: ENERGIAS RELATIVAS DAS ESTRUTURAS DOS DÍMEROS DA DOCAGEM PÓS OTIMIZAÇÃO.....	79
TABELA 4: ENERGIAS RELATIVAS DAS POSIÇÕES PÓS OTIMIZAÇÃO DOS TETRÂMEROS	80
TABELA 5: ENERGIAS RELATIVAS DAS POSIÇÕES PÓS DINÂMICA DOS TETRÂMEROS NA POSIÇÃO FACE-TO-FACE	81
TABELA 6: ENERGIAS E O δ PARA O ASFALTENO PURO	83
TABELA 7: δ PARA OS SOLVENTES E AS MISTURAS	83
TABELA 8: DISTÂNCIA DOS CENTROS DE MASSA NA DISTÂNCIA 1*	85
TABELA 9: DISTÂNCIAS ENTRE OS CENTROS DE MASSAS DA DISTÂNCIA 2*	87
TABELA 10: ENERGIAS ABSOLUTAS DOS MONÔMEROS BD	111
TABELA 11: ENERGIAS ABSOLUTAS DAS ESTRUTURAS DOS DÍMEROS DA DOCAGEM PÓS OTIMIZAÇÃO.....	111
TABELA 12: ENERGIAS ABSOLUTAS DAS POSIÇÕES PÓS OTIMIZAÇÃO DOS TETRÂMEROS...	112
TABELA 13: ENERGIAS ABSOLUTAS DAS POSIÇÕES PÓS DINÂMICA DOS TETRÂMEROS NA POSIÇÃO FACE-TO-FACE	112

LISTA ABREVIATURAS E SIGLAS

δ	Parâmetro de Solubilidade
AEBP	Ponto de ebulição equivalente atmosférico
AMU	Unidade de massa atômica
AM1	<i>Austin Model 1</i>
ANP	Agência Nacional de Petróleo
API	<i>American Petroleum Institute</i>
Bbl/d	Barril de petróleo ao dia
BD	Nomenclatura do Modelo de asfalteno
Boe/d	Barril de óleo equivalente ao dia
DART MS	Espectrometria de Massas com Análise Direta em Tempo Real
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
DFTB	<i>Density Functional based Tight Binding</i>
DM	Dinâmica Molecular
DRX	Difração de Raios X
FCC	Craqueamento Catalítico Fluidizado
FF	Orientação <i>Face-to-Face</i>
FS	Femtosegundo
FT	Orientação <i>Face-to-Tail</i>
FT-ICR MS	Espectroscopia de Massas de ressonância ciclotrônica de íons por Transformada de Fourier
FTIR	Fluorescência no Infravermelho por Transformada de Fourier
HCC	Hidrocraqueamento Catalítico
LGN	Líquido de Gás Natural
MM	Mecânica Molecular
MNDO	<i>Modified Neglect of Diatomic Overlap</i>
NC	Número de átomos de carbono total na cauda
Ni	Níquel
NR	Número de anéis aromáticos no núcleo do asfalteno
NS	Nanosegundos

ODES	Óleo desasfaltado
PBC	Condições Periódicas de Contorno
Petrobras	Petróleo Brasileiro S.A.
PM6	<i>Parameterization Method 6</i>
PM7	<i>Parameterization Method 7</i>
PS	Picosegundos
RASF	Resíduo Asfáltico
RDF	Distribuição da Função Radial
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RS	Espectroscopia Raman
RV	Resíduo de Vácuo
SAP	Saturados, Aromáticos e Polares
SEC	Cromatografia por Exclusão de Tamanho
SEP	Superfície de Energia Potencial
STM	Microscopia Eletrônica de Varredura por Tunelamento
TT	Orientação <i>Tail-to-Tail</i>
UV	Espectrometria na Região do Ultravioleta
V	Vanádio
VPO	Osmometria de Pressão de Vapor
ZINDO	<i>Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap</i>

SUMÁRIO

Capítulo 1- Introdução e Objetivos	17
1.1 Introdução	17
1.2 Objetivos	19
1.2.1 Objetivo Geral	19
1.2.2 Objetivos Específicos	19
1.3 Estrutura da Dissertação	19
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	20
2.1 Petróleo	20
2.2 Asfaltenos	23
2.2.1 Massa Molecular dos Asfaltenos	24
2.2.2 Modelos de Asfaltenos	25
2.2.3 Agregação dos Asfaltenos	27
2.2.3.1 Modelos de agregação	28
2.3 Desasfaltação	31
Capítulo 3: Modelagem Molecular	36
3.1. Mecânica Molecular	47
3.2. Campo de Força (CF)	47
3.2.1 Termo da Energia Potencial de Ligação ou de Estiramento	50
3.2.2 Termo da Energia Potencial Angular	51
3.2.3 Termo da Energia Potencial dos Diedros Impróprios	52
3.2.4 Termo da Energia Potencial Torsional	52
3.2.5 Termo da Energia de van der Waals	53
3.2.6 Energia Potencial Eletrostática	54
3.2.7 Energia dos Termos Cruzados	55
3.3. Otimização de Energia	56
3.4 Dinâmica Molecular	57
Capítulo 4: Metodologia	64
4.1 Modelagem das Estruturas Primárias	64
4.1.1 Monômeros	65
4.1.2 Solventes	66
4.2 Modelagem dos Aglomerados	67

4.2.1 Dímeros	67
4.2.2 Tetrâmeros	69
4.3 Cálculo das Interações entre o Aglomerado e os Solventes	71
4.3.1 Modelagem das Caixas	71
4.4 Análises	73
4.4.1 Cálculo do Parâmetro de Solubilidade (δ)	73
4.4.2 Análise da Trajetória da Dinâmica	75
4.4.2.1 Distribuição Estatística das Medidas das Distâncias Escolhidas - Distância Média	76
4.4.2.2 Função de Distribuição Radial (RDF)	76
Capítulo 5: Resultados e Discussão	77
5.1 Modelagem das Estruturas Primárias	77
5.1.1 Monômero	77
5.1.2 Solventes	78
5.2 Construção dos Aglomerados	79
5.2.1 Dímeros	79
5.2.2 Tetrâmeros	80
5.4 Análises	83
5.4.1 Cálculo do Parâmetro de Solubilidade (δ)	83
5.4.2 Análise da Trajetória da Dinâmica	84
5.4.2.1 Distribuição Estatística das Medidas das Distâncias Escolhidas - Distância Média	85
5.4.2.2 Função de Distribuição Radial (RDF)	89
a) RDF dos Sistemas para a Distância 1	89
b) RDF dos Sistemas para a Distância 2	93
Capítulo 6: Conclusão	96
Capítulo 7: Propostas Futuras	98
Capítulo 8: Referências Bibliográficas	99
ANEXO 1	110
ANEXO 2	111

Capítulo 1- Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

O petróleo bruto é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, que precisam ser separados por diversos processos para formar os derivados utilizados pelos consumidores e pela indústria em geral. Em 2018, segundo a Agência Nacional de Petróleo – ANP, as bacias chamadas de maduras terrestres (campos/as bacias do Espírito Santo, Potiguar, Recôncavo, Sergipe e Alagoas) produziram 117,8 mil boe/d (Barril de óleo equivalente ao dia), sendo 93,3 mil bbl/d (Barril de petróleo ao dia) de petróleo pesado e 3,9 milhões de m³/d de gás natural. Apesar da descoberta de óleos leves na camada do pré-sal brasileiro, a indústria do petróleo continua a refinar grandes quantidades de óleos pesados, presentes ainda nas jazidas brasileiras como em boa parte do mundo para transforma-lo em derivados mais leves e nobres. O processo de refino possui como principal objetivo a transformação do petróleo de diferentes localidades e com especificações diversas, em produtos refinados, visando quantidade e qualidade que possam atender as necessidades do mercado.

Entretanto, processar o resíduo da destilação de um óleo considerado pesado, não é uma tarefa elementar visto que o mesmo possui um ponto de ebulição equivalente atmosférico (AEBP) superior a 525° C e contêm quantidades significativas de asfaltenos e resinas, que são consideradas as frações mais polares e complexas do petróleo (PASQUINI, 2007; LI et al., 2007).

Os asfaltenos são uma mistura complexa de moléculas orgânicas pesadas que contêm sistemas poliaromáticos fundidos, cadeias alquílicas pendentes, heteroátomos como O (Oxigênio), N (Nitrogênio) e S (Enxofre), além de metais como V (Vanádio), Ni (Níquel) e Fe (Ferro) (STRAUSZ, 2003). São definidos pela sua solubilidade em solventes aromáticos e insolubilidade em solventes alifáticos, ainda que não se conheça a sua estrutura molecular ao certo (SPEIGHT e ANDERSEN, 1999). Estudos experimentais (DURAND et al., 2010, MOURA, 2009; JUYAL et al., 2013; SILVA et al., 2010) e teóricos (TAKANOSHI et al., 1998; HEADEN et al., 2017; LIMA et al., 2017), entre outros, mostram que os asfaltenos têm forte tendência a associar e originar aglomerados insolúveis que levam a deposição e incrustação, causando sérios problemas desde a exploração do óleo até o transporte e

processamento tais como entupimento de linhas e poços de produção, formação de coque e desativação de catalisador. A precipitação pode ser influenciada por muitos fatores, como por exemplo, a variação da pressão, a temperatura, a composição do óleo. Apesar de ser um problema muito sério, ainda não se sabe ao certo como este processo ocorre já que não há informações sobre o mecanismo de deposição e suas origens (KARAMBEIGI et al., 2016). Por isso, transformar essa fração bruta em óleos mais leves e de valor agregado elevado exige muitas vezes a operação em condições extremas e geralmente é associada a elevados custos econômicos e ambientais. Uma das opções utilizadas numa refinaria para aproveitar o resíduo à vácuo é conseguir tirar dele uma fração lubrificante, de grande valor comercial.

A desasfaltação do petróleo é um dos principais processos primários no refino de óleo cru tem como objetivo recuperar as frações mais leves ainda presentes no resíduo de vácuo da destilação. Após a separação, o chamado óleo desasfaltado (ODES), pode ser usado como carga nos processos catalíticos além da produção de óleo lubrificante (SPEIGHT, 2006). Neste processo, solventes alifáticos como o propano, n-butano e misturas desses solventes são utilizados e já é conhecido que a composição do solvente afeta diretamente o rendimento e a qualidade do refinado obtido. A presença de isômeros na composição do solvente, mesmo em pequenas quantidades, já pode ter impactos na produção, porém existem muitas dúvidas sobre a maneira como essas variações de composição afetam o processo de extração do resíduo asfáltico, onde a presença de asfaltenos é preponderante.

De acordo com SPIECKER et al., 2003(a), algumas investigações para estudar o impacto do tipo de solvente nos aglomerados de asfalto revelaram que a polaridade do solvente é um fator importante ao influenciar a otimização do tamanho dos aglomerados de asfalto. Portanto conhecer o efeito, em um nível molecular, de solventes e misturas de solventes sobre aglomerados de asfaltenos pode auxiliar na elucidação desse mecanismo de ação e, com isso, permitir a escolha de solventes ou a formulação de blendas, que podem otimizar e aumentar a eficiência desse processo, de forma mais sistemática.

A modelagem molecular se apresenta como uma ferramenta importante em estudos que visam investigar os processos de agregação e identificar as interações não vinculadas envolvidas. Além disso, o uso da química computacional, em comparação com as técnicas experimentais, tem como benefício o menor custo e

repetibilidade de resultados. Simulações por dinâmica molecular têm sido uma ferramenta bastante útil em investigações de sistemas com um grande número de moléculas, na ordem de milhares a dezenas de milhares de moléculas, além do que, com base na termodinâmica estatística, pode fornecer dados termodinâmicos importantes sobre a físico-química dessas interações.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Simular o efeito de solventes e suas blendas sobre o aglomerado de um modelo simplificado de asfaltenos nas condições de pressão e temperatura do processo de desasfaltação utilizando dinâmica molecular.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Obter as estruturas mais representativas dos aglomerados de um modelo simplificado de asfaltenos;
- Conhecer as interações e as energias envolvidas no processo de desagregação do aglomerado;
- Calcular o parâmetro de solubilidade para os sistemas;
- Avaliar o efeito dos solventes puros e suas blendas na estabilidade do aglomerado através de simulações de dinâmica molecular;
- Validar os modelos empregados.

1.3 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação está estruturada em 8 capítulos, incluindo este capítulo 1, de contextualização do tema e os objetivos do trabalho. O capítulo 2 mostra a revisão bibliográfica abrangendo conceitos sobre petróleo, asfaltenos e o processo de desasfaltação. O capítulo 3 refere-se ao estudo de modelagem molecular, conceitos e aplicações. No capítulo 4 encontra-se a metodologia utilizada na simulação teórica da interação entre os aglomerados e os solventes. O capítulo 5 apresenta e discute os resultados obtidos nas simulações, enquanto o capítulo 6 expõe as conclusões do trabalho. As sugestões para continuação da pesquisa encontram-se no capítulo 7, e as referências bibliográficas no capítulo 8.

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

2.1 Petróleo

O petróleo se forma pelo acúmulo de material orgânico em camadas do subsolo de bacias sedimentares sob condições específicas de pressão e isolamento durante milhares de anos. Por este motivo existem petróleos distintos ao redor do mundo (SZKLO, 2005) com características diferentes, como cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre, geoquímica, entre outras. Sua composição pode conter mais de 100000 espécies químicas diferentes (SCHULER et al., 2015), por isso ele é definido como uma mistura complexa de hidrocarbonetos (numa proporção de 83 a 87% para o Carbono e de 10 a 14% para o Hidrogênio) com composição e propriedades físico-químicas variadas (tais como a cor, a viscosidade e a gravidade específica), e pode conter ainda quantidades menores de nitrogênio (0,1 a 2,0%), enxofre (0,05 a 6,0%), oxigênio(0,05 a 1,5%) e componentes metálicos (Ni (Níquel) e V (Vanádio) em concentrações <1000ppm) (SPEIGHT, 2006). Geralmente é uma substância viscosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico (THOMAS, 2004).

A densidade é uma propriedade fundamental na caracterização de um petróleo, pois pode-se estimar por meio dela a composição do óleo produzido e, portanto, o seu potencial como matéria prima para produtos de maior valor aglomerado (SOUZA, 2015). O Instituto Americano de Petróleo (API - *American Petroleum Institute*) desenvolveu uma escala com o intuito de classificar o petróleo por meio da densidade, o chamado grau API°. Ele descreve o quão pesado ou leve é o petróleo em relação à água. Petróleos com menor densidade apresentam maior grau API° e vice-versa. Estudar as classes do petróleo pela relação existente entre a sua densidade e sua composição mostra que óleos parafínicos que possuem em constituição principalmente alcanos acíclicos e baixa quantidade de resinas e asfaltenos, geralmente possuem elevado grau API°. Já a classe aromática-asfáltica por conter moléculas maiores e polares geralmente possui baixo grau API° (SILVA, 2013; SOUZA, 2015).

A caracterização do petróleo é fundamental na produção de seus derivados. A operação e o projeto de equipamentos assim como os processos são completamente dependentes da caracterização dos produtos iniciais e também finais. Assim, é de

extrema importância conhecer a composição e as características químicas e físico químicas dos produtos iniciais e finais de uma refinaria. Alguns critérios são levados em consideração para classificar o petróleo e com isso presumir suas propriedades e comportamento de acordo com seus principais constituintes, já que as características do óleo bruto determinam as melhores rotas de processamento de acordo com a sua composição.

Geralmente, pode ser caracterizado por um método chamado SAP (Saturados, Aromáticos e Polares) que é uma técnica é capaz de obter as quantidades de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, de resinas e de asfaltenos e com isso classificar o petróleo quanto a sua base (aromáticos, parafínicos, naftênicos entre outros).

A exploração do petróleo pode ser realizada de duas formas diferentes: *onshore* (produção em terra) e *offshore* (produção em qualquer profundidade do oceano). Esta última vem ganhando cada vez mais importância nas últimas décadas, principalmente no Brasil com a descoberta dos campos do pré-sal. Segundo a Petrobras (Petróleo Brasileiro S.A) a maior parte de nossas reservas de petróleo está em campos marítimos, o que tem levado maior investimento em atividades de perfuração para atingirem profundidades cada vez maiores. A Petrobras espera alcançar uma produção total de óleo e gás (Brasil e internacional) de 3,41 milhões de boe (barris de óleo equivalente) em 2021 (PETROBRAS, 2018).

Nos últimos dez anos, segundo a ANP, a produção de petróleo no Brasil cresceu 43,6%, nos campos e o volume produzido em mar foi acrescido em 52,1%. Contudo, a produção nas bacias terrestres diminuiu 28,5% entre 2008 e 2017 por conta do declínio natural dos campos. Já em 2017, a produção média diária de petróleo e LGN (líquido de gás natural) foi de 2,733 milhões de barris, gerando um acréscimo de 4,83% em comparação ao registrado no ano de 2016. Nos campos marítimos a elevação da produção foi de 6,06%, enquanto que nos campos terrestres houve um decréscimo de 13,33% (ANP, 2018).

O petróleo, no estado bruto, não pode ser aproveitado de forma direta para outra finalidade que não seja o de fornecimento de energia via combustão. Entretanto por causa da sua composição química formada por hidrocarbonetos de alta heterogeneidade molecular abre possibilidades para fabricação de produtos

industriais especializados chamados de derivados. A capacidade de lidar com a variabilidade da matéria-prima e, ainda assim, potencializar os rendimentos de derivados de maior valor agregado é fundamental para garantir um resultado financeiro satisfatório de uma refinaria.

O processo de refino do petróleo, para produzir derivados engloba, sobretudo, três processos principais que são separação, a conversão e o tratamento. O processo de separação tem como objetivo fundamental fracionar o petróleo usando um processo físico de separação, selecionado de acordo com as propriedades da corrente que se deseja fracionar. Essa separação geralmente ocorre pela diferença nos pontos de ebulição dos componentes da carga ou pela diferença de solubilidade. São exemplos desse processo a destilação, desasfaltação e a extração de aromáticos. Já os processos de conversão utilizam reações químicas com a finalidade de obter misturas de hidrocarbonetos que possuam maior interesse econômico. As reações ocorrem mediante a ação conjugada da pressão e da temperatura na presença de um meio reacional correspondente. São exemplos deste tipo de processo o craqueamento térmico, catalítico, coqueamento retardado. Os processos de tratamento são utilizados com o objetivo de melhorar a qualidade dos derivados. Assim como os processos de conversão, são químicos, mas não provocam mudanças profundas nas frações e sim eliminam contaminantes presentes e estabilizam quimicamente o produto final. São exemplos desse processo o tratamento com aminas e o hidrotreatamento (BRASIL, 2014).

Uma das frações normalmente obtidas durante o processamento do petróleo é o resíduo de vácuo (RV), que é uma fração complexa do petróleo em termos de estrutura e composição química. Sua composição depende da natureza do óleo e das condições de processamento nas refinarias. Entretanto sabe-se que é uma mistura de grandes moléculas que contém geralmente como característica, alta relação atômica carbono/hidrogênio (de 0,73 até 0,87), alta porcentagem em peso de enxofre, nitrogênio e oxigênio (de 6,9 a 7,3%) e alto teor de aromáticos (GROENZIN e MULLINS, 1999; SPEIGHT, 2006) e também impurezas.

A questão principal ao lidar com o RV está na presença de moléculas conhecidas como asfalteno, pois essa fração possui uma forte tendência a agregar que gera a indústria petrolífera problemas sérios no fluxo de produção do petróleo.

MULLINS et al. 2012 demonstraram que as frações de asfaltenos se agregam para formar nano partículas e aglomerados em uma faixa de concentração e temperatura.

RASHID et al. 2019 realizaram uma revisão sobre os recentes avanços no setor de petróleo no que se diz respeito a agregação de asfaltenos e observaram que a composição elementar aliada a algumas técnicas sistemáticas identificou que os principais parâmetros de agregação são: razão asfalteno / resina, grau de aromaticidade, efeito sinérgico dos sistemas com solventes, atributos de transferência de carga e heteroátomos presentes no núcleo poliaromático. Nesta revisão, eles também destacaram que utilizar compostos modelos em estudos de modelagem molecular foi uma prática recorrente por conta da estrutura bem caracterizada principalmente em sistemas de solventes puros. Entretanto, constataram que a agregação desta molécula ainda é um assunto que gera uma grande quantidade de estudos na literatura pois, o mecanismo de agregação envolve vários fatores dos quais muitos ainda não foram elucidados.

Para minimizar os problemas ocasionados pela agregação desta molécula durante o processamento do petróleo é necessário compreender a natureza química e o tamanho molecular dos aglomerados o que não tem sido tarefa simples para estudiosos desta área devido à complexidade dessas estruturas.

2.2 Asfaltenos

Os asfaltenos são uma fração não volátil do petróleo e adotam a presença de espécies de características distintas numa mesma fração com ampla faixa de distribuição do peso molecular e polaridade (MULLINS, 2010), ainda que possuam as mesmas características de solubilidade no óleo.

Os asfaltenos também podem ser definidos pelo conceito de “classe de solubilidade” que é influenciado diretamente pela distribuição de moléculas presentes no óleo origem do petróleo, pelo agente floculante, pelo tempo de precipitação, pela temperatura, pela técnica empregada para análise da amostra. Por este motivo, determinar a estrutura exata do asfalteno é um desafio e geralmente só é possível obter uma estrutura média através da caracterização das suas propriedades, como a aromaticidade do anel fundido, a presença de pequenas cadeias laterais alifáticas e grupos funcionais contendo heteroátomos (SPIECKER et al., 2003a). Por este motivo

é considerado como a fração do petróleo insolúvel em alifáticos tais como o propano, pentano e o heptano e solúvel em tolueno (PAINTER et al., 2015) e também em benzeno. Em líquidos de alto padrão de solubilidade como a piridina, o dissulfeto de carbono e tetracloreto de carbono) os asfaltenos também são solúveis (SPEIGHT, 2011).

Em sua maioria possuem uma razão carbono/hidrogênio que varia entre 1 e 1,2 com aproximadamente 40% dos carbonos aromáticos. Os heteroátomos como o oxigênio na concentração de 0,3 a 4,9% estão presentes na forma cetônica, fenólica e carboxílica, o enxofre na concentração de 0,3 a 10,3% sob a forma de tióis ou tiofenos e o nitrogênio na concentração de 0,6 a 3,3%, podem parecer na forma heterocíclicas. Devido ao contato do óleo com o oxigênio atmosférico, a concentração de oxigênio pode sofrer modificações. Metais como o níquel e o vanádio aparecem ainda na composição na forma de porfirinas (CORRÊA, 2009; FERREIRA, 2017).

2.2.1 Massa Molecular dos Asfaltenos

Diversos estudos são encontrados na literatura buscando estimar sua massa molecular, mas o fato de os asfaltenos serem uma molécula polidispersa e possuírem uma tendência à agregação, dificulta propor uma faixa limite. Geralmente, a massa molar está atrelada a condição de que a unidade de asfalteno é repetida uma ou mais vezes e estão conectadas através das cadeias e de anéis saturados. Além disso a absorção das resinas pode levar a resultados discrepantes na análise que ainda será influenciada pela técnica escolhida e pelo solvente utilizado no processo de extração (SPEIGHT, 2006). A literatura mostra uma série de métodos para a medição da massa molecular dos asfaltenos caracterização dos asfaltenos. São eles: espectrometria na região do ultravioleta (UV), fluorescência, infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética (RMN), espectroscopia Raman (RS), espectroscopia de massa (FT- ICR MS e DART MS), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por tunelamento (STM), osmometria de pressão de vapor (VPO), cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), absorção atômica, calorimetria, análise elementar, entre outras (CARDOZO, et al., 2016; CHO et al., 2015; CHUKWU et al., 2018; DAAOU et al., 2015; GHOSH et al., 2016; LARICHEV et al., 2016; MCKENNA et al., 2013; LEYVA et al., 2015; PEREIRA et al., 2014; POVEDA et al.,

2016; ROGEL et al., 2015; ROMÃO et al., 2016; SILVA et al., 2013; WEI et al., 2015; ZHOU et al., 2016).

SPEIGHT e PLANCHER 1991 obtiveram uma média de 2000 g/mol⁻¹. Já GROENZIM e MULLINS 1999 encontraram pesos moleculares numa faixa de 500 a 1000 g/mol⁻¹. Entretanto estudos mais recentes são encontrados na literatura buscando estipular a massa molecular, usando técnicas como espectroscopia de massas (PINKSTON et al., 2009, MORGAN et al., 2010), medidas de difusão (GUERRA et al., 2007; ANDREWS et al., 2011) forneceram resultados semelhantes de que o peso molecular médio do asfaleno de petróleo é de 750 amu, com uma faixa de 500 a 1000 amu.

2.2.2 Modelos de Asfaltenos

Um dos grandes problemas encontrados, desde os primeiros estudos envolvendo os asfaltenos, foi tentar representá-lo a partir de um único modelo químico estrutural, pois a própria definição clássica dos asfaltenos está baseada nas suas características de solubilidade. Assim sendo, os asfaltenos são definidos como uma classe de compostos e não como um composto químico propriamente dito com fórmula estrutural definida. A dificuldade em se estabelecer uma estrutura está diretamente ligada à complexidade do seu comportamento físico-químico. Ao longo do tempo, diversos trabalhos na literatura tentaram estabelecer um modelo que representasse adequadamente os asfaltenos e muita controvérsia existia em torno, por exemplo, do número de anéis aromáticos condensados e na sua disposição espacial.

Dois modelos principais dominaram e, de certa forma ainda dominam, a discussão para uma possível representação dos asfaltenos: o modelo continental e o arquipélago. O modelo continental (Figura 1) seria descrito por uma estrutura com apenas um núcleo poliaromático condensado, num tamanho médio, com pelo menos sete anéis aromáticos fundidos (GROENZIN e MULLINS, 2000; ANDREWS et al., 2011). Duas ou mais cadeias alifáticas estariam ligadas a esse núcleo poliaromático podendo haver também anéis naftênicos no seu entorno, além da presença de heteroátomos.

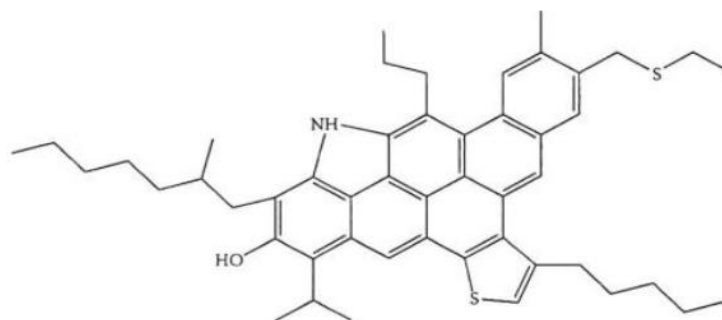


Figura 1: Estrutura de uma molécula de asfaltenos representativa do modelo Continental (KELLAND, 2009).

Já o modelo arquipélago (Figura 2) seria representado por estruturas baseadas em pequenos grupos de anéis aromáticos (normalmente abaixo de sete anéis), podendo conter anéis naftênicos, e unidos por cadeias alquílicas de tamanho variado que podem conter ou não pontes polares de heteroátomos (SPEIGTH, 1999; MURGICH et al., 1999; SPIECKER et al., 2003b).

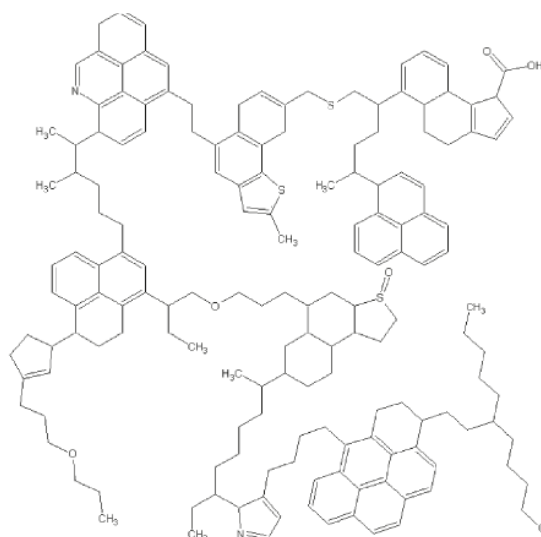


Figura 2: Estrutura de uma molécula de asfaltenos representativa do modelo Arquipélago (DURAND et al., 2010.)

Alguns resultados experimentais têm sugerido o modelo continental como o mais representativo para os asfaltenos. Por exemplo, em relação à característica de autoassociação dos asfaltenos, análises de fluorescência despolarizada apontam que o núcleo poliaromático seria o sítio responsável pela atração intermolecular e as cadeias alifáticas seriam causadoras das repulsões estéricas, e, por este motivo, a

estabilidade dos asfaltenos, no meio coloidal, estaria atribuída a elas, pois impediriam a formação de um sólido insolúvel (MULLINS, 2010). Essa mesma interpretação considerando o modelo arquipélago seria complicada, pois, nesse caso, a interação entre os anéis seria dificultada pelo efeito estérico, como consequência do maior grau de liberdade dos diversos grupamentos que constituem a estrutura. Nesse caso, as interações dominantes seriam as do tipo dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, no entanto, essas interações não seriam tão efetivas para explicar o comportamento auto associativo dos asfaltenos (DURAND et al., 2010). Por conta disso, atualmente o modelo continental é o mais aceito pela maioria dos pesquisadores da área.

2.2.3 Agregação dos Asfaltenos

Os asfaltenos possuem uma forte tendência a formar aglomerados, precipitar, flocular e principalmente adsorver nas interfaces, e são diretamente influenciados pelo tipo de solvente, concentração, pressão e temperatura (OLIVEIRA et al., 2014). No entanto, é importante verificar o parâmetro de solubilidade da mistura (δ) que é afetado por estas condições e influencia diretamente no estado de agregação do asfalto. Dependendo do seu valor, os asfaltenos podem permanecer solúveis, formar aglomerados, flocular ou perder o equilíbrio de forma irreversível, precipitando, já que os núcleos poliaromáticos demonstram mudanças de solubilidades consideráveis dependendo do número de anéis benzênicos. Quando a diferença entre os parâmetros de solubilidade aumenta, ou seja, a razão entre os volumes molares soluto/solvente diminui, os asfaltenos podem precipitar.

Devido a essa capacidade de auto associação, os asfaltenos, ocasionam grandes problemas na indústria petrolífera que vão desde a produção nos poços, uma vez que bloqueia 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 (SOLEYMANZADEH et al., 2018).

Visando a compreensão dos problemas causados pelos asfaltenos em busca de soluções para otimizar e coibir os efeitos na indústria petrolífera, alguns pesquisadores, ao longo dos anos, estudaram as propriedades e características dos asfaltenos de modo a propor modelos a fim de justificar a agregação destas estruturas.

2.2.3.1 Modelos de agregação

O comportamento coloidal dos asfaltenos é validado pelo modelo proposto por PFEIFFER E SAAL, 1940, que apresentaram os asfaltenos como discos poli aromáticos que possuem em sua estrutura heteroátomos, além de coexistirem e interagirem com as macromoléculas presentes no óleo, como as resinas, e assim formar um núcleo de micelas estabilizadas em um processo conhecido como peptização. Com isso, as resinas teriam uma polaridade maior do que o restante do meio dispersante e por este motivo são facilmente adsorvidas na superfície dos colóides.

Em 1967, YEN et al., consideraram as propriedades dos asfaltenos de acordo com diferentes escalas e que as resinas são moléculas mais leves que os asfaltenos e menos polares que estes. Por isso, mostram uma propensão a agregar, mas proporcionariam algum tipo de peptização que manteria os asfaltenos suspensos. É importante ressaltar que estes complexos de resinas-asfaltenos contêm uma concentração crítica, e se estivessem acima desta concentração, formariam aglomerados maiores. Em 2010, MULLINS adaptou o modelo de YEN (modelo de Yen-modificado), pois na época em que ele foi proposto, ainda havia muitas incertezas no que se dizia a respeito à massa molecular do asfaleno, sua arquitetura e sua estrutura coloidal. Por este motivo, este novo modelo estabelece a arquitetura molecular dominante do asfaleno e seu papel na formação de nanoaglomerados e seus respectivos clusters conforme Figura 3.

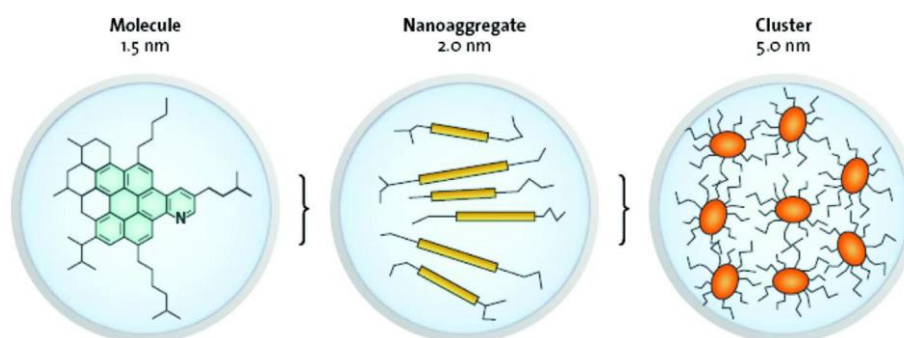


Figura 3: Estruturas molecular e coloidal dos asfaltenos – O modelo de Yen-Mullins (MULLINS et al., 2012).

Neste modelo, as moléculas de asfalto formam pilhas, onde o empilhamento é favorecido pelas interações entre os anéis aromáticos, as chamadas interações π - π . Essas pilhas são constituídas por até 10 moléculas de asfalto (HEADEN et al., 2009; POMERANTZ et al., 2015), cada uma com 4-9 anéis aromáticos policondensados no núcleo conjugado (DUTTA MAJUMDAR et al., 2013; GHOSH et al., 2016). Esses núcleos conjugados são os principais responsáveis pela agregação do asfalto através da formação de interações de van der Waals. As cadeias laterais ligadas a este núcleo provocam impedimentos estéricos repulsivos, (MULLINS et al., 2007).

Alguns estudos, como o de GRAY et al., 2011, argumentam que o modelo de Yen-Mullins não é capaz de descrever observações experimentais, como a complexidade molecular, a presença de porfirinas, ácidos carboxílicos, bases de nitrogênio, a distribuição heterogênea dos tamanhos de nanoaglomerados, a presença de moléculas aprisionadas em aglomerados de asfalto, a porosidade dos aglomerados de asfalto, a formação de filmes de asfalto nas interfaces óleo-água, as propriedades elásticas dos aglomerados de asfaltos e o comportamento do surfactante dos nanoaglomerados. Portanto, um modelo supramolecular seria uma opção viável, pois forneceria um contexto mais completo para compreender o comportamento do asfalto.

Neste modelo, interações π - π são um fator contribuinte e não dominante. Além disso, esse modelo leva em consideração as interações polares, conduzidas por Coulomb, que não são bem acomodadas no modelo Yen-Mullins e que pode ajudar a descrever algumas propriedades físico-químicas, como a formação de redes de ligação Hidrogênio, por exemplo, bem como a introdução de interações ácido/base e interações metalorgânicas nos asfaltos. Os principais mecanismos estão descritos na Figura 4.

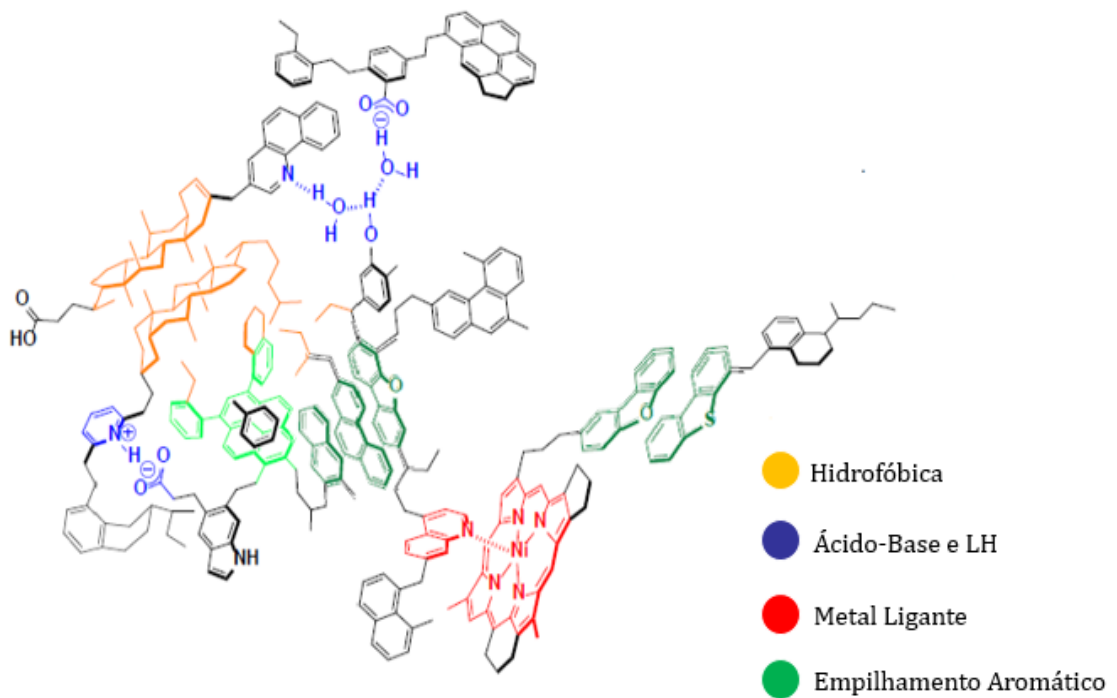


Figura 4: Principais modos de agregação dos asfaltenos segundo GRAY et al., 2011.(Adaptada

No entanto, um grande número de dados experimentais defende o modelo coloidal de Yen-Mullins, como visto por DUTTA MAJUMDAR et al. 2017, indicando que a agregação entre as moléculas individuais de asfalto é impulsionada principalmente interações π - π , de forma hierárquica e que ele ocorre principalmente de três maneiras diferentes conforme, mostrado na Figura 5, sendo o empilhamento face-a-face o preferencial (QIAO et al., 2017).

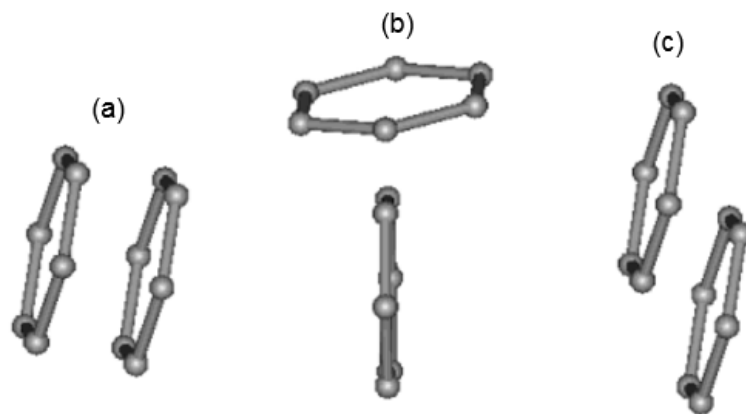


Figura 5: Modelos de empilhamento encontrados na literatura: (a) *Face-to-Face*; (b) *Tail-to-Tail*; (c) *Face-to-Tail*. (PACHECO-SÁNCHEZ et al., 2003)(Adaptada).

Estas orientações mostram a diversidade de aglomerados que vão depender da origem do asfaleno. Alguns estudos na literatura, tais como, CARAUTA et al., 2005(b), e DA COSTA et al., 2012, estudaram a interação entre os planos aromáticos por meio da modelagem molecular.

Apesar de tudo o que foi discutido aqui sobre a agregação e dos extensos trabalhos na literatura sobre o assunto, há muitas controvérsias sobre a importância relativa de cada uma dessas interações no processo de agregação já que os asfaltenos são moléculas complexas cuja composição química varia e a topologia dos aglomerados pode ser influenciada por sua fonte, natureza do solvente e condições termofísicas.

O aglomerado de asfaleno é considerado como resíduo e sua dispersão é preferida para melhorar a viscosidade do petróleo durante a extração e o transporte (WANG et al., 2018). Uma das alternativas, como mencionada anteriormente, é recuperar do resíduo da destilação à vácuo, por meio do processo chamado de desasfaltação, frações oleosas que ainda podem ser utilizadas em derivados economicamente mais rentáveis do que o asfalto, como a produção de lubrificantes ou de cargas para os processos de hidrocraqueamento catalítico.

2.3 Desasfaltação

A desasfaltação é um processo de extração líquido-líquido que está baseado na diferença de solubilidade entre o óleo desasfaltado (ODES), o resíduo asfáltico (RASf) e um hidrocarboneto com baixo ponto de ebulição para atuar como solvente que busca precipitar os asfaltenos da solução, a maior parte dos heteroátomos e dos metais pesados. Por meio do processo de desasfaltação, o ODES é utilizado para a produção de óleo combustível e de óleo lubrificante ao invés de todo resíduo ser transformado em asfalto. Na Figura 6 podemos observar um esquema resumido do processo de desasfaltação.

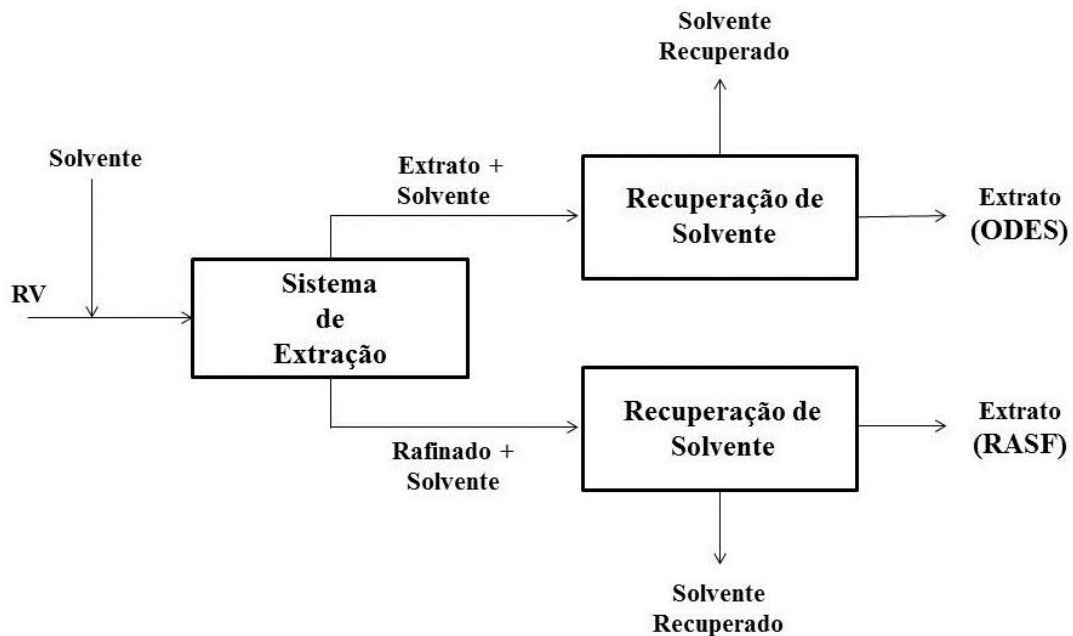


Figura 6: Esquema adaptado do processo de desasfaltação (Autor)

Algumas variáveis podem interferir no processo de maneira significativa para aumentar o rendimento da unidade na produção de ODES, tais como a composição da carga ocasionada pelo corte do resíduo à vácuo feito ainda na destilação, a pressão, a temperatura e a escolha do solvente.

O rendimento do ODES será influenciado pelo corte do resíduo à vácuo feito ainda na destilação, já que não há uma relação estabelecida entre a composição da carga e o rendimento do óleo desasfaltado. Um resíduo que contém uma quantidade maior de asfaltenos provavelmente terá um baixo rendimento na produção do ODES (BRASIL, 2014).

O controle da pressão e da temperatura são importantes para garantir o sucesso da extração, pois diferente dos outros processos de extração líquido-líquido, um aumento na temperatura resulta na diminuição da solubilidade da carga no solvente e, conseqüentemente, aumenta sua seletividade pela menor solubilização das resinas gerando uma redução no óleo desasfaltado. Já o resíduo asfáltico tem sua viscosidade alterada com o aumento da temperatura na torre de extração e, por isso, ele tende a amolecer. Já o principal objetivo da pressão neste processo é manter o solvente na fase líquida. E deve ser mantida fixa acima da pressão de vapor do solvente (DE LEON et al., 2015).

A escolha do solvente é a etapa mais importante do processo, pois ela influencia diretamente no rendimento do ODES porque atua na precipitação dos asfaltenos. Duas propriedades relevantes devem ser observadas na escolha do solvente, a solubilidade que nada mais é do que a quantidade máxima de hidrocarbonetos que pode ser dissolvida no solvente aliada com a fração que não será dissolvida em condições de temperatura e pressão constantes. E a seletividade que vai produzir um óleo desasfaltado com uma qualidade satisfatória e quantidade inferior de compostos não desejados como os asfaltenos e os metais. Um solvente adequado, portanto, é aquele que possui a capacidade de extrair a fração oleosa de interesse assim como permanecer dentro do limite economicamente viável da desasfaltação mantendo o rendimento e a qualidade do ODES em níveis desejados.

Normalmente, os processos industriais usam n-parafinas leves como o propano e o butano, mas solventes de maior massa molar como o, o pentano, o hexano e o heptano e misturas destes solventes tem sido também exploradas neste processo (LEE et al., 2014).

O propano é o solvente mais utilizado para a produção dos óleos básicos lubrificantes, pois na temperatura, que está compreendida entre 30°C a 66°C, ideal para solubilização das parafinas ele atua como precipitante dos asfaltenos e resinas de maior massa molar permitindo assim a descontaminação do ODES que para este objetivo precisa ser de boa qualidade. Já o seu uso não é adequado quando a viscosidade da carga é alta porque uma temperatura elevada se faz necessária para melhorar a dispersão na torre e quando são requeridos rendimentos elevados do ODES, pois a temperatura crítica dele na torre de extração é de apenas 96,8°C (MARIANO, 2001).

O uso do propano puro também não é adequado quando o objetivo for um rendimento elevado porque devido a sua alta seletividade, o ODES não terá incorporado na sua composição diversas frações que são insolúveis neste solvente. No entanto, a qualidade desse óleo aumenta, pois apresentará menos compostos aromáticos indesejáveis.

Para cargas mais elevadas a melhor opção é utilizar o isobutano ou o n-butano como solvente. Isso porque suas temperaturas críticas são mais elevadas, respectivamente 134°C e 152°C. Contudo para tratar cargas mais leves, o uso do n-butano puro é contraindicado já que ocorre perda de seletividade. A mistura deles é

adequada para utilizar no processo de FCC (Craqueamento Catalítico Fluidizado) ou do HCC (Hidrocraqueamento Catalítico), pois nestas unidades a exigência é menor para remoção de metais e prováveis precursores de coque do que a produção de óleo lubrificante. Entretanto para tratar cargas mais leves a mistura é contraindicada já que ocorre perda de seletividade (BRASIL, 2014).

Solventes maiores que o n-pentano como o n-hexano, por exemplo, não são satisfatórios para a desasfaltação, pois eles produzem um cimento asfáltico duro (*Rock Asphalt*) que não é favorável no âmbito econômico (NILO INDIO, 2012). Tanto que, LEE et al. 2014 investigou a separação ODES/Solvente usando o hexano e o pentano como solventes e obteve maior recuperação do pentano em condições iguais de temperatura e pressão.

A utilização de um solvente puro é um limitante do processo já que implica em uma menor variedade de cargas que podem ser processadas nas plantas industriais. Se durante o projeto de uma unidade de desasfaltação, o processamento de uma grande variedade de carga for pretendido, a utilização de misturas de solventes deve ser considerada a fim de dar flexibilidade à planta.

Por conta das características de solubilidade e seletividade e também por razões logísticas e econômicas, já que, dentro de uma refinaria, são correntes que estão presentes em abundância, pois fazem parte da composição do GLP, uma mistura de butano e propano é normalmente utilizada como solvente na desasfaltação porque é adequada para tratar tanto um óleo leve como pesado.

AHN et al.2016 simularam numericamente o processo de desasfaltação a solvente desde a extração do óleo até a recuperação do solvente usando o n-propano, o n-butano e o iso-butano e constatou que nas condições apresentadas o n-butano, quando utilizado, aumentou o rendimento do ODES já o n-propano foi melhor no processo de recuperação.

Muito embora, o efeito da variação do tipo de solvente sobre o processo de desasfaltação seja conhecido na prática, o mecanismo de interação dessas moléculas de solvente sobre os aglomerados de asfaltenos ainda são objetos de muita discussão. A modelagem molecular é uma ferramenta que pode auxiliar na investigação desses mecanismos, pois modelos de aglomerados na presença de diferentes tipos de moléculas de solventes podem ser simulados nas condições de

temperatura e pressão do processo. Isso pode ser realizado com um custo bem reduzido em relação aos custos nas unidades operacionais, além de, dependendo do método utilizado, de maneira bem mais rápida.

A modelagem permite a simulação de diversas configurações diferentes facilitando assim a realização de um estudo sistemático o que pode ser de grande valia para a observação da influência de diversas variáveis, tais como, pressão, temperatura e concentração entre outras.

Capítulo 3: Modelagem Molecular

A modelagem molecular pode ser definida como um conjunto de métodos computacionais que tem como objetivo simular sistemas físicos e químicos, como, por exemplo, moléculas, átomos, sólidos, líquidos, gases e soluções (OLIVEIRA, 2018). O uso de modelos para representar um sistema real é muito comum nas investigações científicas e com a modelagem molecular não é diferente, modelos são utilizados para representar a realidade molecular. A eficácia do modelo escolhido será maior conforme a sua capacidade de descrever o comportamento e propriedades do sistema real.

A modelagem molecular acompanhou o avanço da tecnologia computacional. Hoje, é possível realizar, em computadores menos sofisticados, alguns cálculos antes possíveis apenas em computadores de alto desempenho. Cálculos que demandam mais tempo e maior custo computacional podem ser realizados usando sistemas paralelizados que vão distribuir o mesmo de maneira a compartilhar memória e processador diminuindo o tempo de cálculo (OLIVEIRA, 2018).

Estudar, por meio da modelagem molecular, um sistema pode fornecer determinadas propriedades, como energias, comprimentos e ângulos de ligação, volume e área superficial da molécula, polaridade e carga. As interações intermoleculares e intramoleculares vão predizer como, o sistema que está sendo simulado, se comporta reagindo e interagindo uns com os outros de modo a estabelecer sua aplicação. Vários são os programas disponíveis no mercado para executar cálculos de maneira eficiente, indo de plataformas pagas a gratuitas. A escolha do programa de cálculo adequado depende do sistema e do método a ser trabalhado, entretanto todos eles vão tratar as moléculas como um conjunto de átomos que serão descritos pelos respectivos símbolos químicos, que estão conectados entre si através de ligações que serão tratadas fundamentalmente de acordo com a metodologia escolhida (clássica ou quântica).

A estrutura molecular será determinada pelo arranjo dos átomos, cujas posições serão descritas por um sistema de coordenadas espaciais, tais como, cartesianas ou polares entre outras. Os métodos usados em modelagem molecular podem ser divididos em duas classes principais, os métodos clássicos (ou empíricos) representados pela Mecânica Molecular (MM) e pela Dinâmica Molecular (DM), e os

métodos quânticos representados pelos métodos semiempíricos, *ab initio* e a teoria do funcional de densidade (do inglês *Density Functional Theory* - DFT) que pode ser considerado um método *ab initio*, possuindo um nível de acurácia semelhante, porém com um custo computacional menor. Existem também os chamados métodos híbridos que utilizam em seus cálculos tanto o método clássico como o quântico.

A seleção do método mais acurado deve levar em consideração os diferentes níveis de aproximação, visando sempre à confiabilidade dos resultados esperados, do custo computacional e da natureza das informações que se espera obter. Esses serão os fatores preponderantes para a escolha de um método mais eficaz para o sistema a ser estudado. Aqui é importante salientar que essa escolha precisa ser feita de maneira coerente, pois devido à variedade de métodos disponíveis, optar por um que seja mais robusto para um sistema mais simples, ou o oposto, pode gerar um custo computacional desnecessário, ou sem qualquer significado físico. Os métodos clássicos analisam a estrutura baseados apenas na mecânica clássica, onde o sistema é interpretado como um conjunto de esferas e molas e consideram apenas, em suas equações, o núcleo dos átomos e, sendo assim, não levam em consideração os elétrons nos cálculos (CARVALHO et al., 2003).

Os métodos quânticos são fundamentados na solução da equação de *Schrödinger*, que fornece a energia do sistema e sua função de onda, a qual descreve as propriedades dos átomos, incluindo núcleos e elétrons. Os métodos semiempíricos não consideram a descrição de todos os elétrons do sistema, por conta disso, utilizam parâmetros experimentais ou parâmetros obtidos, para sistemas similares, de cálculos *ab initio*, a fim de substituir o cálculo de determinadas integrais, que estão relacionadas com o efeito desses elétrons que não estão sendo considerados, diminuindo, com isso, o custo computacional. São exemplos desse método o AM1, MNDO, ZINDO, PM6 e o PM7 (SANT'ANNA, 2009).

Já os métodos *ab initio* consideram todos os elétrons do sistema e, por conta disso, normalmente são mais acurados, mas têm um custo computacional bem maior. Mesmo assim, esses métodos ainda fazem uso de uma aproximação, separando os movimentos dos núcleos dos movimentos dos elétrons, esta é a chamada aproximação de *Born-Oppenheimer* (FISCHER, 1987).

A teoria do funcional de densidade, DFT, calcula as propriedades estruturais das moléculas e dos átomos utilizando um funcional de densidade eletrônica ao invés

de uma função de onda. A energia de um conjunto de elétrons sob influência de um campo externo é um funcional único da densidade eletrônica. Dois termos da energia eletrônica, chamados funcionais de troca e correlação, vão caracterizar este método. A energia é expressa como uma função de uma única “variável”, a densidade eletrônica (que é função das 3 coordenadas cartesianas). As soluções das equações do DFT são computacionalmente mais rápidas do que as dos outros métodos *ab initio* baseadas em funções de onda de *Hartree-Fock*, mas não menos eficientes (SANT’ANNA, 2009).

Nem todos os métodos DFT utilizam funcionais ~~foram~~ desenvolvidos a partir de métodos totalmente *ab initio*. Existem outros que foram criados a partir da parametrização de funções que melhor reproduzem resultados experimentais. Por este motivo, pode-se dizer que há versões *ab initio* e semiempíricas do modelo DFT. O método *Density Functional based Tight Binding* (DFTB) (numa tradução livre método de funcional de densidade de ligação “apertada”) é baseado em uma expansão de segunda ordem da energia total de *Kohn-Sham* no DFT em relação às flutuações da densidade de carga. A base desse método é substituir o hamiltoniano por uma matriz hamiltoniana parametrizada cujos elementos dependem apenas das distâncias internucleares e simetrias orbitais. (OLIVEIRA et al., 2009). Como um método funcional de densidade aproximado, o DFTB possui quase a mesma precisão, mas com custos computacionais muito mais baixos, permitindo a investigação da estrutura eletrônica de grandes sistemas que não podem ser explorados com métodos *ab initio* convencionais (CUNY et al., 2018).

Nos métodos híbridos o sistema é tratado tanto por meio do pressuposto da mecânica molecular tal como o da mecânica quântica. A parte correspondente eletronicamente ativa da molécula é calculada com funções quânticas enquanto o restante cabe aos métodos clássicos resolver (HUMBEL et al., 1996).

Nos últimos anos, à medida que a computação de alto desempenho obteve avanços significativos em relação à sua tecnologia e ao desenvolvimento de novos programas, estudar o processo de agregação de asfaltenos no nível molecular a partir de simulações computacionais, consolidou-se como uma opção interessante e geralmente, a dinâmica molecular é o método escolhido, pois ela consegue estudar grandes sistemas a um custo computacional menor que os métodos quânticos.

Na literatura, existem muitos trabalhos de modelagem na área de petróleo, particularmente, em relação às frações pesadas. Os primeiros estudos de simulação se limitaram a considerar uma única estrutura média representativa de uma molécula de asfalteno ou interações entre asfaltenos sem a presença de moléculas de solventes explícitas, sendo realizados em tempos de simulação relativamente curtos (até ~ 500 picossegundos - ps) e, portanto, não conseguiam prever propriedades dinâmicas, como a difusão, ou a observação da agregação espontaneamente.

Rogel (1995) estudou a agregação de asfaltenos em solventes orgânicos e as forças que causam esse comportamento, e como o parâmetro de solubilidade do asfalteno varia com seu estado de agregação, usando dinâmica molecular. O parâmetro de solubilidade de duas diferentes moléculas médias de asfalteno e seus agregados foi calculado na presença de n-heptano e do tolueno e foi possível mostrar que ocorre uma diminuição deste parâmetro com aumento do estado de agregação, de acordo com evidências experimentais. Além disso, os cálculos da dinâmica molecular mostraram que dímeros mais estáveis são obtidos com um aumento na proporção n-heptano para tolueno, o que está de acordo com o comportamento experimental de partículas mais longas de asfalteno quando a relação n-heptano / tolueno é aumentado.

Em um estudo pioneiro, MURGICH et al. 1996 realizaram cálculos de mecânica molecular usando estruturas de asfaltenos "continentais" relativamente grandes (com 24 anéis aromáticos) em conjunto com resinas e mostraram que a agregação ocorreu principalmente como resultado do empilhamento dos núcleos poliaromáticos do asfalteno completado pelas interações produzidas pelos grupos alquilas e cicloalquilas presentes nessas moléculas. Ainda relataram que as cadeias alquílicas limitaram o crescimento de suas micelas por interferência estérica permitindo a agregação apenas das resinas que se ajustaram às suas regiões aromáticas e mostraram a menor interferência estérica com seus grupos alquilas. Este tipo de interação molecular pode explicar porque apenas algumas resinas são capazes de solubilizar tipos específicos de asfaltenos através da formação de agregados estáveis.

Takanohashi e colaboradores (Takanohashi et al., 1994, 1998) usaram mecânica molecular (MM) e simulações MD para investigar a relação da associação de moléculas semelhantes ao asfalteno derivadas do carvão com a classificação do próprio carvão, utilizando benzeno, metanol e piridina como solventes. Foi possível

verificar que uma dissociação de moléculas ocorreu em piridina, mas não em benzeno ou metanol, relatando que a piridina poderia fornecer tanto interações por ligação de hidrogênio, quanto interações aromáticas, enquanto os outros solventes apresentaram apenas um tipo de interação que não era suficiente para a dissociação.

ROGEL 2000 investigou o processo de agregação através de simulações de mecânica e dinâmica molecular utilizando modelos estruturais médios de asfaltenos e resinas de óleos brutos de diferentes origens. Eles relataram que as energias de estabilização obtidas para o asfalteno e os associados à resina foram devidas principalmente às forças de van der Waals entre as moléculas e a contribuição da ligação de hidrogênio para a energia de estabilização foi baixa. Poucas mudanças estruturais ocorrem nas moléculas devido à agregação sugerindo que a contribuição das mudanças de conformação para a energia de estabilização também foi muito baixa. Com isso a energia de estabilização dos associados depende das características estruturais das moléculas, onde a estabilização é mais favorável para as moléculas com menor proporção hidrogênio/carbono, maior aromaticidade e maior grau de condensação aromática.

PACHECO-SANCHEZ et al., 2004a, usaram a otimização de geometria de uma simulação molecular para estudar a morfologia de três modelos diferentes de asfaltenos e seus agregados, (já descritos no capítulo 2 desta dissertação). Num outro trabalho, usaram uma simulação DM para estudar o efeito da pressão sobre o asfalteno na presença de n-heptano e tolueno (PACHECO-SANCHEZ et al., 2004b). Eles descobriram que a dissociação de agregados de asfalteno ocorreu imediatamente no tolueno em função da pressão. Eles relataram que o empilhamento dominante foi compensado com uma distância de separação que correspondia com ao descrito na literatura.

CARAUTA et al. 2005(b) usaram mecânica e dinâmica molecular para calcular a distância média entre as moléculas de asfalteno na formação de um agregado, e para compreender melhor o papel dos solventes no fracionamento de asfaltenos extraídos de resíduos de vácuo a fim de avaliar sua tendência a se dissociar sob diferentes condições utilizando tolueno, n-butano, iso-butano e n-heptano em um agregado formado por duas moléculas de asfalteno. Eles relataram que a distância média entre as moléculas de asfalteno é de cerca de 4,1 Å e a menor distância é de cerca de 3,6 Å, concordando com o modelo fenomenológico do Yen. O tolueno é o

solvente mais eficaz e o n-heptano afeta minimamente o agregado, com n-butano e iso-butano apresentando comportamento entre esses dois limites, e que a ausência de grupos que podem contribuir para interações polares limita os fatores envolvidos.

VICENTE et al. 2006 estudaram as propriedades de miscibilidade de uma molécula modelo de asfalto com diferentes solventes (tolueno, piridina, n-pentano, n-hexano ou n-heptano) por meio de técnicas de simulação molecular, além de calcular os parâmetros de solubilidade de *Hildebrand*, e sugeriram que simulações atomísticas podem ser usadas para obter diretamente estimativas adequadas do parâmetro de solubilidade e energias coesivas de macromoléculas de petróleo, como asfaltos.

BOEK et al. 2009 em seu estudo usaram uma simulação DM para estudar o processo de agregação de asfalto, (a partir de um modelo construído por um algoritmo baseado em dados experimentais, como o peso molecular, análise elementar e de RMN, publicado em um trabalho anterior) em n-heptano e tolueno e relataram que os asfaltos estavam associados em paralelo e formas T.

ARAY et al., 2011, estudaram os parâmetros de solubilidade, δ , de vários modelos de asfalto em tolueno, n-heptano e solventes anfífilos usando o método de *Scatchard-Hildebrand* e *Hansen* aliados a cálculos de dinâmica molecular. Eles relataram uma correlação entre o parâmetro de solubilidade e a estrutura da molécula. O aumento de anéis fundidos que formam o núcleo aromático e o número de heteroátomos implica num aumento do parâmetro de solubilidade, enquanto aumentos do número e comprimento das cadeias alifáticas implicam numa diminuição sistemática desse parâmetro. Moléculas com grande número de átomos de carbono total na cauda, n_c , e pequeno número de anel aromático, n_r , exibem os maiores valores de δ , enquanto moléculas com n_c pequeno e n_r grande mostram os menores valores de δ .

SEDGHI et al., 2013, estudaram o processo de agregação de oito modelos de asfaltos em n-heptano e tolueno como solventes, usando simulação de DM. Seus resultados mostraram que a principal força motriz da associação foi a interação entre os núcleos aromáticos. Eles relataram que ligações de hidrogênio não eram o principal mecanismo da dimerização, mas que contava como um segundo local de associação em grandes agregados.

JIAN et al., 2014, investigaram os mecanismos de agregação de modelos de asfaltenos em tolueno, utilizando uma série de simulações de dinâmica molecular, baseados em *Violanthrone78*, com diferentes relações entre cadeias alifáticas / aromáticas. Os resultados mostraram que a atração entre núcleos poliaromáticos é a principal força motriz da agregação de asfalto no tolueno, e que a extensão da agregação é independente das razões entre as cadeias alifáticas / aromáticas. Por outro lado, a análise do agregado indica que longas cadeias laterais impedem a formação de grandes estruturas de empilhamento em paralelo diretamente. Em contraste em relação à água, como solvente, o tolueno exibe interações com as regiões alifáticas e aromáticas dos asfaltenos, e por isso acaba reduzindo o tamanho e a estabilidade dos agregados de asfalto.

UNGERER et al., 2014, usaram três modelos diferentes de asfaltenos de um petróleo árabe numa simulação de DM, onde cada simulação consistia em um sistema com nove moléculas de asfalto e 600 moléculas de solvente (tolueno ou n-heptano). Eles relataram que a agregação irreversível é encontrada no modelo continental em ambos os solventes. A agregação do modelo de continental é significativa em n-heptano e baixa em tolueno. O modelo do arquipélago não agrega significativamente, confirmando que o modelo continental é um razoável modelo médio de asfaltenos.

AMJAD-IRANAGH et al., 2015, estudaram por DM a solubilidade de dois modelos estruturais de asfalto em três solventes, incluindo isopropil benzeno, tolueno e n-heptano, a fim de encontrar os parâmetros estruturais que têm um efeito determinante na solubilidade do asfalto. Eles descobriram que números mais altos de anéis aromáticos e heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre na estrutura molecular dos asfaltenos aumentam sua solubilidade nos solventes, enquanto que o comprimento do grupo alifático, que aumenta o comprimento da cadeia, diminui sua solubilidade. Avaliando as funções de distribuição radial (RDFs) dos asfaltenos foi possível confirmar que o asfalto tem a maior solubilidade em isopropil benzeno.

DE LEON et al., 2015, estudaram por meio de simulações de DM aliados a outros métodos, efeitos dos parâmetros de solubilidade de *Hildebrand*, sobre quatro modelos de asfaltenos. Os três primeiros modelos com uma estrutura continental, com núcleos aromáticos condensados, enquanto o quarto com uma estrutura de arquipélago, com pequenos grupos de anéis aromáticos conectados com cadeias saturadas. Eles relataram que a interação de van der Waals, devido à presença de

anéis aromáticos e forças eletrostáticas causadas pela presença de heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre, são igualmente relevantes na agregação de moléculas de asfalto. Para todas as moléculas, os sistemas de asfalto são mais estáveis quando estão agregados do que no estado monomérico. Para estruturas continentais, a presença de ramificações longas dificultou a formação de agregados. Já para as estruturas de arquipélago, a flexibilidade das moléculas permitiu a agregação com outras estruturas. Os heteroátomos criaram uma força repulsiva que dificultou o processo de agregação. O parâmetro de solubilidade pareceu estar diretamente influenciado pela configuração geométrica e pela composição das espécies já que estes afetam o volume molecular e a energia coesiva.

COSTA et al., 2016, estudaram, usando simulação de dinâmica molecular e RDF, o comportamento de uma molécula modelo semelhante ao asfalto, o hexaterc-butil-hexa-peri-hexabenzocoroneno (HTBHBC). Eles constataram que o arranjo regular do terc-butil com suas cadeias laterais evita a formação de dímeros fortemente ligados, restringindo severamente o espaço configuracional do caminho de agregação. Em contraste, uma molécula modificada com apenas 3 cadeias laterais é capaz de formar dímeros, confirmando a influência da estrutura molecular dos compostos poliaromáticos em seu mecanismo de agregação.

VELÁSQUEZ et al., 2017, usaram simulações de dinâmica molecular para avaliar o efeito da representação molecular do asfalto nos cálculos do tamanho do agregado e do comportamento de agregação em solventes em três representações diferentes de asfalto, uma mistura de quatro moléculas, uma molécula do tipo continental e uma molécula do tipo arquipélago. Os cálculos foram realizados para sistemas com asfalto puro e em soluções de n-heptano e tolueno. Para sistemas de asfalto puro, a representação do tipo continental permitiu a formação de agregados extremamente grandes, enquanto que para as representações que envolviam a mistura e o arquipélago, os agregados continham até quatro moléculas. Para sistemas de asfalto/solvente, a representação da mistura foi consistente com o comportamento esperado de solubilidade dos asfaltos em n-heptano e tolueno. A configuração final no n-heptano consistia em agregados de até quatro moléculas, enquanto no tolueno, os agregados observados eram no máximo dímeros. A configuração estrutural da molécula do tipo continental deturpou o comportamento de agregação da fase asfáltica. A representação da fase do asfalto, exclusivamente

com a arquitetura do arquipélago, também falha em descrever corretamente a agregação, uma vez que quase nenhuma agregação foi observada. No n-heptano, os agregados eram compactos e estáveis com o tempo, e seu comportamento lembrava o das partículas sólidas suspensas na fase fluida. No tolueno, os agregados eram de natureza porosa, formando redes viscoelásticas e reduzindo a mobilidade da fase fluida. Os resultados indicam que a representação da mistura é uma escolha mais apropriada para a avaliação do comportamento do sistema asfáltico.

YASEEN E MANSOORI, 2017, usaram simulação de DM para estudar as interações entre três tipos de asfaltenos (com diferentes arquiteturas, pesos moleculares e heteroátomos) e solventes (Água e orto-xileno). Foi relatado que a presença de grupos funcionais polares nos asfaltenos foram os responsáveis pelas ligações de hidrogênio (HBs) entre asfaltenos e a água, e que as energias de interação eletrostática (ES) e van der Waals (vdW) entre asfaltenos e a água tiveram papéis importantes no processo de interação. Já para o orto-xileno, a interação eletrostática (ES) teve um efeito menor em comparação com a de interação de vdW. Em todos os casos, as energias potenciais aumentaram um pouco quando a pressão foi aumentada e diminuiu notavelmente quando um aumento na temperatura ocorreu.

LIMA et al., 2017, investigaram a formação de nanoagregados de moléculas de asfaleno (A) e resina (R) a partir de modelos moleculares já estabelecidos na literatura, utilizando simulações de MM para calcular a superfície de energia potencial e obter as melhores conformações para os possíveis dímeros, bem como, as combinações relevantes de trímeros, em conjunto com o DFT. Eles constataram que a formação do dímero A-A é energeticamente mais favorecida em relação a A-R e R-R, principalmente devido ao maior efeito, sobre a interação intermolecular, da região aromática de A. Nesse contexto, os trímeros mostraram ser quase 3 vezes mais estável que os dímeros. Além disso, os resultados sugerem que os nanoagregados têm uma densidade de carga bem distribuída, mas centralizada entre os orbitais π do anel aromático, enquanto as moléculas A são adicionadas, criando uma estrutura bem compactada. Nesse caso, a contribuição das cadeias alifáticas é apenas estérica para estabilizar o agregado e proteger o centro aromático de novas interações. Embora o empilhamento π - π possa guiar a formação de nanoagregados, a presença da molécula R leva a uma possível desagregação. Quando moléculas R são inseridas, o crescimento do nanoagregado parece continuar, devido a um momento dipolar e raio

de rotação que segue aumentando. Entretanto, observamos um rearranjo de carga a partir do centro aromático de interação π - π com cadeias alifáticas com heteroátomos que se deslocam para a estrutura.

HEADEN et al., 2017, realizaram simulações clássicas de dinâmica molecular de quatro modelos de asfaltenos estruturalmente diversos, uma resina modelo e suas respectivas misturas em tolueno ou heptano em condições ambientais. Neste trabalho foram explorados sistemas relativamente grandes (~ 50000 átomos) e escalas de longo tempo (> 80 ns). Foi possível observar que, quando os asfaltenos são dissolvidos em tolueno, uma distribuição contínua no tamanho dos agrupamentos é observada com um número médio de agregação variando entre 3,6 e 5,6, sendo os monômeros e dímeros, as espécies predominantes. Nas misturas em n-heptano, as moléculas de asfalto tendem a se agregar. Além disso, não foram observadas evidências da formação distinta de nanoagregados, e a distribuição de clusters é considerada contínua e com isso a análise da forma dos aglomerados de asfaltenos sugere que eles geralmente são de caráter esférico, e os agregados são vistos como de natureza difusa, contendo pelo menos 50% de solvente em média, sendo mais densos em n-heptano do que em tolueno. A presença de resinas na mistura não parece alterar a forma dos agregados de asfalto ou seu tamanho ou densidade quando tolueno é o solvente; por outro lado, as resinas levam a um aumento na densidade dos agregados resultantes em n-heptano.

KHALAF E MANSOORI, 2018, realizaram simulações de dinâmica molecular de três diferentes moléculas de asfalto em um "óleo bruto modelado" composto por n-heptano e o-xileno com o objetivo de investigar os papéis das interações de van der Waals (vdW), das ligações de hidrogênio (H-b) e eletrostáticas na agregação de asfaltenos. Os estudos indicaram que asfaltenos com diferentes estruturas moleculares se comportaram diferentemente. A presença de Hb aumentou a estabilidade do agregado. As interações eletrostáticas entre os asfaltenos foram de atração ou repulsão dependendo da estrutura molecular. Os fatores determinantes no comportamento da agregação foram a arquitetura de cada molécula de asfalto, assim como, o número e comprimento das cadeias, o número e a posição dos heteroátomos, e o número e tamanho dos núcleos aromáticos.

SANTOS et al., 2019, realizaram um estudo de dinâmica molecular visando elucidar se os asfaltenos podem realmente ser entendidos como uma classe de

solubilidade ou se seriam melhor definidos por uma classe de estrutura molecular. Eles relataram que o modelo que descreve a agregação de asfaleno é altamente dependente do seu comportamento em amostras de petróleo bruto, onde elas ainda não foram precipitadas pela adição de n- heptano, e que a formação do nanoagregado depende, principalmente, do tamanho do núcleo conjugado e da eventual presença de grupos polares capazes de formar ligações de H. Os heteroátomos no núcleo conjugado não alteram a forma ou tipo de agregação, mas podem induzir uma forte interação π - π . A formação da macroagregação vai depender do comprimento das cadeias laterais dos asfalenos e também da presença de grupos polares.

TIRJOO et al., 2019, investigaram a agregação e solubilidade do asfaleno, com uma série de simulações de dinâmica molecular em diferentes condições realizadas em dois modelos baseados em asfalenos M1 e VI. A agregação deste modelo foi investigada por RDF em tolueno, heptano e isopropil benzeno puro e também em misturas de solventes. Os resultados mostraram que o parâmetro de solubilidade aumenta com o aumento do número de anéis aromáticos e diminui com o número de átomos de carbono na cadeia lateral. Além disso, relataram que a agregação do modelo de asfaleno M1 em tolueno e isopropil benzeno é menor que a do modelo de asfaleno VI. A mistura isopropil benzeno-heptano é apropriada para os modelos de asfaleno M1 e VI, o que representa menos interação entre moléculas de asfalenos.

As questões funcionais (como a relação entre a solubilidade e estrutura dos asfalenos) são de enorme importância para a compreensão do comportamento físico-químico do óleo bruto com impactos na produção, transporte e refino do petróleo. A investigação experimental da microestrutura do petróleo bruto pesado provou ser difícil por causa da forte dependência das condições experimentais.

A quantidade de trabalhos presente na literatura sobre o assunto mostra a importância da investigação do processo de agregação de uma forma direta ou na presença dos solventes. Por este motivo, no presente trabalho, a mecânica e a dinâmica molecular foram usadas, em uma nova perspectiva, para estudar a interação entre um aglomerado de asfalenos e um conjunto de solventes. Sendo assim, esses métodos computacionais serão descritos com mais detalhes nos tópicos seguintes.

3.1. Mecânica Molecular

A mecânica molecular é um método que analisa as estruturas moleculares pela mecânica clássica e, portanto, não considera o comportamento quântico-ondulatório dos elétrons. Com isso, não é capaz de descrever propriedades dependentes da distribuição eletrônica, tais como, absorção de fótons, fenômenos de transporte de elétrons ou de transferência de prótons. A partir de um modelo de esferas e molas, modelo este muito utilizado em mecânica clássica para a descrição de fenômenos oscilatórios, os núcleos são considerados como esferas, onde são atribuídas uma massa e uma carga parcial, e as ligações são consideradas como molas, onde são atribuídas, entre outras propriedades, uma constante de força.

As constantes de força das molas e os potenciais clássicos servem de parâmetros para as interações e são pré-estabelecidas. Essas interações são classificadas como ligadas, quando estão relacionadas às ligações covalentes e não ligadas quando se referem às ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e interações fracas, denominadas de dispersivas, entre elas, as que decorrem das forças de van der Waals.

A equação principal dos métodos baseados na MM é uma equação de energia potencial denominada Campo de Força (CF) que descreve as forças intra e intermoleculares e pode ser usada no tratamento estatístico para se obter as energias dos sistemas moleculares. Neste método, a energia total do sistema depende exclusivamente da posição dos átomos, avaliando, portanto, os movimentos nucleares e com isso a energia de uma molécula ou de um sistema calculado não corresponde à energia real, pois os elétrons não são incluídos (LEACH, 1996).

3.2. Campo de Força (CF)

Um campo de força é a soma de potenciais clássicos analíticos que descrevem as interações intra e intermoleculares e que são parametrizados para reproduzir algumas propriedades estruturais ou termodinâmicas. Na literatura, são encontrados campos de força variados, já que, é fundamental que eles sejam aplicados especificamente para um sistema com características bem definidas. Apesar de existirem metodologias diversas para a construção de um campo de força, duas delas são consideradas mais relevantes e serão descritas abaixo.

A primeira metodologia emprega o cálculo *ab initio* para gerar curvas de energia potencial de interação entre dois átomos ou curvas de probabilidade que subsequentemente serão ajustadas fornecendo os parâmetros do campo de força (MAURIN et al., 2005). As equações da mecânica quântica são utilizadas para calcular a energia das interações intermoleculares em uma distância específica, ajustando a curva de potencial pelo modelo de *Lennard-Jones*, e com isso, fornecer parâmetros para o campo de força. Essa metodologia consegue fornecer isotermas precisas, com cálculos de calores de adsorção apresentando valores próximos aos experimentais, e ainda reproduzir as interações e a energia dos sítios de adsorção na estrutura cristalina. Entretanto possui transferência limitada, pois os parâmetros utilizados não podem ser aproveitados quando há variação no sistema.

A segunda metodologia utiliza as isotermas experimentais como princípio para ajustar os parâmetros. Chamados de métodos empíricos, estes utilizam métodos matemáticos para resolução de sistemas de equação, conseguindo assim determinar os parâmetros do campo de força (GARCIA-SANCHEZ et al., 2009), ou analisar um conjunto de parâmetros capazes de ajustar isotermas ou curvas de potencial. Essa metodologia tem como vantagem a simplicidade com que as isotermas calculadas são obtidas e, por este motivo, se mostra promissor para transferência dos parâmetros, principalmente para materiais da mesma família e com estruturas semelhantes. Contudo, este método tem como desvantagem a perda do significado físico dos parâmetros, já que, em alguns casos, o parâmetro geométrico pode variar em faixas muito amplas, o que se torna trabalhoso na representação de um sistema muito amplo, pois será necessário um número elevado de isotermas para resolução do sistema de equações.

Para calcular a energia total de uma molécula, o campo de força, CF, soma as contribuições energéticas nela existentes, devido aos movimentos internos relativos dos átomos, com as variações dos parâmetros geométricos, como a distância, ângulo de ligação e ângulos torsionais, e também devido às interações não ligadas, como a interação de van der Waals e as interações eletrostáticas. Durante o cálculo, são verificados se os valores padrões calculados destas contribuições diferem dos valores obtidos experimentalmente. Constatada diferença na energia entre estes valores, para cada parâmetro, associa-se uma penalidade energética. Quanto maior o desvio das geometrias em relação aos seus valores de referência, maior será a penalidade

energética aplicada, e, com isso, maior será a energia potencial daquela conformação. O valor numérico calculado pelo campo de força não tem significado físico, mas os valores relativos refletem a energia conformacional. Por este motivo, é imprescindível que o sistema de partida seja construído mais próximo do real possível.

Matematicamente, a energia de campo de força é dada pelo somatório das combinações possíveis das deformações nos comprimentos das ligações, nos ângulos, nas torções, nas interações entre os termos cruzados para ligação-ligação, ligações-ângulos de valência, ângulos de valência-ângulos de valência, ângulos de valência-ângulos diedrais, distorções ao plano, termo de *Urey-Bradley* (que levam em consideração interações entre átomos ligados a um átomo em comum), interações de Coulomb, potenciais de *Lennard-Jones*, entre outros, do conjunto massa-mola descritas na Equação 1, que se divide nos termos expostos nas Equações 2 e 3 respectivamente.

$$E_{total} = E_{valência} + E_{termos\ cruzados} + E_{termos\ não\ ligados} \quad (1)$$

$$E_{valência} = E_{ligação} + E_{angular} + E_{torsional} + E_{interações\ oop} + E_{termo\ UB} \quad (2)$$

$$E_{não-ligados} = E_{vdW} + E_{Coulomb} + E_{Ligações\ de\ H} \quad (3)$$

Os termos de valência consideram as coordenadas internas para as ligações, ângulos entre ligações, ângulos de torção, distorções à planaridade (ou *out-of-plane*, oop) e, também, incluem os termos cruzados, que se referem à combinação de duas ou três coordenadas internas. As interações de termos não-ligados são descritas pelas forças de van der Waals (vdW) e de Coulomb entre pares de átomos separados por dois ou mais átomos, ou entre moléculas diferentes. A função de *Lennard-Jones* é utilizada para descrever as forças de vdW. O cálculo da energia, por meio da Equação 1, permite alcançar, após otimização, a geometria de maior estabilidade. Essa geometria corresponde à conformação de menor energia potencial. Os termos e suas equações são melhores especificados nos tópicos abaixo.

3.2.1 Termo da Energia Potencial de Ligação ou de Estiramento

Descreve a interação entre dois átomos ligados, reproduzindo o movimento vibracional entre os pares de um potencial harmônico. Este termo pode ser detalhado como na Equação 4 e ilustrada na Figura 7.

$$E_{\beta} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N K_{\beta n} (r_n - r_{on})^2 \quad (4).$$

Onde: N é o número total de pares dos átomos ligados; $K_{\beta n}$ é a constante de força para cada um dos n pares; r_n é a distância entre os átomos que constituem cada par; r_{on} é o comprimento de equilíbrio da ligação entre os pares.



Figura 7: Ilustração correspondente ao estiramento de ligação química (KONSTATINOVA, 2005).

A variação da energia de estiramento em função do comprimento de ligação é representada pelo gráfico ilustrado na Figura 8. A ordenada do gráfico representa a energia de estiramento e a abscissa, o comprimento de ligação.

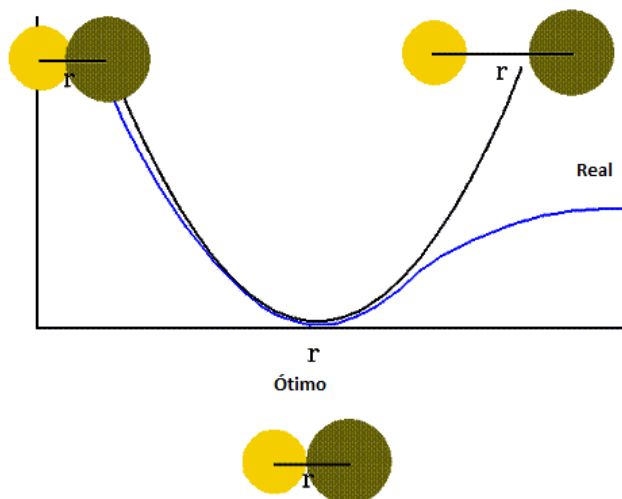


Figura 8: Gráfico da variação da energia de estiramento em função do comprimento da ligação química (VERLI, 2009).

3.2.2 Termo da Energia Potencial Angular

Este termo descreve a energia que é necessária para deformar um determinado ângulo composto por três átomos ligados em sequência, conforme a Equação 5.

$$E_{\theta} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N k_{\theta n} (\theta_n - \theta_{on})^2 \quad (5).$$

Onde: N é a quantidade total de trios de átomos; k_{θ} é a constante de força do movimento de deformação angular; θ_n é o ângulo e θ_{on} o ângulo de equilíbrio. A Figura 9 ilustra essa interação entre os três átomos.

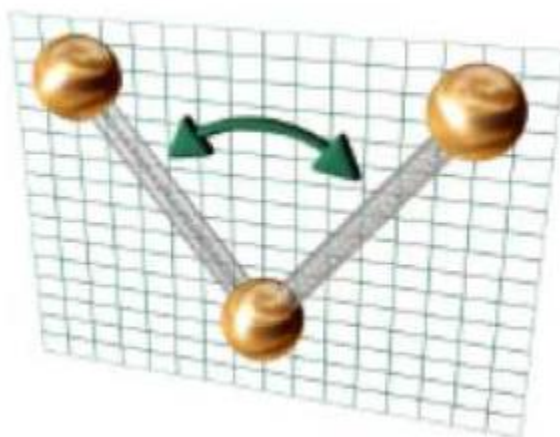


Figura 9: Variação de ângulo entre ligações (KONSTATINOVA, 2005).

A energia deste termo é mostrada pelo gráfico na Figura 10, onde a ordenada do gráfico corresponde à energia relativa à deformação angular e a abscissa ao ângulo existente entre ligações.

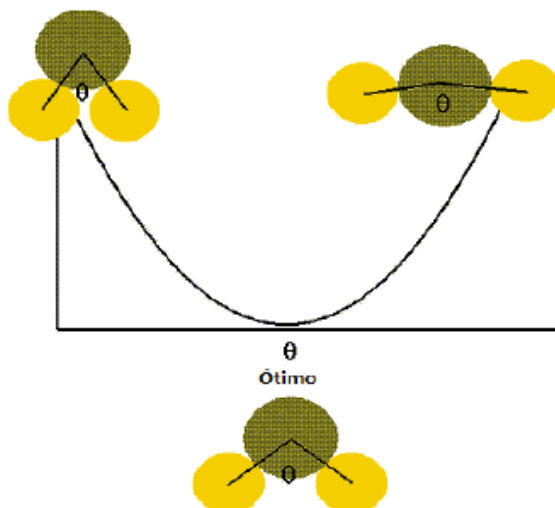


Figura 10: Gráfico da variação da energia de angulação em função da abertura e fechamento do ângulo entre as ligações (VERLI,2009).

3.2.3 Termo da Energia Potencial dos Diedros Impróprios

É o termo que envolve quatro átomos não ligados em sequência. Supõe-se um átomo central ligado aos outros três, formando dois planos com um determinado ângulo entre si. O ângulo entre esses planos varia harmonicamente e este termo pode ser descrito como na Equação 6.

$$E_{\omega} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N K_{\omega n} (\omega_n - \omega_{on})^2 \quad (6).$$

Onde, N é o número total de diedros impróprios; $K_{\omega n}$ é a constante de força da deformação angular do diedro impróprio; ω_n representa o ângulo do diedro impróprio e ω_{on} é o ângulo de equilíbrio.

3.2.4 Termo da Energia Potencial Torsional

O presente termo se refere aos diedros próprios, que são constituídos por quatro átomos em sequência. Os três primeiros átomos formariam um plano que faz um certo ângulo com outro plano formado pelos três últimos átomos, podendo assumir posições preferenciais, associadas às possibilidades de configurações existentes

para um conjunto qualquer de átomos, tais como, *cis* (Z), *trans* (E), *gauche*. Esse potencial não é harmônico, mas periódico e pode ser descrito pela Equação 7.

$$E_{\varphi} = \sum_{n=1}^N k_{\varphi n} [1 + \cos(m_n \varphi_n - \delta_n)]^2 \quad (7).$$

Onde, N é o número de diedros próprios, $k_{\varphi n}$ é a constante de torção; m_n a multiplicidade de mínimos; φ_n a variação angular do diedro; δ_n é o ângulo de diferença da fase.

3.2.5 Termo da Energia de van der Waals

Junto com o termo de energia eletrostática, descreve a interação entre os átomos chamados não ligados. As interações podem ser tanto intramoleculares quanto intermoleculares. O termo E_{vdW} é usado para representar apenas as forças de curto alcance e por isso, em grandes distâncias interatômicas, elas são consideradas igual a zero e em pequenas distâncias, tornam-se muito repulsivas. Pode ser dito, como uma forma de representação visual, Figura 11, que essa atração é devido à indução causada pelas interações dipolo induzido-dipolo induzido (SEGALIN, 2008).



Figura 11: Interação entre cargas induzidas (VERLI, 2009).

Um dos modelos mais utilizados para tratar esta interação é o potencial de *Lennard-Jones*, pois ele é um potencial de curto alcance com um termo repulsivo e um termo atrativo. O termo repulsivo reflete a interação devido às cargas iguais e tem maior peso à distâncias bem curtas. Embora não haja descrição explícita dos elétrons no método clássico, esse termo reflete o efeito líquido da presença das cargas negativas presentes no átomo. O termo atrativo reflete a interação relativa às cargas opostas e pode ser melhor compreendido pela interação entre dipolos oscilantes oriundos das flutuações das cargas parciais. Esses termos estão representados na Equação 8.

$$E_{vdW} = \sum_{i < j}^{N'} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \quad (8).$$

Onde, r_{ij} é a distância entre os pares de átomos; A_{ij} e B_{ij} são termos que dependem de quais são os pares de átomos. Levando em consideração um átomo i , sua energia deve ser calculada com os átomos j de um total de N' , pois se excluem os seus primeiros e segundos vizinhos ligados, pois são tratados pelos potenciais descritos anteriormente. O gráfico da Figura 12 corresponde à variação da energia de van der Waals em função do comprimento de ligação.

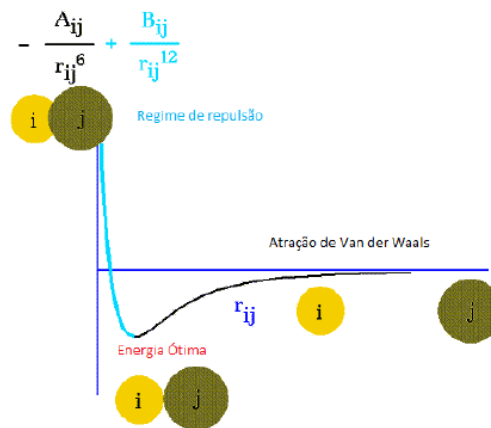


Figura 12: Variação da energia de van der Waals em função do comprimento de ligação (VERLI, 2009).

3.2.6 Energia Potencial Eletrostática

A outra parcela da interação entre os átomos não ligados é causada pela distribuição interna dos elétrons que vai criar partes positivas e negativas na molécula. Geralmente, as cargas eletrônicas podem ser tratadas com parâmetros de ajuste equivalentes às constantes de van der Waals. Entretanto, podem ser utilizados métodos que têm como base a estrutura eletrônica. O potencial de *Coulomb* é utilizado para calcular essa parcela da energia. A Equação 9 representa esse potencial e descreve as interações entre as cargas pontuais simples.

$$E_{el} = \sum_{i < j}^{N_r} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{ij}} \quad (9).$$

Onde, q_i e q_j representam as cargas para os átomos i e j ; r_{ij} é a distância entre os átomos i e j ; ϵ é a constante dielétrica do meio e ϵ_0 a permissividade do vácuo.

Considerando um átomo i , calcula-se sua interação com os átomos j de um total de N' , pois os primeiros e segundos vizinhos ligados são excluídos, tratando a interação com os terceiros vizinhos por meio de uma constante. Para um par de partículas, as interações, tanto de van der Waals quanto às eletrostáticas, à medida que a separação aumenta, diminuem.

3.2.7 Energia dos Termos Cruzados

A energia dos termos cruzados descreve as interações cruzadas que resultam da junção das energias de estiramento, angulação e torção. São termos quadráticos e podem ajustar, por exemplo, o comprimento de ligação caso haja estiramento e variação do ângulo de ligação, mantendo próximo do ideal e aliviando a repulsão gerada. Ao mesmo tempo, ajusta o ângulo formado entre as ligações caso haja variação entre o ângulo de ligação e torção da ligação. Entretanto, ao incluir esse termo no cálculo da energia, ocorre um aumento no custo computacional devido à maior complexidade do cálculo ocasionada pela dificuldade em incluir todas as interações cruzadas presentes no sistema.

Existem diversos campos de força disponíveis e reconhecidamente eficientes, entre eles, os mais conhecidos são: o UFF, o *Dreiding*, famílias AMBER, CHARMM, GROMOS, OPLS-AA e o *Compass*. Este último é um campo de força otimizado para fase condensada. Seus parâmetros de valência e cargas parciais atômicas foram obtidos ajustando-se a dados *ab initio*, e os parâmetros de van der Waals (vdW) foram derivados a partir de simulações DM de líquidos moleculares e ajustando as energias coesivas simuladas e densidades de equilíbrio aos dados experimentais (H.SUN,1998). Por possuir parâmetros validados para diversos grupos funcionais orgânicos e por ser capaz de prever as energias e geometrias de moléculas com bastante exatidão, tanto em fase gasosa, quanto em solventes, foi escolhido como campo de força para a metodologia deste trabalho.

A MM é comumente utilizada para simular sistemas moleculares grandes com até milhares de átomos, além de permitir simulações tanto no vácuo quanto em ambientes com a presença de solventes, e calcula diversas propriedades termodinâmicas e cinéticas. A MM é mais rápida que a mecânica quântica, pois as equações deste método são mais simples, o que resulta em cálculos mais rápidos para determinar, por exemplo, a geometria molecular de grandes sistemas, com um custo computacional reduzido, e essas simplificações em nada comprometem a qualidade do modelo obtido, pois o que determina a qualidade é a parametrização do campo de força utilizado.

3.3. Otimização de Energia

A otimização ou otimização de energia consiste em modificar as coordenadas internas de uma molécula de modo a se obter uma nova conformação, de menor energia, já que, uma estrutura química nada mais é que um conjunto de várias conformações que são a combinação de comprimentos e ângulos de ligação e ângulos torsionais da estrutura (OLIVEIRA, 2018). O ponto de menor energia corresponde à distância de equilíbrio de uma ligação, o chamado mínimo de energia. Mas, em sistemas maiores, com mais de uma conformação, cada conformação tem um ponto de mínimo de energia.

Fazendo variar a distância, é possível obter uma curva do tipo, energia vs. distância, chamada de superfície de energia potencial (SEP). A SEP é um conceito primordial no estudo de sistemas moleculares já que constitui a relação matemática entre a energia potencial de uma molécula e sua geometria. Resulta da aproximação de *Born-Oppenheimer*, na qual, é separado o movimento dos elétrons e o dos núcleos atômicos que conformam o sistema molecular, como pode ser observado na Figura 13.

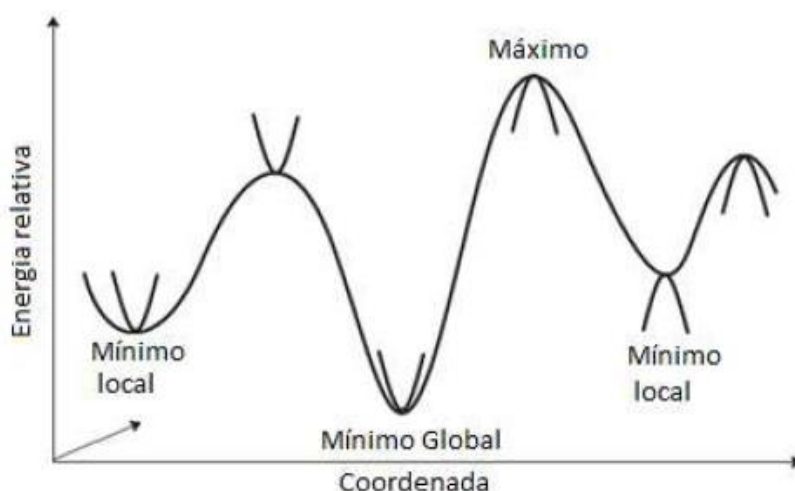


Figura 13: Superfície de energia potencial (FORESMAN e FRISCH, 1996)

Este procedimento é necessário, pois a molécula que foi desenhada tridimensionalmente quase nunca está na conformação mais estável. As regiões entre os máximos e mínimos locais e globais representam estruturas de estado de transição, ou seja, instáveis e dependendo do tamanho do sistema, ele pode apresentar várias regiões de mínimos locais, sendo a menor dessas, chamada de mínimo global.

A eficiência da otimização está diretamente ligada à estrutura original a ser analisada, pois se esta estiver muito distante de um mínimo local vai demandar um número maior de cálculos e, conseqüentemente, vai aumentar o custo computacional da simulação. Alguns métodos são adotados na otimização, tais como, o de *Newton-Raphson* (é o algoritmo mais preciso e requer maior capacidade de memória, pois ele inverte a matriz de *Hessian*), *Smart Minimizer* (utiliza uma sequência, de outros algoritmos de otimização), *Steepest Descent* (quando estruturas estão, por diversas razões, distantes de um mínimo) e o *Conjugate Gradient* (que possui rápida convergência, mas o sistema molecular sob estudo não pode ser muito diferente do real).

3.4 Dinâmica Molecular

É uma técnica composta de métodos de resolução das equações de Newton aplicada ao movimento dos átomos sobre uma superfície de energia, ou seja, é

baseada na mecânica clássica. Esses métodos simulam as variações conformacionais das estruturas pela ação das forças atuantes no meio e sua evolução ao longo do tempo, em condições semelhantes a um banho térmico, aplicando as equações de Newton às coordenadas internas da molécula, dentro de um determinado espaço de tempo, de maneira a acompanhar as variações nos graus de liberdade desta (OLIVEIRA, 2018). Para um sistema de N partículas interagindo, temos os termos descritos na Equação 10:

$$F_i^{\rightarrow} = m_i \frac{\partial^2 r_i^{\rightarrow}}{\partial t^2} \quad (10).$$

Onde, $i = 1, 2, \dots, N$. F_i é a força agindo sobre a partícula i ; m_i é a massa da partícula i e r_i é a posição da partícula i no tempo t .

As forças são representadas pela derivada negativa da função de potencial $V(r_1, r_2, \dots, r_N)$ que são mostradas na Equação 11.

$$F_i^{\rightarrow} = - \frac{dV}{dr_i^{\rightarrow}} \quad (11)$$

No começo da simulação, a cada partícula é designada uma velocidade que respeita a distribuição de *Maxwell-Boltzmann* de tal forma que o momento linear total do sistema é zero e a energia cinética total seja consistente com a temperatura desejada (NAMBA et al., 2008). Alguns métodos são utilizados no cálculo de integração destas equações e geralmente o mais utilizado é o algoritmo *Velocity-Verlet* (VERLET, 1967), considerado um método simples por sua propriedade de conservar a energia total e a quantidade de movimento do sistema não acumular erros positiva ou negativamente.

As equações da dinâmica são resolvidas simultaneamente em sucessivos e pequenos intervalos de tempo. Durante a evolução de tempo do sistema, as coordenadas das partículas são compiladas em cada um desses intervalos, gerando um arquivo de trajetória do sistema. Inúmeras propriedades macroscópicas podem ser obtidas com tratamento estatístico destes dados.

Para isso, essa trajetória pode ser gerada em um *ensemble* estatístico, que por sua vez fornecerá um conjunto de coordenadas e velocidades coletadas que dependem das variáveis do sistema a ser estudado, tais como, a temperatura, pressão, volume, número de partículas, energia e entalpia que podem mudar ou se manterem constantes de acordo com as propriedades a serem obtidas. Os ensembles mais utilizados são mostrados na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1: Ensembles e seus parâmetros fixos (ALLEN e TILDESLEY, 1987).

Ensemble	Sigla	Propriedades Macroscópicas Constantes
Micro canônico	NVE	Número de partículas, Volume, Energia total
Canônico	NVT	Número de partículas, Volume, Temperatura
Grande canônico	μ VT	Potencial químico (μ), Volume, Temperatura
Isoentálpico-isobárico	NPH	Número de partículas, Pressão, Entalpia (H)
Isotérmico-isobárico	NPT	Número de partículas, Pressão, Temperatura

No *ensemble* NVE mantêm-se o número de mols, volume e energia constantes e a trajetória deriva da interconversão das energias cinética e potencial. Ele é ideal para simulação de processos adiabáticos (CHAUDHURI E GUPTA, 2007).

No NVT, ou canônico, volume e temperatura são constantes (com exceção nos momentos iniciais da trajetória, pois neste tempo o comportamento molecular não é o mais próximo do real, já que, não está em equilíbrio térmico), de forma a simular os possíveis estados de um sistema mecânico em equilíbrio num banho térmico. Por este motivo, este *ensemble* é o padrão utilizado na varredura conformacional de moléculas (KADOURA e SALAMA, 2015).

O μ VT é um *ensemble* estatístico, onde nem a energia nem o número de partículas são fixas, apenas a temperatura e o potencial químico são especificados. Este ensemble é geralmente utilizado para descrever um sistema aberto que está ou

esteve em contato (térmico, químico, radiativo, elétrico) com um reservatório, mantendo o sistema em equilíbrio estatístico, quando está em contato com outros sistemas de mesmo potencial químico e temperatura (CHAUDHURI E GUPTA, 2007).

O NPH é um conjunto estatístico mecânico que mantém entalpia constante e pressão constante aplicada. Este ensemble adiciona outro grau de liberdade que representa o volume variável de um sistema, ao qual as coordenadas de todas as partículas são relativas (ULINE e CORTI, 2008).

Por último, o NPT que é o *ensemble* mais utilizado quando se deseja simular um ambiente próximo às condições de laboratório ou, no caso deste trabalho, às condições específicas da planta de desasfaltação. Nele, os vetores da cela unitária têm a permissão de flutuar e a pressão se ajusta com a correção do volume. Pressão, temperatura e quantidade de matéria são mantidas constantes, mas o volume e a energia flutuam (KADOURA e SALAMA, 2015).

Nos *ensembles*, onde a temperatura e a pressão precisem permanecer constantes ao longo da simulação, o controle das mesmas é realizado utilizando-se de termostatos e barostatos. Para os termostatos, temos como exemplo, o *Berendsen*, *Nosé-Hoover* e *Andersen*. Para os barostatos, o de *Berendsen*, *Hoover*, *Martyna-Tobias-Klein* e *Parrinello-Rahman*.

Nesse trabalho, usou-se o algoritmo de *Berendsen* como barostato. Esse algoritmo altera as coordenadas e o tamanho do sistema (caixa) a cada passo com uma matriz μ . A pressão do sistema relaxa com uma cinética de primeira ordem em direção a uma pressão de referência (BERENDSEN, 1984), conforme Equação 12.

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_p} \quad (12).$$

Na qual P_0 é a pressão de referência e τ_p é o tempo característico do sistema (tempo de relaxação). A matriz μ que ajusta a pressão do sistema é dada pela Equação 13:

$$\mu_{ij} = \delta_{ij} - \frac{\Delta t}{3\tau_p} \beta_{ij} [P_{oij} - P_{ij}(t)] \quad (13).$$

Na qual β é compressibilidade isotérmica do sistema e τ_p é o tempo característico do sistema (tempo de relaxação).

Para a temperatura, o termostato escolhido foi o de *Andersen* em que, a cada passo, um número prescrito de partículas é selecionado e suas novas velocidades são extraídas da Distribuição de *Maxwell-Boltzmann* correspondente à temperatura desejada, T_{md} , segundo a Equação 14.

$$P(p) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{-\beta p^2}{(2m)}\right] \quad (14).$$

Onde $p=mv$ é o momento. Isso se destina a simular colisões com partículas do banho em uma T_{md} especificada. A força do acoplamento ao banho de calor é especificada por uma frequência de colisão ν , portanto, dá a probabilidade de uma partícula ser selecionada para sofrer uma colisão com o banho de calor em um intervalo de tempo (ANDERSEN, 1980).

Uma das vantagens dos cálculos de dinâmica molecular é a possibilidade da inclusão do solvente de forma explícita, isto é, as moléculas são realmente inseridas na simulação. A configuração explícita das moléculas de solvente, no entanto, pode levar a um problema tal como um efeito de superfície indesejável pois o número relativo de partículas na superfície do sistema sofrerá a interação de um número muito maior de outras moléculas de solventes do que ocorre em um sistema macroscópico real. Para solucionar esse problema, uma simulação é realizada a partir de um “corte” do sistema maior, definindo os limites desse novo sistema incluindo o mesmo numa caixa com dimensões adequadas, a chamada condição periódica de contorno (do inglês, *Periodic Boundary Conditions*- PBC). Uma espécie de cela cristalina virtual que conterá o sistema modelado e pode ser cúbica, octaédrica, paralelepídica. Com isso os efeitos de superfície serão extintos e as partículas consideradas sofrem o efeito das forças como se estivessem na parte interior do sistema.

Como uma maneira de minimizar os efeitos de se operar com um sistema agora finito, pois foi delimitado pelas paredes da caixa, a PBC replica essa caixa em todas as direções espaciais, como na Figura 14, com intuito de formar um sistema artificialmente infinito onde propriedades dependentes do volume podem ser calculadas.

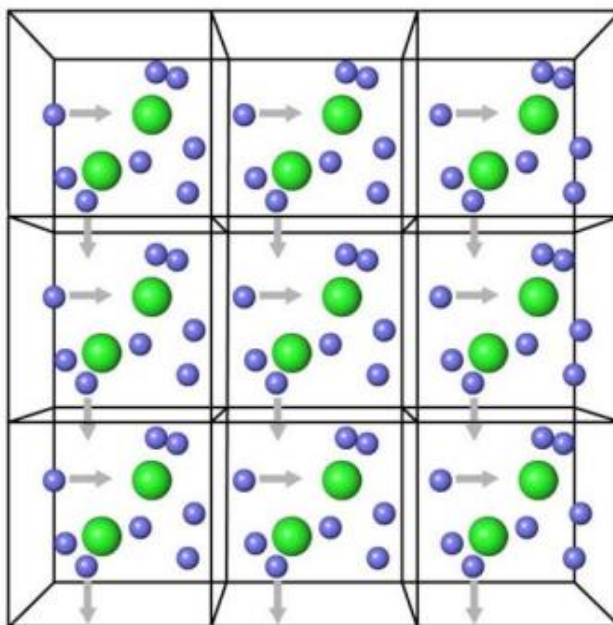


Figura 14: Representação das condições periódicas de contorno em um sistema bidimensional (VERLI et al., 2014).

Deste modo, apenas a caixa central será modelada, e todo comportamento observado será precisamente reproduzido nas demais caixas. Com isso, nenhuma molécula da simulação fica sujeita ao vácuo e a conservação da matéria é mantida, pois a caixa que perde uma partícula, recebe outra idêntica que entra pela face oposta com mesma direção e velocidade.

O uso da periodicidade da caixa implica na definição de um raio de corte de tal forma que uma determinada partícula do sistema não possa sentir os efeitos da presença de sua imagem periódica, pois isso ocasionaria um somatório infinito de termos referentes as forças exercidas sobre as moléculas. O raio de corte otimiza o cálculo e trata as interações de curto alcance (*van der Waals*), ao ponto do potencial se tornar nulo em distâncias acima da distância estabelecida pelo raio (LEACH, 1996).

Ele deve estar restrito a Equação 15 e deve ser da ordem de $L/2$ ($R_c \leq L/2$). Este procedimento é conhecido como convenção da imagem mínima (BALTAZAR, 2009) e exemplificada na Figura 15.

$$R_{Caixa} > 2r_{corte} \quad (15)$$

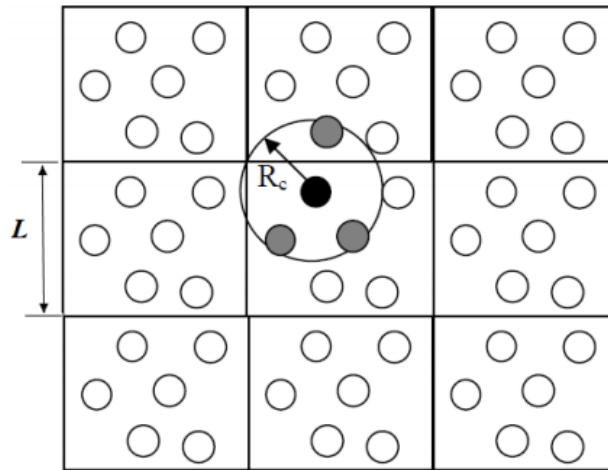


Figura 15: Exemplo de Raio de Corte (LEACH, 1996; adaptada)

Durante a dinâmica molecular ocorrem duas fases no processo. A fase de equilíbrio ocorre primeiro, e nela, átomos pesados da estrutura são restritos por um potencial harmônico de constante $1000 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{nm}^2)$, enquanto o solvente é relaxado em torno da estrutura. Na segunda fase, chamada de produção, todo o sistema pode movimentar-se livremente até atingir uma conformação de equilíbrio, onde as propriedades termodinâmicas de interesse são medidas. Além disso, algumas funções podem elucidar propriedades estruturais, como por exemplo, distribuição atômica, diferença de conformação e compactação de uma determinada estrutura.

Capítulo 4: Metodologia

A metodologia foi dividida em quatro partes são elas, a modelagem das estruturas primárias do asfalteno e dos solventes, a construção dos aglomerados, a interação entre os aglomerados e os solventes de modo a observar o efeito dos solventes no processo de desagregação do aglomerado e por último a análise dessas interações.

4.1 Modelagem das Estruturas Primárias

As construções das estruturas do asfalteno e dos solventes foram realizadas no *software Materials Visualizer* presente no pacote de programas *Materials Studio* (v.4.3). A estrutura média do asfalteno usada neste trabalho foi construída conforme proposto por CARAUTA et al., 2005(a), onde foram considerados dados experimentais de RMN e análise elementar. A quantidade de heteroátomos observada pela análise elementar foi pequena (QUINTERO, 2009), então foi decidida a não consideração destes no modelo utilizado. Além disso, CARAUTA et al., 2005(b), utilizando modelos com heteroátomos, observou que, para os agregados formados a partir das interações π - π *stacking*, como os modelos de pilhas de Yen, a influência dessas espécies no processo de agregação é muito pequena ou praticamente nenhuma. Uma outra observação deste trabalho e de outros (OLIVEIRA, 2015; DA COSTA et al., 2012; CARVALHO, 2012) foi que, conforme o núcleo poliaromático cresce, menor ainda é a influência dos heteroátomos.

A representação da estrutura dos asfaltenos é ilustrada na Figura 16, cuja nomenclatura está baseada no artigo citado acima, sob aspecto subjetivo. A estrutura BD é representada pela fórmula molecular $C_{53}H_{55}$, de massa molecular 691 g/mol, composta por 8 anéis aromáticos e 5 anéis naftênicos, contendo duas cadeias alifáticas laterais de 6 carbonos, cada. A partir dessa estrutura serão construídos os aglomerados de asfaltenos na forma de dímeros e tetrâmeros.

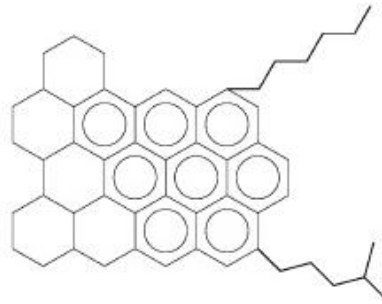


Figura 16: Asfalteno BD (CARAUTA et al., 2005(a)).

Na modelagem de estruturas, foram utilizados métodos de mecânica e dinâmica molecular para encontrar a melhor conformação do asfalteno BD, de seus aglomerados e dos solventes. Todos os cálculos foram realizados com o campo de força *COMPASS* e as interações não ligadas, definidas como contato estérico, forças de van der Waals e a interação de Coulomb, foram empregadas. Entretanto para cada etapa foram necessárias algumas modificações descritas passo-a-passo nos tópicos abaixo.

4.1.1 Monômeros

Na otimização do asfalteno BD, o algoritmo do gradiente conjugado com número máximo de interações em 10.000 foi utilizado. Com a estrutura já otimizada, foi realizada a dinâmica molecular, incluída no módulo *Discover*, nas seguintes condições periódicas de contorno: “*ensemble*” NVT, a 298K, e tempo de dinâmica de 500 picosegundos (ps).

Concluída a dinâmica, o estudo seguiu para a análise energética, onde foi verificada a evolução da energia em função do tempo. Essa análise, foi obtida através do gráfico E (kcal/mol) x número da estrutura, gerado pelo arquivo de 500000 passos de cada estrutura que foi submetida à dinâmica, utilizando a função “*Analysis*” do módulo *Discover*.

No mapeamento energético, foram descartados os primeiros 100 picossegundos (ps), considerados como tempo de relaxação que é previsto para estabilização térmica da estrutura e que depende do tipo de estrutura.

Descartado esse tempo, os valores de energia foram organizados em ordem crescente para a seleção das estruturas mais estáveis. De acordo com o gráfico, esses valores possuem correspondência a um número da estrutura.

Para o monômero, foram selecionadas as 10 estruturas mais estáveis. Estas foram novamente otimizadas por MM. A otimização seguiu o mesmo padrão das condições aplicadas inicialmente para cada estrutura.

4.1.2. Solventes

Os solventes utilizados neste trabalho foram escolhidos com base no processo de desasfaltação, são eles: o n-propano, o n-butano, assim como as suas misturas nas proporções 1:1 propano/butano, 3:1 propano/butano e 1:3 propano/butano, além do n-heptano, e do tolueno. As simulações com o n-heptano e o tolueno têm por objetivo validar os modelos, pois são os padrões de solubilidade comumente usados.

Na otimização dos solventes, foram utilizados os seguintes parâmetros no cálculo: o algoritmo gradiente conjugado com número máximo de interações em 5000. Com a estrutura minimizada, foi realizada a dinâmica molecular, num tempo de 20 picossegundos (ps), “ensemble” NVT, a 298K, a fim de encontrar a melhor conformação espacial.

O estudo seguiu com a análise energética, onde foi verificada a evolução de energia em função do tempo. Essa análise foi obtida através do gráfico E (kcal/mol) x número da estrutura, gerado pelo arquivo de 20000 passos de cada estrutura que foi submetida à dinâmica, utilizando a função “Analysis” do módulo *Discover*.

No mapeamento energético, foram descartados os primeiros 5 ps, considerados como tempo de relaxação do sistema. Descartado esse tempo, os valores de energia foram organizados em ordem crescente para a seleção das estruturas mais estáveis.

De acordo com o gráfico, estes valores possuem correspondência a um número da estrutura. Para os solventes, foram selecionadas as 15 estruturas mais estáveis. Estas foram novamente minimizadas por MM, seguindo o mesmo padrão das condições aplicadas inicialmente.

4.2 Modelagem dos Aglomerados

Os aglomerados foram construídos de maneiras diferentes, mas tanto os dímeros como o tetrâmero foram baseados no modelo de YEN modificado.

4.2.1. Dímeros

Os dímeros foram montados a partir das estruturas mais estáveis dos monômeros selecionados no procedimento anteriormente descrito. Na aproximação desses compostos, foi considerada uma distância entre as camadas de 3,6 a 4,0 Å, conforme indicação da literatura (DICKIE e YEN, 1967; ANDERSEN et al., 2005).

No que diz respeito à orientação dos monômeros na agregação, é sabido que elas ocorrem geralmente de três formas como descrito no Capítulo 2 deste trabalho (PACHECO-SÁNCHEZ et al., 2003). Para o dímero a orientação FF (*Face-to-Face*) foi adotada neste caso, pois de acordo com CARAUTA et al., 2005(b), esta é a mais estável para este tipo de aglomerado. Entretanto, para construção desse sistema, foi realizado o estudo de docagem molecular¹ manual, onde foram testados diferentes ângulos do monômero superior em relação ao monômero inferior. Para padronização da angulação do monômero superior em relação ao monômero inferior, foi adotada a seguinte técnica:

- Sobre a estrutura do dímero, foram estabelecidos os eixos;
- A rotação de 0°, do monômero inferior em relação ao monômero superior, foi definida como sendo quando aquele está na direção do eixo y;
- Fixada a orientação 0°, o monômero superior foi rotacionado no sentido anti-horário em relação ao eixo X com variação angular de incrementos de 45°.

Para fins de visualização, a Figura 17 representa a orientação FF do monômero superior em relação ao monômero inferior no ângulo de 0°. Em cada uma destas orientações, utilizando o campo de força *Compass*, foram realizados os

¹O processo de docagem molecular (*molecular docking*) é uma importante ferramenta no estudo do modo de reconhecimento molecular e envolve a previsão da posição do ligante dentro de um possível alvo de ligação, conforme ilustra a Figura 17. Esta técnica é geralmente empregada no estudo de complexos formados por proteínas e ligantes, e foi adaptada ao estudo da agregação dos asfaltenos. (HUANG e ZOU, 2010; CARVALHO, 2012; SOUZA, 2013).

procedimentos de: Otimização inicial → Dinâmica com análise conformacional → Otimização final das estruturas selecionadas → Seleção da mais estável.

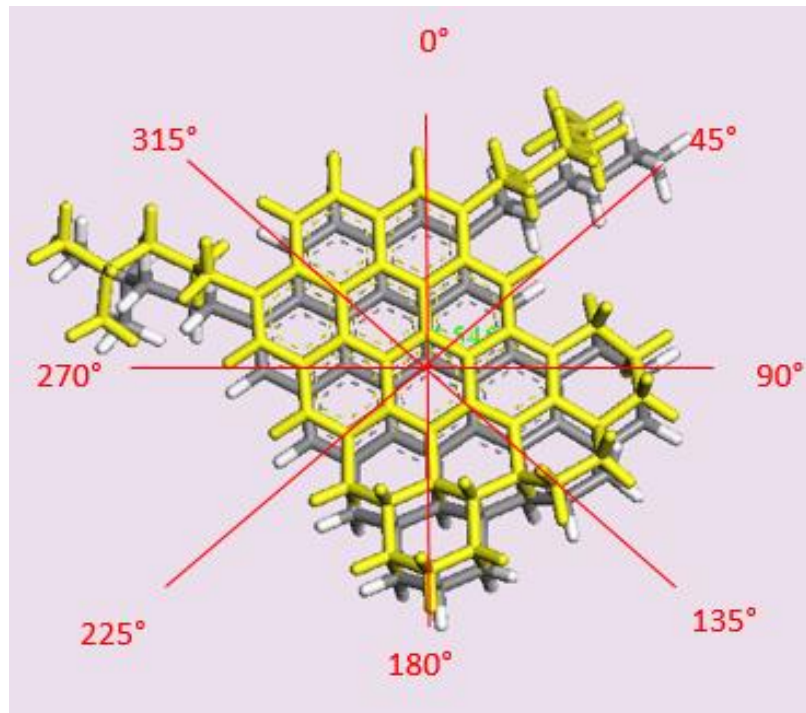


Figura 17: Representação da docagem molecular do monômero superior em relação ao inferior (vista superior). (AUTOR).

No procedimento de otimização, foram adotadas as premissas:

- Algoritmo: Método de gradiente conjugado;
- Nível de convergência: Customizado (0,001 kcal/mol)
- número máximo de interações: 10.000.

Após a otimização de energia, a estrutura mais estável foi submetida à dinâmica molecular, no *ensemble* NVT, a 298K, com tempo de passo de 1femtosegundo (fs) e tempo de dinâmica de 1000 ps, a fim de encontrar a melhor conformação espacial. O estudo seguiu com a análise energética, onde foi verificada a evolução de energia com o tempo tal qual o procedimento utilizado para a análise conformacional do monômero.

No mapeamento energético, foram descartados os primeiros 1000 ps, considerados como tempo de relaxação do sistema. Para os dímeros, foram selecionadas as 10 estruturas mais estáveis. Estas foram novamente otimizadas por

MM, seguindo o mesmo padrão das condições aplicadas inicialmente. O dímero de menor energia foi selecionado para construção do tetrâmero.

4.2.2. Tetrâmeros

A construção dos tetrâmeros se deu a partir da interação entre dois dímeros. Neste caso, foram estudados os três tipos de orientações: FF (*Face-to-Face*), FT (*Face-to-Tail*) e TT (*Tail-to-Tail*). A posição FF (*Face-to-Face*) foi a primeira a ser calculada e está representada na Figura 18.

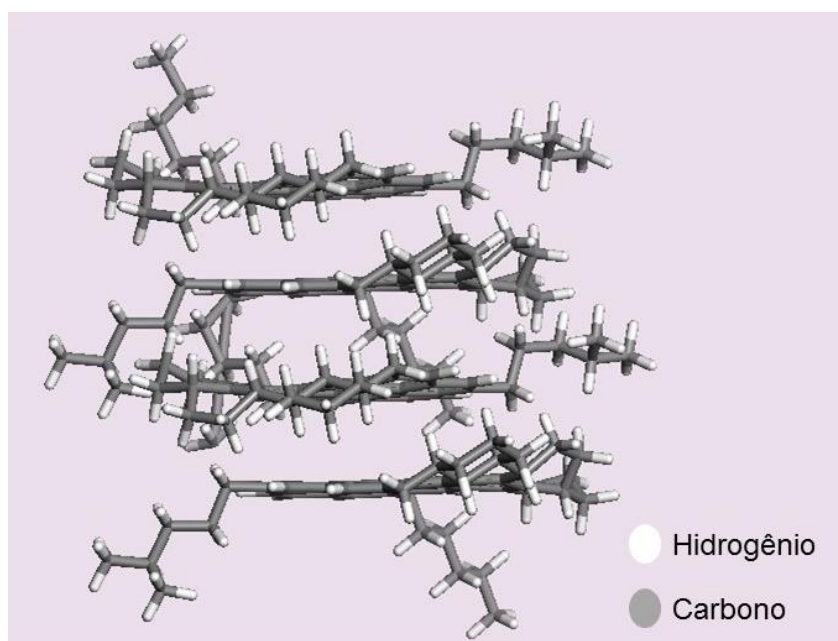


Figura 18: Tetrâmero posição *Face-to-Face* (AUTOR).

Aqui cabe ressaltar que os dímeros na posição *Face-to-Face* foram sobrepostos de maneira inversa para garantir que partes diferentes deles interagissem.

A posição FT (*Face-to-Tail*) está representada na Figura 19, nela o dímero superior interage através das suas cadeias laterais com a parte aromática do monômero inferior. Aqui a escolha foi de apenas uma posição para a interação pois, foi assumido que as outras possibilidades conformacionais não teriam energias tão diferentes em relação a essa posição escolhida e levando em consideração também que o objetivo principal da análise é avaliar, dentre as posições FF, FT e TT, a mais estável, ou seja, a menos energética.

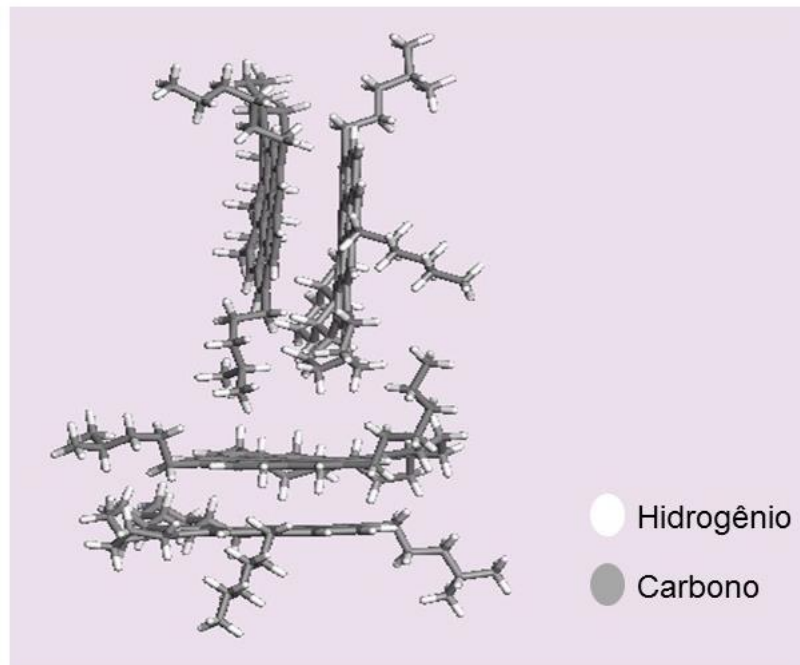


Figura 19: Tetrâmero posição *Face-to-Tail* (AUTOR).

Na orientação TT (*Tail-to-Tail*), foram testadas três posições girando os dímeros em relação as cadeias laterais conforme a Figura 20. Nesse caso, foi avaliado que as posições TT poderiam dar diferenças de energia importante.

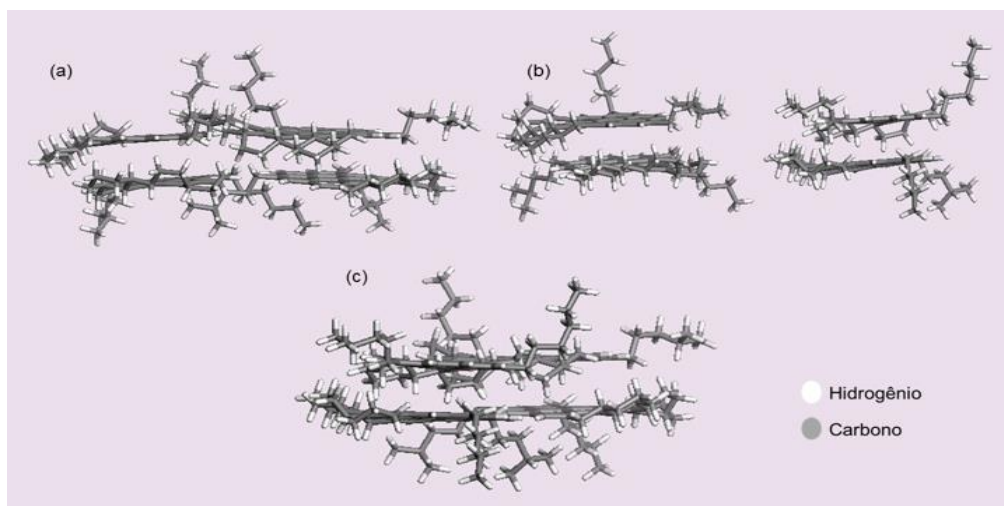


Figura 20: Tetrâmeros nas posições *Tail-to-Tail* (AUTOR).

Em cada uma destas orientações, foram realizados os procedimentos de otimização utilizando o campo de força *Compass*. No procedimento de otimização, foram adotadas as premissas:

- Algoritmo: Método de gradiente conjugado;
- Nível de convergência: customizado (0,001 kcal/mol)
- Número máximo de interações: 10.000.

Após a obtenção da estrutura otimizada mais estável de cada orientação foi escolhida a de menor energia. A esta estrutura foi realizada uma simulação por dinâmica molecular, no “ensemble” NVT, a 298K, com tempo de passo de 1femtosegundo (fs) e tempo de dinâmica de 10.000 ps, a fim de encontrar a melhor conformação espacial.

De maneira similar às outras análises conformacionais, o estudo seguiu com a análise energética, onde foi verificada a evolução de energia com o tempo. Para os aglomerados, foram selecionadas as 10 estruturas mais estáveis. Estas foram novamente minimizadas por MM, seguindo o mesmo padrão das condições aplicadas inicialmente ao tetrâmero. A estrutura de menor energia foi escolhida para representar o tetrâmero nas interações com os solventes.

4.3 Cálculo das Interações entre o Aglomerado e os Solventes

4.3.1 Modelagem das Caixas

Os sistemas foram construídos de modo a simular o asfalto puro e o aglomerado na presença dos solventes.

A estrutura média de mais baixa energia do tetrâmero foi usada para gerar uma estrutura amorfa, representativa do asfalto puro, utilizando condições periódicas de contorno (PBC-*Periodic Boundary Condition*) no módulo *Amorphous Cell* e também presente no pacote *Materials Studio*. A caixa foi construída com uma densidade de 0,9 g/cm³, conforme mostrado na Figura 21.

A caixa foi submetida a um cálculo de otimização de energia, onde foram adotados os seguintes parâmetros:

- Algoritmo: Método de *Newton-Raphson*;
- Nível de convergência: Customizado (0,001 kcal/mol)
- Número máximo de interações: 20.000.

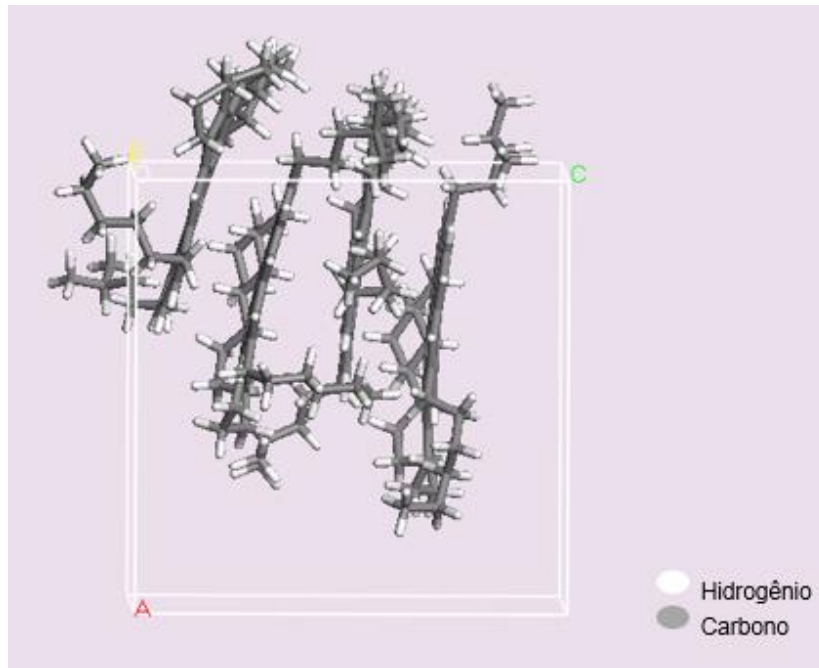


Figura 21: Caixa do asfalteno puro (AUTOR).

Após a otimização, foi realizado um cálculo de dinâmica molecular de modo a simular as condições de extração em uma planta de desasfaltação. Portanto, foram escolhidas as seguintes condições para a simulação (BAO e TAO, 2017; AMJAD-IRANAGH et al., 2015):

- *Ensemble* NPT;
- Temperatura de 323K, controlada pelo termostato de *Andersen*;
- Pressão de 40 kgf/cm², controlada pelo barostato de *Berendsen*;
- Tempo de simulação de 1 e 3 nanossegundos (ns).

Para simular a interação entre o aglomerado e o solvente a fim de observar o efeito de desagregação, o sistema foi construído com o aglomerado e 200 moléculas do solvente, utilizando condições periódicas de contorno (PBC), e densidade de 0,8 g/cm³, conforme Figura 22.

Nas misturas, foram adotadas as proporções 1:1, 3:1 e 1:3 de propano e butano respectivamente. Os mesmos procedimentos de cálculos descritos para o asfalteno com os solventes puros foram utilizados neste sistema de aglomerado e misturas de solvente.

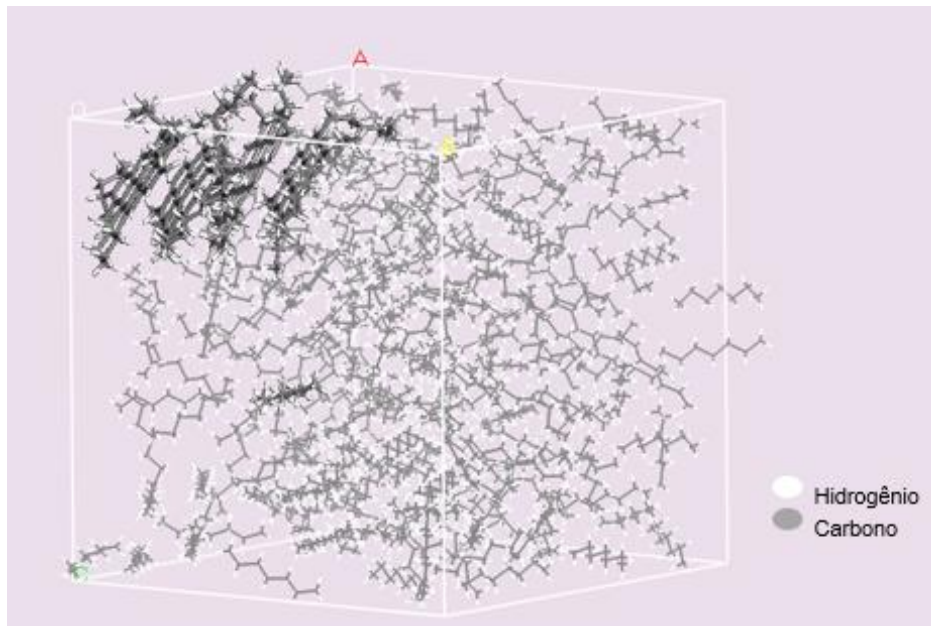


Figura 22: Caixa do aglomerado + solvente (n-heptano) (AUTOR).

4.4 Análises

4.4.1 Cálculo do Parâmetro de Solubilidade (δ)

A solubilidade do asfalto envolve uma grande distribuição de moléculas que podem variar de um petróleo bruto para outro (VICENTE et al., 2006). Além disso, o parâmetro de solubilidade é um critério adequado para o teste de solubilidade de moléculas de asfalto em diferentes solventes (HAJI-AKBARI et al., 2013).

Para calcular os parâmetros de solubilidade do asfalto foi construída uma caixa de simulação com a densidade inicial de $0,5 \text{ g/cm}^3$ e final de $0,9 \text{ g/cm}^3$ com 30 monômeros de asfaltenos (AMJAD-IRANAGH et al., 2015), como mostra a Figura 23.

Uma otimização de energia foi realizada seguindo os padrões já descritos no item 4.3.1 deste trabalho. Após este cálculo, uma simulação de DM foi realizada seguindo as condições abaixo:

- *Ensemble* NPT;
- Temperatura de 298K controlada pelo termostato *Andersen*;
- Pressão de 40 kgf/cm^2 , controlada pelo barostato *Berendsen*;

- Tempo de 300 ps.

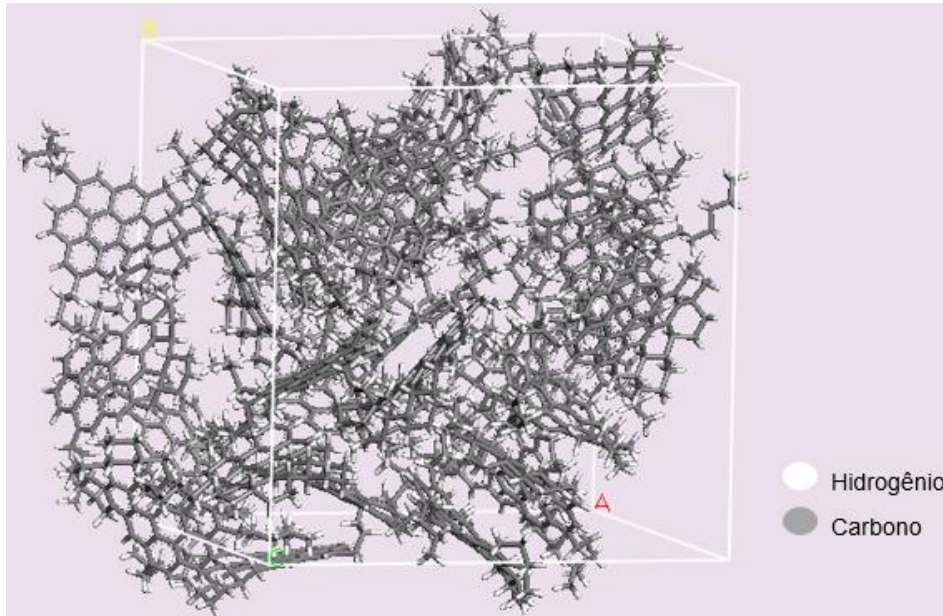


Figura 23: Caixa com trinta monômeros do asfalto (AUTOR).

Os parâmetros de solubilidade dos asfaltenos relatados experimentalmente estão na faixa 17,7-21,4 MPa^{0,5} (ROGEL, 1995) e foram usados para comparação.

Para validar nosso modelo para a estrutura amorfa no PBC, o parâmetro de solubilidade de *Hildebrand* foi calculado pelo conceito de *Hildebrand* (NAKAMURA et al, 1993), conforme a Equação 16:

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{\bar{V}}} \quad (16)$$

Onde a E_{coh} é a energia de coesão do material e \bar{V} é o volume molar. A energia de coesão foi calculada de acordo com a Equação 17:

$$E_{coh} = E_{isolada} - E_{periódica} \quad (17)$$

Onde $E_{isolada}$ é a energia dos termos não ligados da molécula média no vácuo e $E_{periódica}$ é a energia dos termos não ligados da molécula média cercada por outras moléculas médias ou imagens de si mesma em condições de fronteira periódicas (PBC).

O estudo da mistura de solventes na desasfaltação é de exímia importância, pois alteram as especificações do produto final desejado, por este motivo os parâmetros de solubilidade das misturas também foram calculados, a partir dos parâmetros experimentais encontrados na literatura, δ , através da Equação 18:

$$\delta_{Mistura} = \delta_1\phi_1 + \delta_2\phi_2 \quad (18)$$

Onde: δ = parâmetro de solubilidade do solvente e ϕ = fração volumétrica do solvente.

4.4.2 Análise da Trajetória da Dinâmica

Neste tópico, serão apresentados os procedimentos executados neste trabalho para medir as propriedades físicas, estruturais e dinâmicas a partir da análise da trajetória fornecida pela DM. Todas as análises foram realizadas no que foram denominadas como distância 1 que corresponde a distância entre os centros de massas dos monômeros do meio do aglomerado e a distância 2 que corresponde a distância entre os centros de massas dos monômeros da ponta do aglomerado. Ambas as distâncias estão ilustradas na Figura 24. Todas as análises foram realizadas nos oito sistemas.

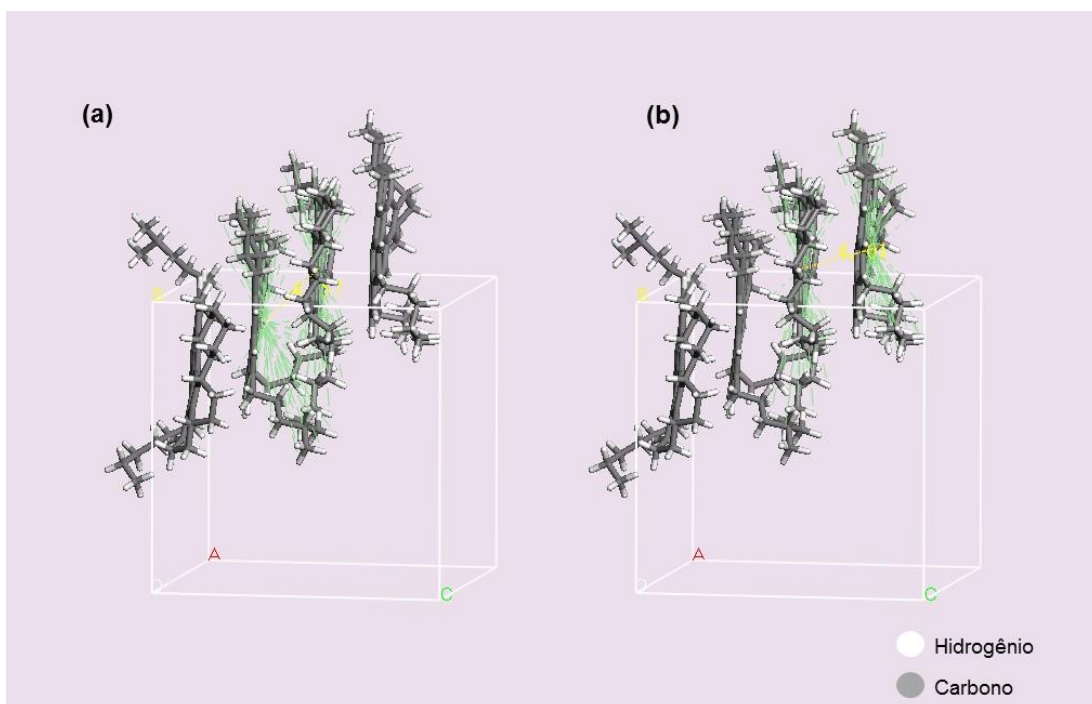


Figura 24: Distâncias entre os Centros de Massa: (a) Distância 1; (b) Distância 2 (AUTOR).

4.4.2.1 Distribuição Estatística das Medidas das Distâncias Escolhidas - Distância Média

Nesta análise progressiva do comportamento molecular e de seus rearranjos espaciais iniciais relacionados aos conjuntos moleculares, é possível obter distribuições de medidas de distâncias de interesse para avaliar o efeito dos solventes no aglomerado.

4.4.2.2 Função de Distribuição Radial (RDF)

A função de distribuição radial (do inglês *Radial Distribution Function* - RDF) descreve a forma em que a matéria circundante varia em função de um ponto distinto e considera as correlações na distribuição de moléculas que surgem das forças que elas exercem umas nas outras (HUIMING BAO, 2017). No geral, ela fornece uma probabilidade de ocorrência de outras partículas na distância de uma determinada partícula, que pode ser caracterizada como a densidade da área do sistema e a densidade média conforme a Equação 19:

$$g(r) = \frac{dN}{4\pi r^2 \rho dr} \quad (19)$$

Onde, ρ é a densidade do sistema e N é o número de partículas no sistema. Para investigar o efeito dos solventes nos aglomerados dos asfaltenos, foi calculado o RDF das distâncias 1 e 2 (TIRJO et al, 2019; AMJAD-IRANAGH et al., 2015).

Capítulo 5: Resultados e Discussão

Este capítulo se divide nas mesmas bases das seções que compõem o capítulo anterior.

5.1 Modelagem das Estruturas Primárias

5.1.1. Monômero

A Tabela 2 mostra as energias relativas das estruturas mais estáveis para o asfaleno estudado. Calcula-se o valor de energia relativa para cada monômero como sendo a diferença entre o valor da energia absoluta de cada estrutura em relação ao valor de menor energia absoluta.

Tabela 2: Energias relativas dos monômeros BD

Estruturas	E relativa kcal/mol
1	1,40
2	1,40
3	1,40
4	1,40
5	1,40
6	1,40
7	0,12
8	0,12
9	0,00
10	0,12

A estrutura 9 mostrada na Figura 25, foi a escolhida para simular a molécula de asfaleno e assim construir os aglomerados, pois ela obteve a menor energia, após a otimização e por isso conseqüentemente foi considerada a mais estável. Vale frisar que, nesta etapa da discussão dos resultados e nas demais que envolvem a comparação entre as energias das diferentes estruturas obtidas na análise conformacional, muitas vezes serão encontrados confôrmeros diferentes com a mesma energia ou com diferenças nos décimos ou centésimos de kcal/mol, em

relação ao confôrmero considerado mais estável. Em muitos casos, não serão observadas diferenças fisicamente significativas, demonstrando que, na realidade, existe mais de uma forma possível de representação da estrutura mais estável, mas como é necessário que se selecione uma única estrutura para representar o modelo, a escolha foi feita de maneira aleatória.

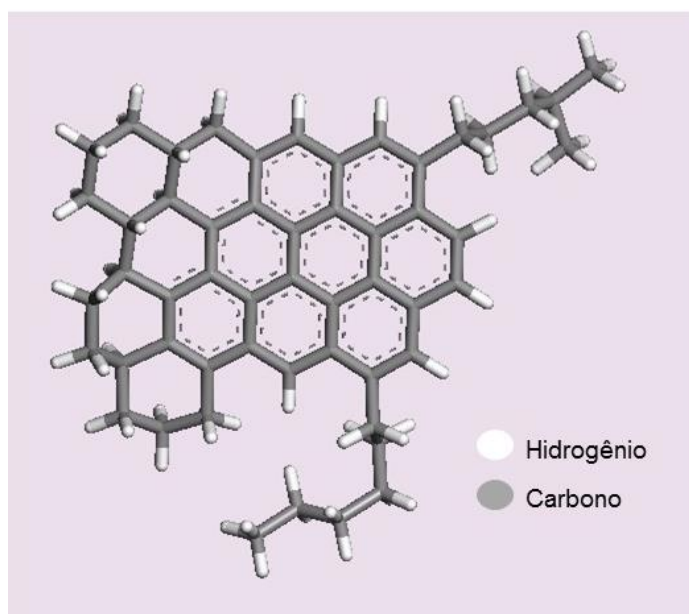


Figura 25: Estrutura final do Monômero BD (AUTOR).

5.1.2 Solventes

A Figura 26 mostra as estruturas dos quatro solventes escolhidos.

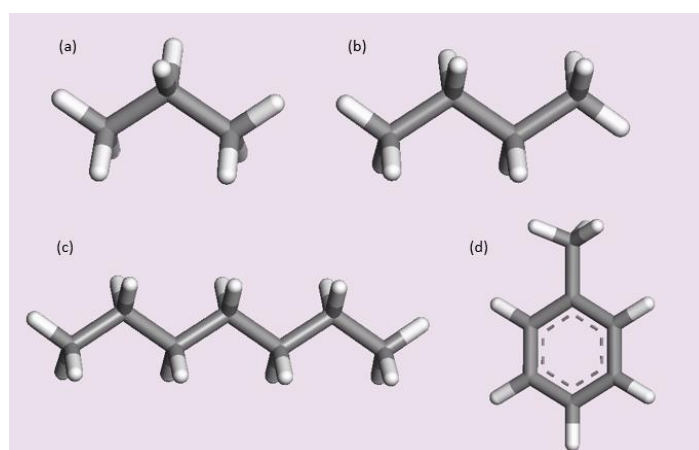


Figura 26: Estruturas mais estáveis dos solventes na seguinte ordem: (a) Propano, (b) Butano, (c) Heptano e (d) Tolueno

5.2 Construção dos Aglomerados

5.2.1. Dímeros

Selecionada a estrutura mais estáveis do monômero de asfalto foi realizado a docagem molecular manual para a obtenção das energias dos sistemas diméricos. Para este sistema como já descrito, apenas a posição FF foi analisada. A Tabela 3 mostra os valores de energia obtidos, após a segunda otimização para cada ângulo.

Tabela 3: Energias relativas das estruturas dos dímeros da docagem pós otimização

Estrutura (ângulo)	Energia (kcal/mol)
0°	1,06
45°	0,66
90°	1,94
135°	0
180°	2,48
225°	0,65
270°	1,18
315°	1,18

A estrutura que representa o ângulo de 135° obteve a menor energia de estabilização e por este motivo foi escolhida para o cálculo de dinâmica molecular. Como já dito anteriormente, a análise conformacional para a seleção das estruturas de menor energia gerou diversas estruturas com a mesma energia, devido a pequenas diferenças conformacionais e, por este motivo, uma delas foi escolhida para a construção do tetrâmero. A Figura 27 mostra a estrutura final. É importante observar que durante a dinâmica, a distância entre os monômeros que formam o dímero permaneceu aproximadamente em 4,26 Å, o que corrobora com os dados encontrados na literatura sobre a estabilização deste aglomerado

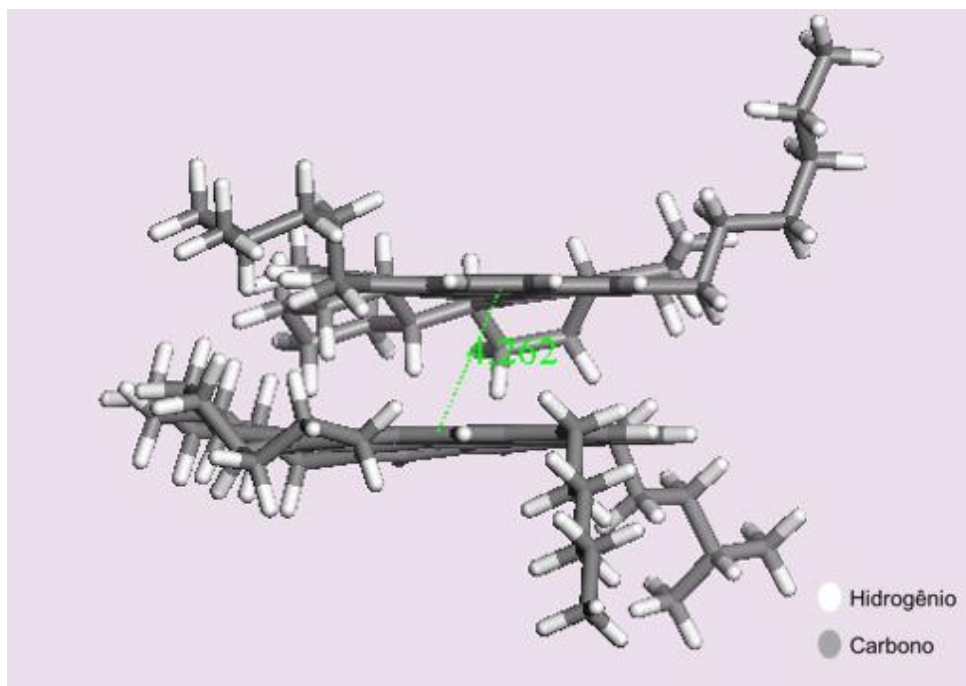


Figura 27: Estrutura final do dímero (AUTOR).

5.2.2. Tetrâmeros

A Tabela 4 mostra os valores das menores energias obtidas para cada uma das posições testadas, após a análise conformacional.

Tabela 4: Energias relativas das posições pós otimização dos tetrâmeros

Posição	Energia (kcal/mol)
Face-to-Face	0
Face-to-Tail	20,06
Tail-to-Tail 1	16,20
Tail-to-Tail 2	40,96
Tail-to-Tail 3	35,60

A posição *Face-to-Face* obteve o menor valor de energia e por este motivo foi escolhida para simular o aglomerado na interação com os solventes. Neste caso, as diferenças energéticas entre as diferentes posições são bem significativas. As demais posições estão com energias uma ordem de grandeza acima da *Face-to-Face*. É importante observar que mesmo com o aumento do número de monômeros a

interação por meio do empilhamento aromático ainda prevaleceu como a mais favorável para este tipo de asfalteno. Na Tabela 5, vemos os valores de energia das 10 estruturas mais estáveis da dinâmica após a segunda otimização.

Tabela 5: Energias relativas das posições pós dinâmica dos tetrâmeros na posição *face-to-face*

Estruturas	Energia (kcal/mol)
1	1,21
2	1,05
3	0
4	1,05
5	2,32
6	0
7	1,21
8	0,68
9	1,21
10	1,21

As estruturas 3 e 6 têm as energias mais baixas em relação às demais e na realidade a estrutura mais estável seria um misto das duas, mas como só é possível trabalhar como uma delas foi escolhida a estrutura 3, mostrada na Figura 28.

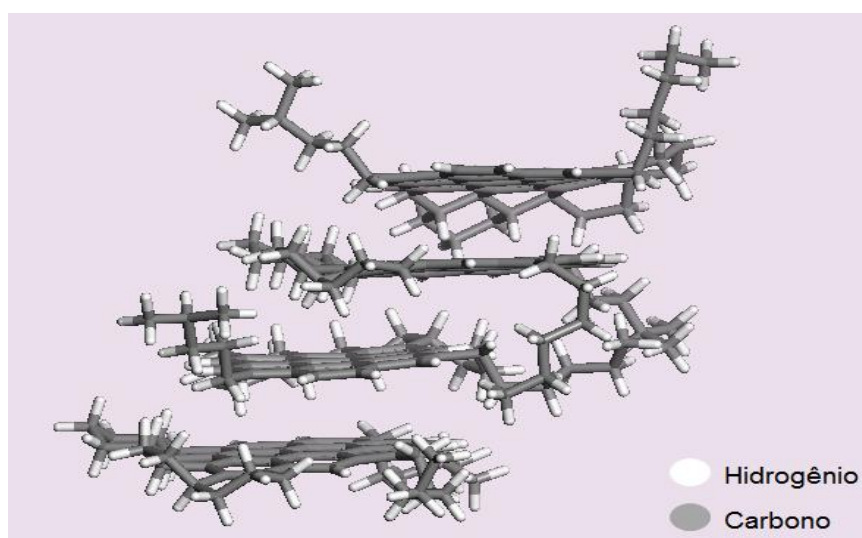


Figura 28: Estrutura final do tetrâmero (AUTOR).

O cálculo da energia de estabilização do tetrâmero, dada pela Equação 21, foi de $-145,46 \text{ kcal.mol}^{-1}$, o que mostra uma grande estabilidade do aglomerado.

$$\Delta_E = E_{\text{tetrâmero}} - 4(E_{\text{monômero}}) \quad (21)$$

5.3 Cálculo das Interações entre o Aglomerado e os Solventes

Na Figura 29, são mostrados o sistema puro e o sistema do aglomerado com solvente, representado aqui pelo n-heptano, prontos, após construção no módulo *AmorphousCell*. Ao todo, oito caixas foram construídas.

Diferente dos outros procedimentos descritos nos itens de construção das estruturas primárias e dos aglomerados, a análise da trajetória fornecida pelo cálculo de dinâmica molecular para os sistemas não foi utilizada em busca de uma estrutura mais estável e sim para fornecer dados importantes na tentativa de validar o modelo deste aglomerado e entender o efeito dos solventes sobre ele.

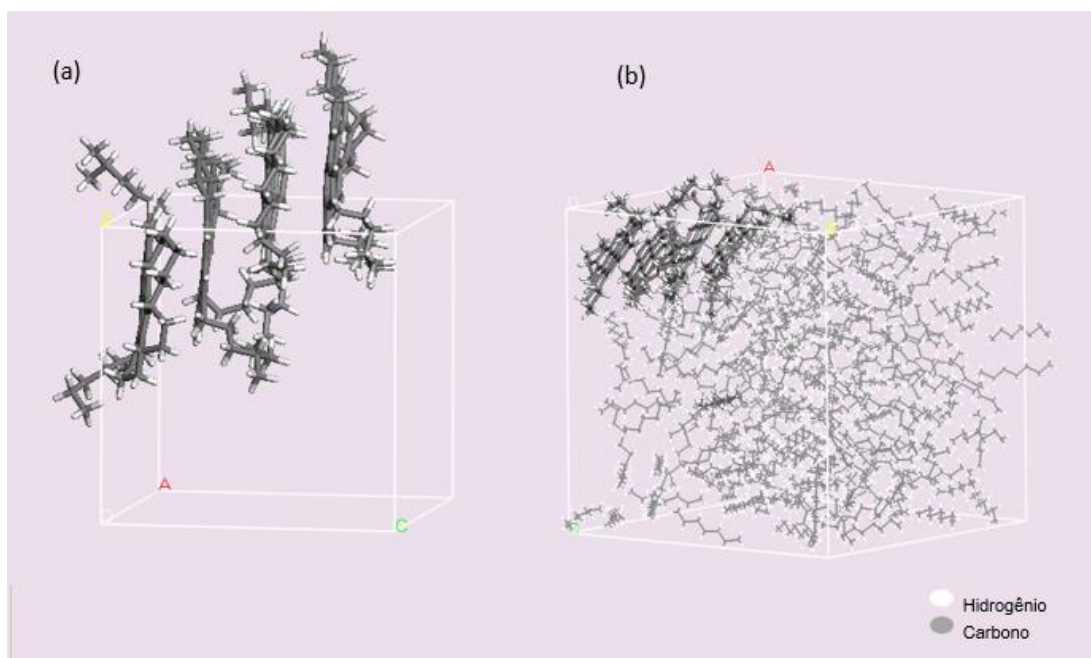


Figura 29: Caixas prontas representativas dos sistemas. (a) Asfalteno puro; (b) Sistema aglomerado + 200 moléculas de n-heptano. (AUTOR).

5.4 Análises

5.4.1 Cálculo do Parâmetro de Solubilidade (δ)

Na Tabela 6, estão expostos os valores de energias e o parâmetro de solubilidade de *Hildebrand* para os asfaltenos encontrados nesta simulação.

Tabela 6: Energias e o δ para o asfalto puro

Estrutura	E_{NB} kcal/mol	E_{NB} kcal/mol	E_{coh} kcal/mol	Volume Molar Médio (m ³)	δ (Mpa ^{0.5})
	Isolado	PBC			
30 monômeros	799,2	-1143,08	-1942,28	0,02365	18,53

Onde: ENB = Energia não ligada; Ecoh = Energia de Coesão; PBC= Condições periódicas de contorno.

O resultado encontrado foi de 18,53 MPa^{0.5}. Este resultado está de acordo com os parâmetros experimentais obtidos para os asfaltenos que compreendem a faixa de 17.7-21.4 MPa^{0.5}, e também está em razoável acordo com resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular para os asfaltenos (TIJO et al., 2019; AMJAD-IRANAGH et al., 2015), validando, portanto, o nosso modelo. Na Tabela 7, estão descritos os parâmetros de solubilidade de *Hildebrand* para os solventes (CRC HANDBOOK, 1985) e suas misturas.

Tabela 7: δ para os solventes e as misturas

Solventes	δ Solvente (Mpa ^{0.5})	Proporção	δ misturas (Mpa ^{0.5})
Propano	13,6	-	-
Butano	13,7	-	-
Mistura 1_1	13,6:13,7	50:50	13,65
Mistura 3_1	13,6:13,7	75:25	13,63
Mistura 1_3	13,6:13,7	25:75	13,68
Heptano	15,3	-	-
Tolueno	18,3	-	-

O parâmetro de solubilidade é uma propriedade que pode medir o grau de dispersão de uma substância em relação a outra. Substâncias com valores de δ próximos indicam que em uma mistura apresentam grande dispersão o que pode ser interpretado como uma dissolução. De outro modo, substâncias com valores de δ distantes teriam pouca solubilidade. Comparando os valores de δ encontrados para os solventes e o calculado para o asfalto pode ser observado que o tolueno tem uma maior capacidade de solubilizar o asfalto do que os solventes alifáticos. O que seria esperado pela já conhecida solubilidade dos asfaltos em solventes aromáticos. Entre os solventes alifáticos, o n-heptano tem uma capacidade de solubilização relativamente melhor do que o propano e o butano embora todos mostrem pouca capacidade de solubilizar.

Esse resultado está de acordo com o que é conhecido na prática, pois já é sabido que para solventes alifáticos, o aumento da cadeia carbônica aumenta a capacidade de solubilização no processo de extração, mas diminui a seletividade. Como o cálculo dos parâmetros para as misturas utiliza dados de parâmetros de solubilidade dos solventes puros encontrados na literatura, os resultados de cada mistura aproximam-se do valor do solvente puro que predomina na mistura.

Os resultados indicam que, conforme aumenta a proporção de n-butano, o valor do parâmetro aumenta, o que pode sugerir um aumento de solubilidade. De fato, já conhecido que o aumento de n-butano, na mistura propano-butano, tende a aumentar o rendimento do ODES, pois solubiliza mais frações do RV no processo de extração usado na desasfaltação.

5.4.2 Análise da Trajetória da Dinâmica

Pela análise da trajetória, fornecida pelo *ensemble* NPT, foi observado que nos sistemas o equilíbrio é alcançado aproximadamente em 500ps. Portanto para padronizar as análises estas serão realizadas no intervalo compreendido entre 500-1000 ps para 1 ns e no caso de 3 ns, 500-3000ps. Como descrito na metodologia duas distâncias específicas foram escolhidas no aglomerado para estudar e avaliar o efeito do solvente sobre ele, sendo elas a distância 1 (distância entre os monômeros do meio) e 2 (distância entre os monômeros da ponta). Para facilitar a compreensão destas análises, as distâncias serão expostas aqui nos resultados de maneira amplificada na Figura 30.

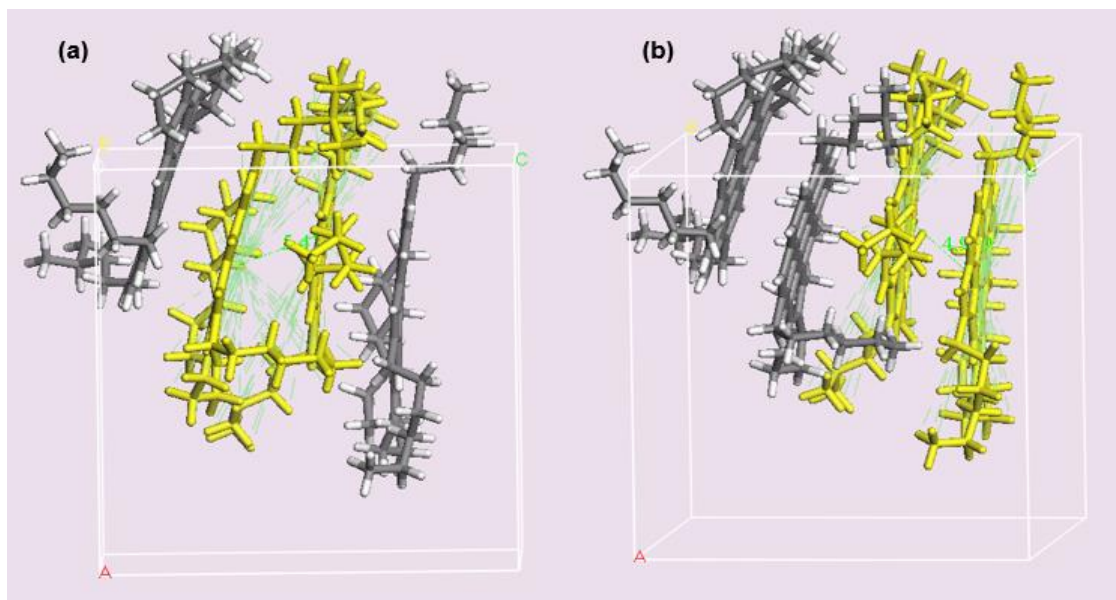


Figura 30: Distâncias: (a) Distância 1 e (b) Distância 2 (AUTOR).

5.4.2.1 Distribuição Estatística das Medidas das Distâncias Escolhidas - Distância Média

Na Tabela 8, vemos as distâncias entre os centros de massa da distância 1 durante os tempos de 1 ns e 3 ns. Os tempos escolhidos nestas tabelas foram baseados no intervalo de tempo selecionado para as análises. Como o intervalo passa a ser 500-1000 ou 500-3000, o frame 500 passa a ser o início da análise após o descarte.

Tabela 8: Distância dos centros de massa na distância 1

		Distância 1 (Å)				
Sistemas		0	500	1000	3000	Média*
1ns	Asfalteno	4,597	5,277	4,914	-	4,895
	Propano	6,583	5,669	5,749	-	5,780
	Butano	4,943	4,952	5,069	-	4,810
	Mistura 1:1	5,468	6,043	5,785	-	5,800
	Mistura 3:1	4,770	4,531	4,596	-	4,410
	Mistura 1:3	5,538	6,267	6,370	-	6,190
	Heptano	5,224	5,203	5,908	-	5,715

3ns	Tolueno	4,184	4,525	3,998	-	4,000
	Asfalteno	4,597	5,277	4,914	6,082	3,592
	Propano	5,115	5,448	5,387	5,333	5,333
	Butano	5,190	4,914	5,153	4,973	4,973
	Mistura 1:1	5,824	5,495	5,805	6,155	6,155
	Mistura 3:1	4,436	4,843	4,792	5,076	5,076
	Mistura 1:3	5,684	5,597	5,834	5,707	5,707
	Heptano	5,877	5,688	5,326	5,286	5,286
	Tolueno	4,854	5,028	5,153	5,095	5,095

Nesta Tabela, os valores das distâncias são dados com precisão de milésimo do angstrom, pois é fornecido diretamente pela metodologia de cálculo utilizada e como o objetivo é unicamente comparar as variações entre os vários sistemas, não foi utilizada qualquer aproximação para graus de precisão experimentais.

Na Figura 31, o gráfico mostra uma comparação entre os tempos de dinâmica para a distância 1. Pode ser observado que os valores médios da distância 1 tanto para as simulações a 1 ns quanto a 3 ns estão muito próximos.

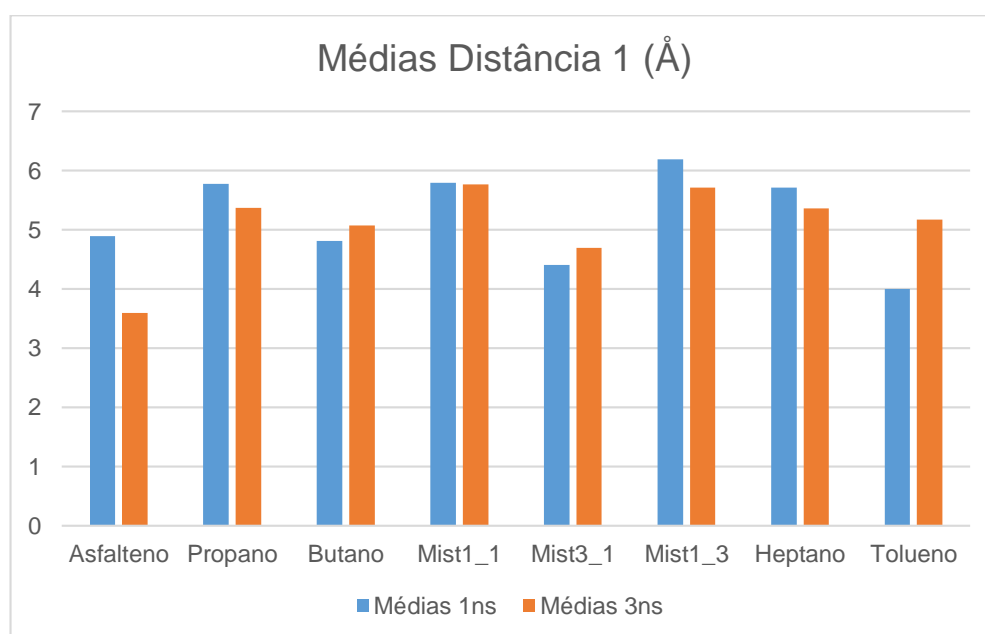


Figura 31: Gráfico das médias da distância 1

Esse resultado mostra que o tempo de dinâmica teve pouca influência nas variações da distância 1, ou seja, um maior tempo de simulação, nesse caso, não mostrou qualquer efeito importante na evolução do sistema. As maiores diferenças são para o asfalto puro (1,5 Å) e para o agregado com o tolueno (1,2 Å), mas para analisar essas diferenças, é necessária uma avaliação em conjunto com o resultado da distância 2, como será visto abaixo.

Na Tabela 9, vemos as distâncias entre os centros de massas da distância 2 durante o tempo de 1 ns e 3 ns.

Tabela 9: Distâncias entre os centros de massas da distância 2*

		Distância 2 (Å)				
Sistemas		0	500	1000	3000	Média*
1 ns	Asfalto	4,810	6,451	6,335	-	6,474
	Propano	5,158	4,114	4,255	-	4,310
	Butano	4,577	4,117	4,212	-	4,215
	Mistura 1:1	5,317	5,673	5,918	-	5,983
	Mistura 3:1	5,366	4,140	4,464	-	4,275
	Mistura 1:3	4,712	4,530	4,254	-	4,440
	Heptano	4,626	4,484	4,581	-	4,297
	Tolueno	5,170	5,060	4,791	-	4,766
3 ns	Asfalto	4,810	6,451	6,335	5,764	5,764
	Propano	3,925	4,279	4,119	4,310	4,381
	Butano	4,228	4,080	3,970	4,215	3,995
	Mistura 1:1	5,898	6,060	5,762	5,983	6,122
	Mistura 3:1	4,374	4,242	4,484	4,275	4,490
	Mistura 1:3	4,384	4,497	4,446	4,440	4,446
	Heptano	4,373	4,433	4,396	4,297	4,396
	Tolueno	4,211	4,588	4,706	4,766	4,640

Nesta Tabela, assim como na tabela 8, os valores das distâncias são dados com precisão de milésimo do angstrom, pois é fornecido diretamente pela metodologia de cálculo utilizada e como o objetivo é unicamente comparar as variações entre os vários sistemas, não foi utilizada qualquer aproximação para graus de precisão experimentais.

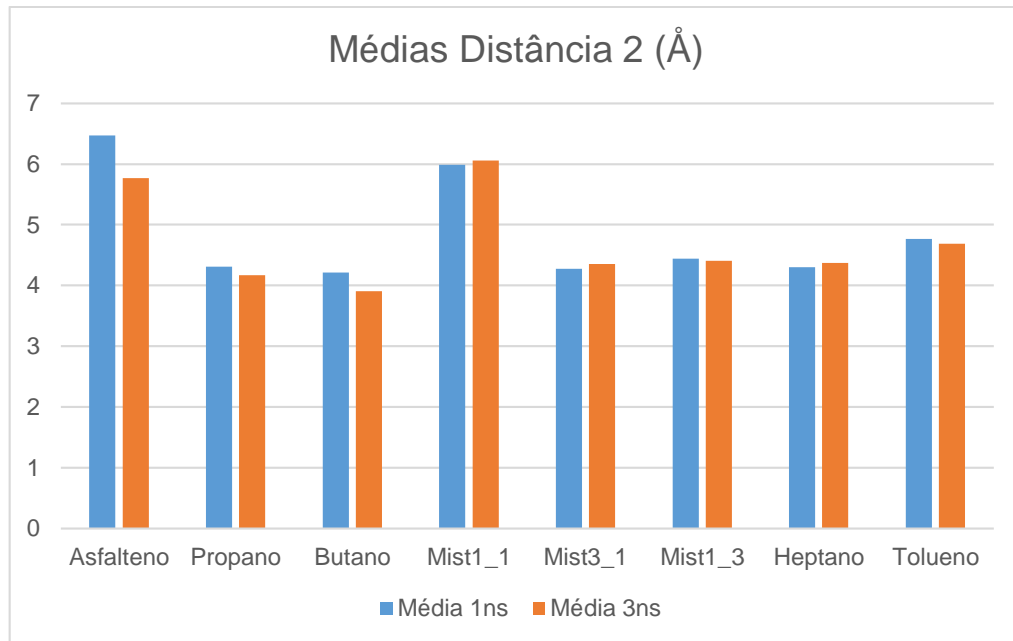


Figura 32: Gráfico das médias da distância 2

Na Figura 32, o gráfico mostra uma comparação entre os tempos da dinâmica para a distância 2, e pelos resultados apresentados pode ser observado que os valores médios da distância 2 obtidos tanto para a simulação a 1 ns quanto para a simulação a 3 ns, também variaram muito pouco o que indica que o tempo de simulação praticamente não afetou o resultado.

Comparando os resultados da distância 1 com a distância 2, no geral, a distância 2 foi ainda menos afetada que a distância 1, e mesmo as maiores diferenças encontradas na distância 1, como já citado acima, que ocorreu para o asfalto puro e para o tolueno, não pode ser interpretada como um efeito do tempo.

Estes resultados mostram que não é possível afirmar que existe um deslocamento preferencial de um asfalto em relação a outro por conta de estar mais ou menos exposto às moléculas de solvente. Essa diferença pode ser resultado do processo de formação do tetrâmero, pois a distância 2 é relativa a dois monômeros

que originalmente formaram o dímero. Já a distância 1 é relativa a separação entre os dois monômeros internos do tetrâmero, mas que foi formado a partir da docagem de dois dímeros que fora primeiramente obtido. O resultado é que necessariamente esses dois monômeros internos, no tetrâmero, estão sujeitos a um impedimento estérico mais relevante, devido às interações repulsivas das cadeias alifáticas e naftênicas e, por conta disso, possivelmente, as interações entre os monômeros internos são mais fracas do que àquelas dos monômeros mais externos.

5.4.2.2 Função de Distribuição Radial (RDF)

No trabalho de TIRJO et al, 2019, os picos do RDF são interpretados como uma forma de medir a intensidade do fenômeno de agregação, isto quer dizer, quanto mais alto e mais estreito são os picos, mais forte é o processo de agregação. Como o nosso trabalho avalia a desagregação causada pelos solventes nas condições da planta de desasfaltação, essas informações foram importantes para avaliar a interação entre os centros de massa dos monômeros do aglomerado, já que o papel dos solventes no processo é agregar os asfaltenos presentes para separá-lo do óleo desasfaltado.

a) RDF dos Sistemas para a Distância 1

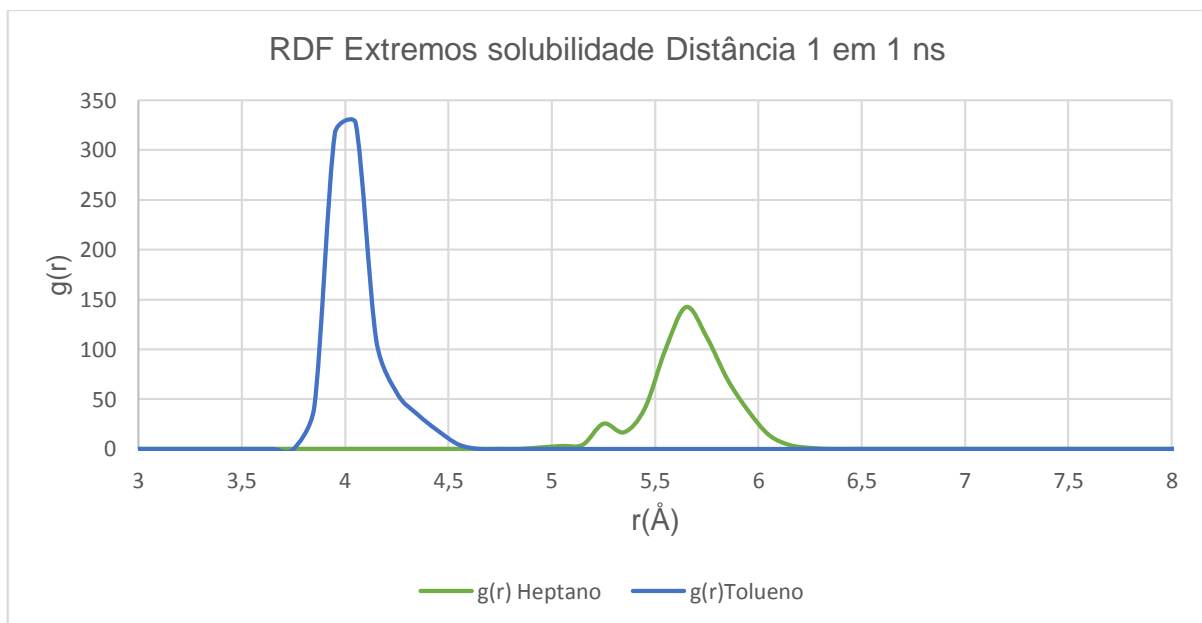


Figura 33: RDF da distância 1 dos extremos de solubilidade em 1 ns.

No gráfico do RDF, Figura 33, da distância 1 no tempo de 1 ns, o tolueno foi o solvente que obteve o maior pico na distância $r = 4,05 \text{ \AA}$. Para o n-heptano, aparecem dois picos, um mais intenso próximo a $5,50 \text{ \AA}$, e outro de menor intensidade, mostrando exatamente uma maior dispersão dos dados em relação ao resultado para o tolueno.

Para o gráfico de 3 ns da distância 1, Figura 34, os picos ficaram mais próximos uns dos outros e ocorreram mudanças na altura e na largura. Esses resultados parecem indicar que o tolueno interage menos com o aglomerado do que o n-heptano, fazendo com que, durante a dinâmica, a estrutura do aglomerado tenha menos alterações nas suas posições relativas, o que dá como resultado, pouca dispersão dos valores medidos da distância 1. Isso pode parecer um contrassenso, já que deveria se esperar um efeito maior do tolueno do que do n-heptano sobre o aglomerado, exatamente por questões de solubilidade.

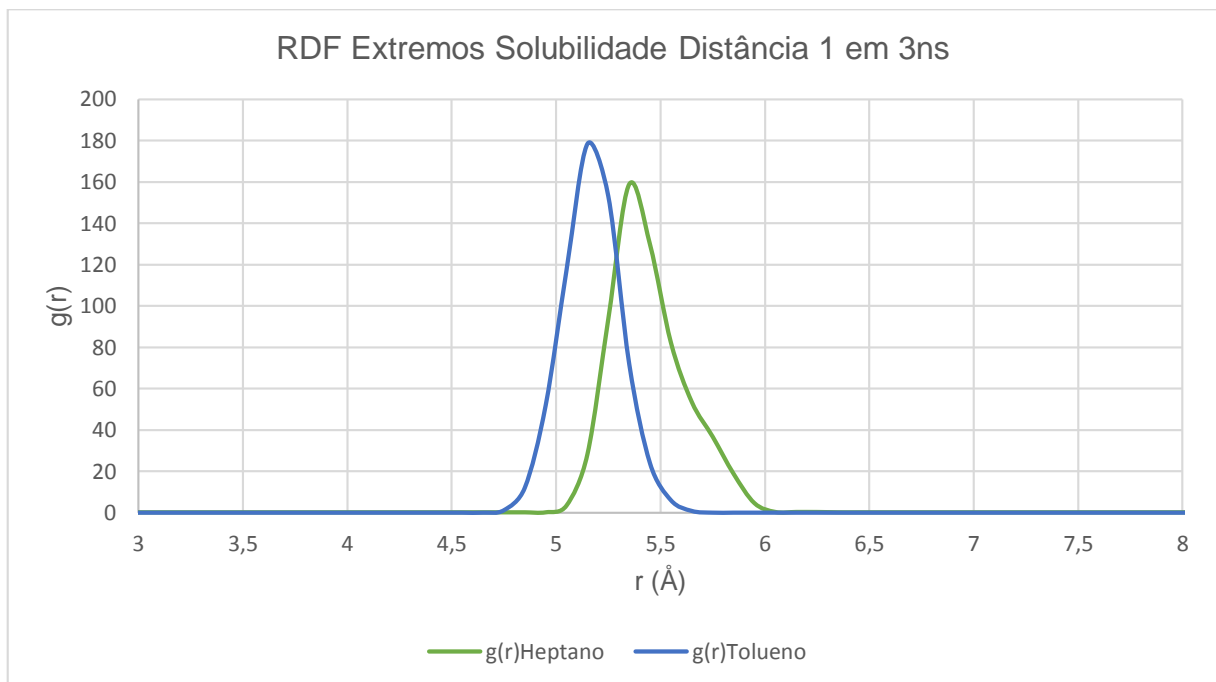


Figura 34: RDF da distância 1 dos extremos de solubilidade em 3 ns.

No entanto, o que ocorre, provavelmente, é que o tolueno não tem capacidade para romper a estabilidade da interação π - π *stacking* presentes entre os asfaltenos e, por outro lado, não possui também a capacidade de repelir com muita intensidade as cadeias laterais, alifáticas e naftênicas, do asfalto, e daí como resultado final, o

aglomerado apresenta grande estabilidade na presença do tolueno. No caso do n-heptano, a dispersão é maior exatamente pelas interações repulsivas com essas cadeias laterais.

Contudo, com o aumento do tempo da simulação essa diferença entre os solventes diminui e isso ocorre por causa do deslocamento do pico do tolueno que sai de um r (Å) de 4,05 Å para um de aproximadamente 5,20 Å. Possivelmente, com o aumento do tempo de dinâmica, o sistema com o tolueno deve evoluir melhor e mais interações entre as cadeias laterais do asfalto com esse solvente devem acontecer permitindo uma maior variação da distância 1, mas por deslocamento lateral devido às repulsões e não um afastamento entre os monômeros pelo enfraquecimento das interações π - π *stacking*.

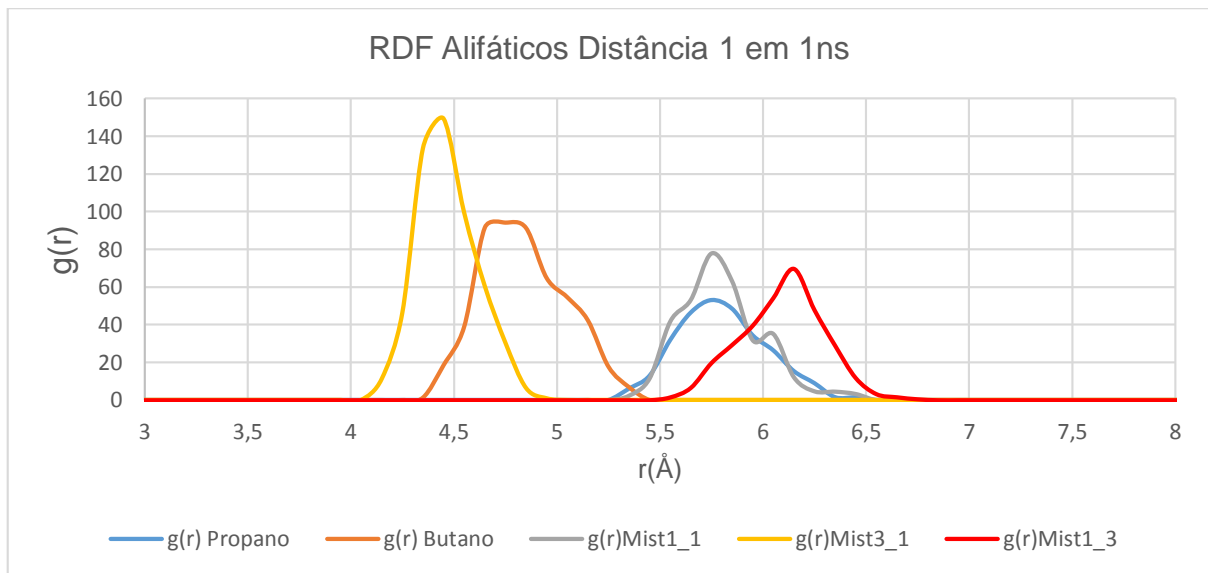


Figura 35: RDF da distância 1 dos Alifáticos em 1 ns.

Em relação ao propano, ao butano e suas misturas, os resultados para o RDF estão apresentados na Figura 35. Pode ser observado, que eles tiveram picos menores e mais largos do que o tolueno, e condizente com o n-heptano. A discussão sobre a repulsão das cadeias laterais com o n-heptano cabe aqui para os demais solventes alifáticos e, portanto, isso justificaria a semelhança desses solventes com o n-heptano. Entre eles, o resultado não pode ser muito conclusivo, pois o que é observado, é uma certa aleatoriedade nos resultados. Mesmo esperando poucas divergências, já que estruturalmente, os solventes não são muito diferentes, esperava-se observar, ao menos uma sistemática nos resultados na sequência de composição

dos solventes, propano puro, mistura 3:1, mistura 1:1, mistura 1:3 e o butano puro e isso não ocorreu.

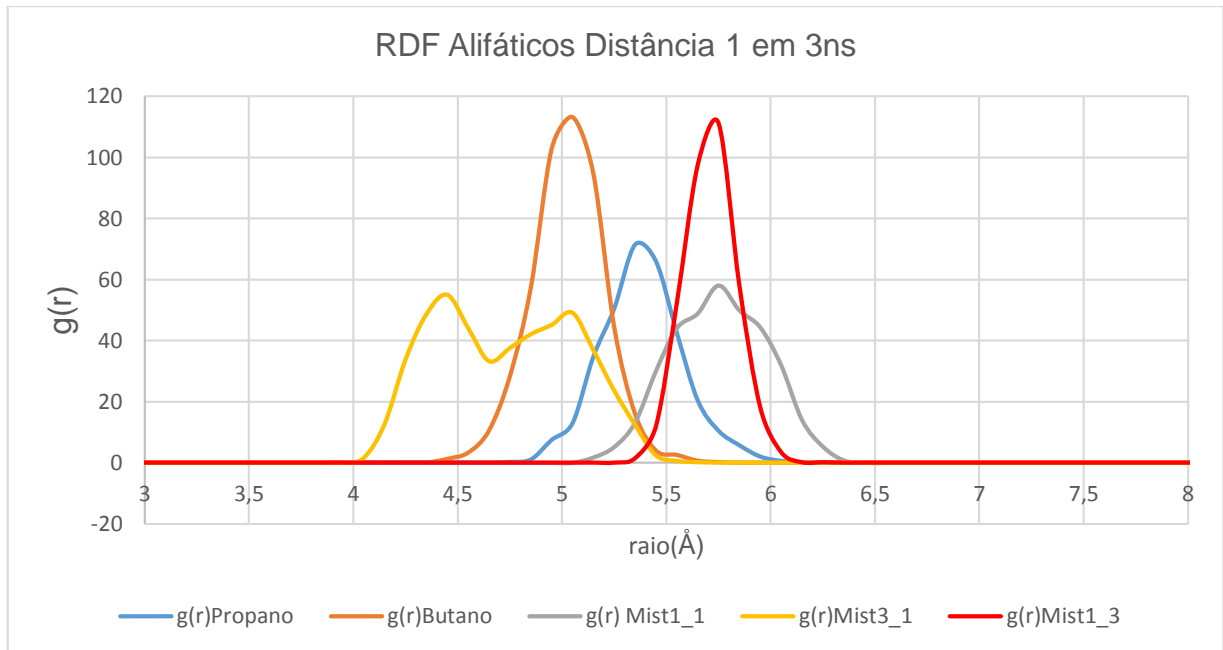


Figura 36: RDF da distância 1 dos Alifáticos em 3 ns.

Na Figura 36, que mostra o RDF para o propano, butano e suas misturas no tempo de simulação de 3 ns, é possível observar que há uma certa tendência de aproximação dos picos da mesma forma o que ocorreu para os resultados do n-heptano e tolueno com 3 ns, o que parece indicar, como observado antes, que com o tempo os sistemas evoluem para uma menor dispersão dos resultados o que demonstra a estabilidade do aglomerado em estudo. Vale chamar a atenção para o resultado do butano e da mistura 1:3, que tem maior proporção de n-butano. Nesse caso, a forma dos picos mostra que a presença do n-butano parece estabilizar ou, de outra forma, parece interagir mais repulsivamente com as cadeias laterais, do que o propano. Lembrando que picos mais intensos e estreitos expressam a maior estabilidade do aglomerado frente ao solvente.

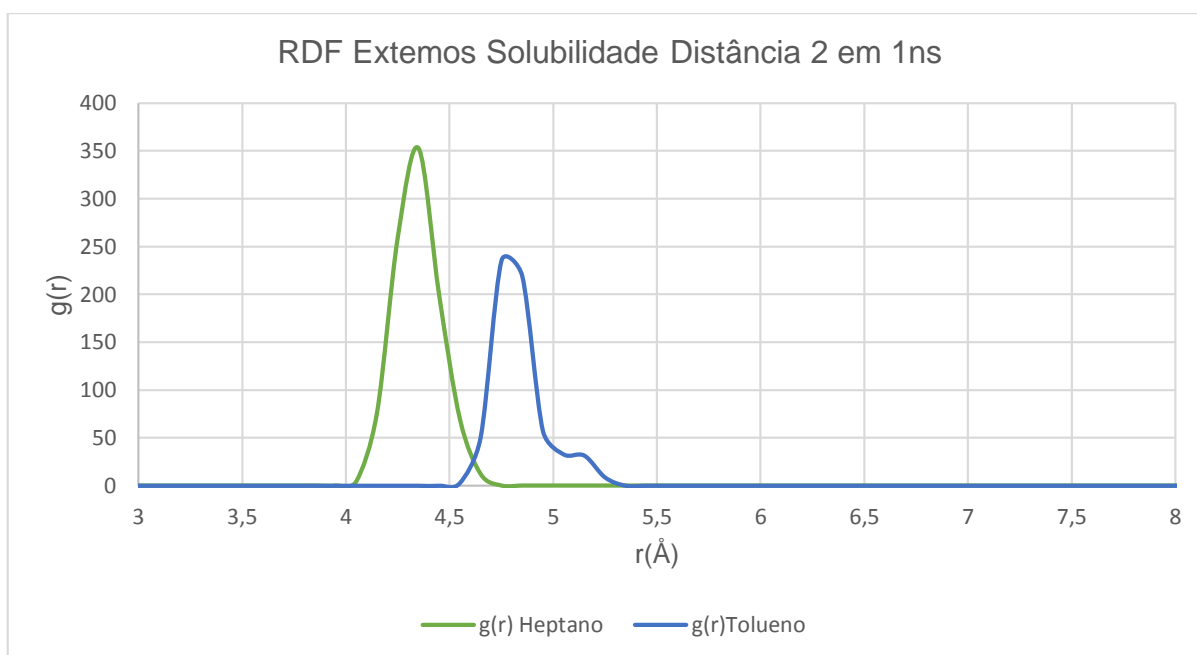
b) RDF dos Sistemas para a Distância 2

Figura 37: RDF da distância 2 dos extremos de solubilidade em 1 ns.

Para a distância 2 no tempo de 1 ns, como pode ser observado na Figura 37, o n-heptano apresentou um pico maior e mais estreito do que o tolueno. Embora a diferença entre as distâncias médias seja muito pequena ($r = 4,35 \text{ \AA}$ para o n-heptano e $r = 4,75 \text{ \AA}$ para o tolueno), aqui pelo menos qualitativamente, aconteceu o esperado. Pode ser que o efeito do solvente tenha sido melhor observado, pois o contato do monômero da extremidade do aglomerado é maior do que os monômeros mais internos.

No gráfico da distância 2 para 3 ns (Figura 38) o n-heptano se manteve como maior pico com $r = 4,35 \text{ \AA}$, e o tolueno permaneceu sem oferecer mudança de comportamento com o pico um pouco inferior em $r = 4,60 \text{ \AA}$. Substancialmente, não houve variação em relação ao resultado para 1 ns, a não ser um aumento na intensidade do pico, além de ter ficado mais estreito, o que pode significar, como já dito antes, que o aumento do tempo de simulação mostra de maneira ainda mais conclusiva a estabilidade do aglomerado frente ao efeito dos solventes estudados.

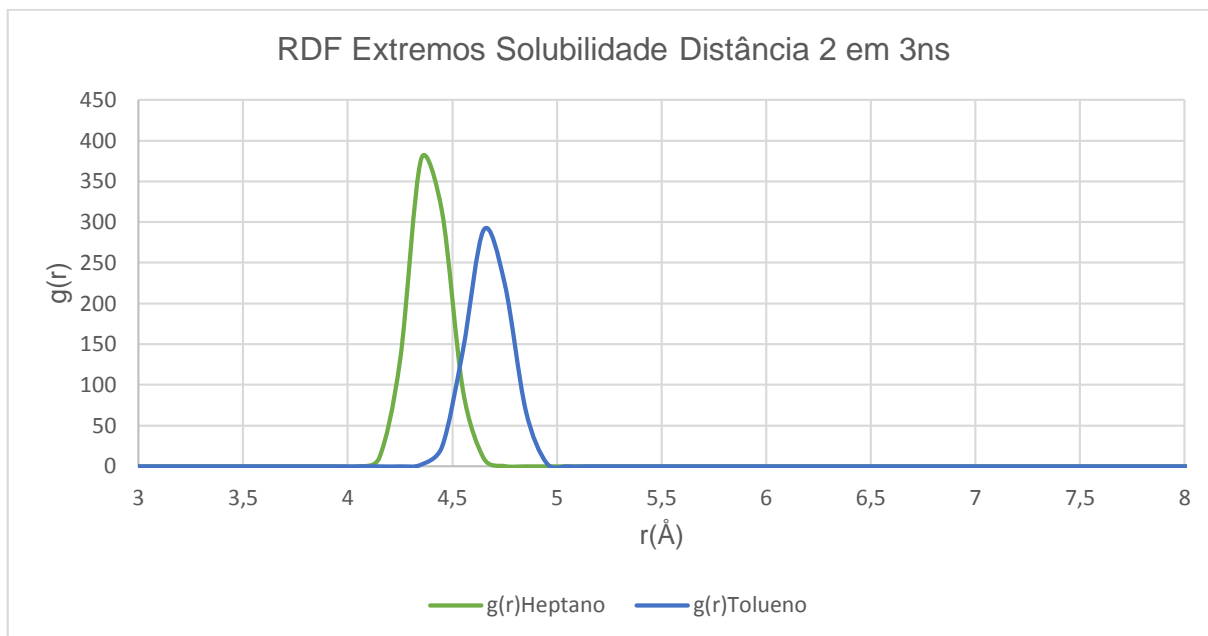


Figura 38: RDF da distância 2 dos extremos de solubilidade em 3 ns.

A análise do gráfico, Figura 39, para o n-propano, n-butano e suas misturas com exceção da mistura 1:1, mostra que os resultados foram praticamente iguais (valores de r entre $4,00 \text{ Å}$ e $4,50 \text{ Å}$).

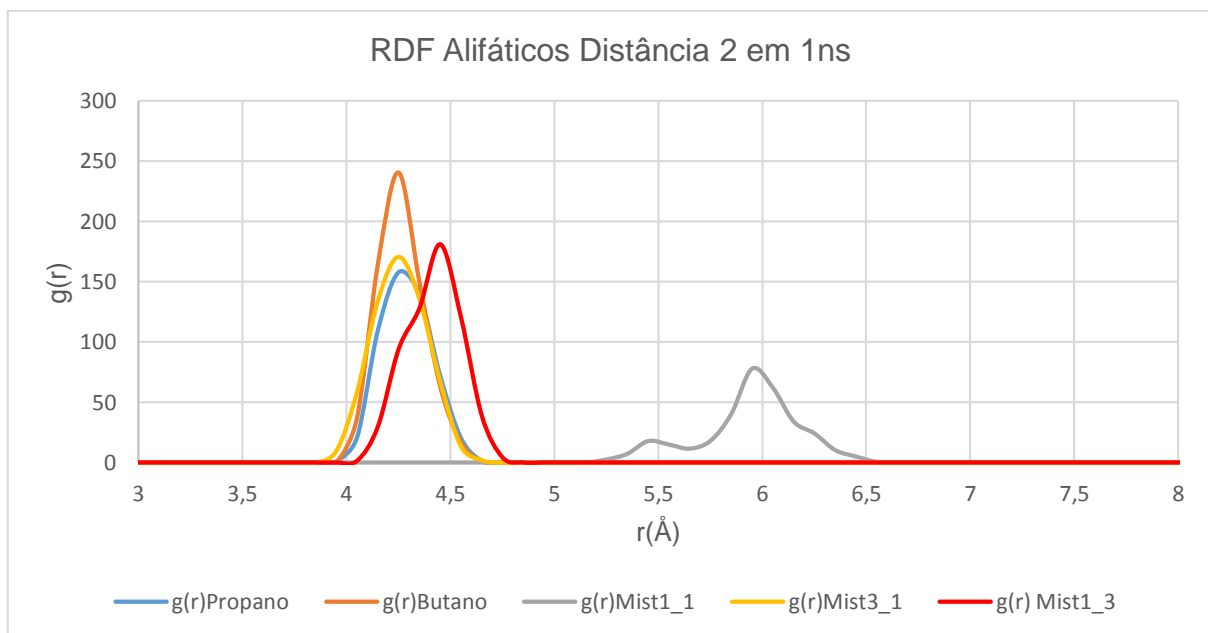


Figura 39: RDF da distância 2 dos Alifáticos em 1 ns.

O resultado da mistura 1:1 pode ter sido um efeito decorrente da construção da caixa para a montagem do sistema, já que o programa faz uma distribuição aleatória das moléculas dentro da caixa. Normalmente, essas diferenças são contornadas com

as etapas de otimização de energia e com o descarte do tempo de relaxação do sistema na dinâmica, mas pode ser que essas etapas não tenham ocorrido de maneira satisfatória nesse caso.

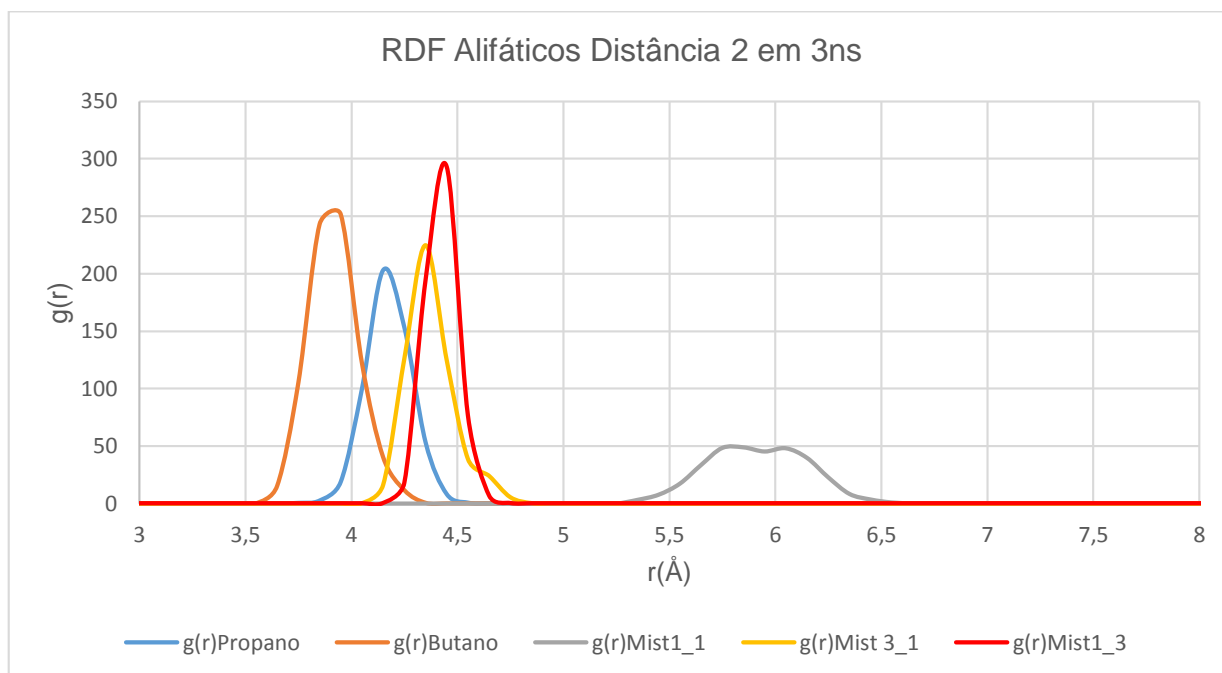


Figura 40: RDF da distância 2 dos Alifáticos em 3 ns.

A Figura 40 mostra o resultado para o n-propano, n-butano e suas misturas. Tal qual o ocorrido com a simulação em 1 ns, com exceção novamente da mistura 1:1, o efeito desses solventes foi muito similar com r na faixa de 3,85 Å a 4,5 Å. Pode ser notada uma leve diferença entre os picos no n-butano e da mistura 1:3, em que o n-butano está em maior quantidade, em relação ao n-propano e a mistura 3:1. Os picos são relativamente maiores o que poderia indicar uma estabilização maior do n-butano em relação ao n-propano, mas o efeito é muito pequeno para ser conclusivo.

Comparando a distância 1 com a distância 2 podemos observar que houve um aumento dos picos no RDF da segunda em relação à primeira o que pode ser justificado pelo aumento do contato dos monômeros da ponta com os solventes.

Capítulo 6: Conclusão

O modelo de asfalto utilizado nessa dissertação foi validado pelo cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand, $\delta = 18,53 \text{ (MPa)}^{0,5}$ e que está dentro da faixa de valores estabelecidos para os asfaltos obtidos por dados experimentais na literatura.

Foi calculada a energia de estabilização de $-145,46 \text{ kcal/mol}$ para o modelo de aglomerado utilizado nesse trabalho o que mostra sua grande estabilidade. Essa estabilidade foi também verificada pelos resultados encontrados nas análises das trajetórias das dinâmicas tanto no tempo de 1 ns quanto no de 3 ns. Mesmo para o tolueno, não foi notada uma variação substancial das duas distâncias dos centros de massa escolhidas para a análise que pudesse sinalizar um efeito de desagregação do aglomerado.

Foi verificado, a partir dos resultados das análises da função de distribuição radial, que o efeito principal nos sistemas estudados foi da interação repulsiva dos solventes com as cadeias laterais alifáticas e naftênicas dos asfaltos. Devido a isso, os perfis dos picos e os valores médios das distâncias analisadas mostraram que o aglomerado sofreu uma maior perturbação na presença dos solventes alifáticos do que com o tolueno. Por sua vez, o tolueno, mesmo sendo aromático, não teve condições de interagir com a parte aromática do asfalto a ponto de romper a estabilização decorrente das interações π - π *stacking* entre os núcleos poliaromáticos. Como também tem pouca capacidade de interagir de forma repulsiva como os solventes alifáticos, o aglomerado mostrou alta estabilidade na sua presença.

Aparentemente, uma melhor análise dos resultados da trajetória obtida do cálculo de dinâmica molecular foi conseguida com o aumento do tempo de simulação de 1 ns para 3 ns, na maior parte dos sistemas, mas não o suficiente para permitir uma outra interpretação dos fenômenos observados.

Pelos resultados obtidos, não foi possível observar nenhum efeito substancial das diferentes composições das misturas sobre o aglomerado. Para as duas substâncias analisadas e nos dois tempos de simulação, os resultados foram bem aleatórios, carecendo de um mínimo de sistemática que possibilitasse inferir alguma conclusão. Lembrando que o objetivo, nesse caso, era tentar encontrar alguma informação, no nível das interações moleculares, que pudesse explicar o efeito da

composição do solvente no processo da desasfaltação que, já sabidamente, afeta o rendimento e a qualidade do óleo desasfaltado produzido.

Foi observado, de uma maneira geral, durante as análises dos diferentes sistemas que a distância 1 foi mais afetada nas simulações do que a distância 2. Inicialmente, seria esperado o contrário, já que os monômeros que definem a distância 1 estão no centro do aglomerado enquanto que um dos monômeros que definem a distância 2, presente na extremidade do aglomerado, logo, mais exposto aos solventes. No entanto, essa diferença pode ser resultado do processo de docagem de dois dímeros que fora primeiramente obtido e isto pode ter levado a um maior impedimento estérico devido às interações repulsivas das cadeias alifáticas e naftênicas, por conta disso, possivelmente, as interações entre os monômeros internos são mais fracas do que àqueles mais externos.

Por fim, a partir dos resultados que foram obtidos nessa dissertação, foi possível ampliar o conhecimento da formação de agregados de asfaltenos, perceber que estudar o efeito de solvente sobre os agregados requer um procedimento diferente que pode passar pela utilização de um outro modelo de agregado, aumento do tempo de simulação, aumento do número de solventes ou mesmo da utilização de um modelo de agregação na presença dos solvente, e validar um modelo de asfalteno que fora proposto pelo nosso grupo de pesquisa e vem sendo utilizado com sucesso em diversos trabalhos ao longo do tempo.

Capítulo 7: Propostas Futuras

A seguir são apresentadas algumas sugestões de prosseguimento deste trabalho:

- Aumentar o tempo da simulação da dinâmica para confirmar se realmente este fator não é influenciador na estabilidade do aglomerado;
- Aumentar a quantidade de solvente para avaliar se a diferença de concentração pode influenciar na estabilidade do aglomerado;
- Realizar a análise do deslocamento médio quadrático nestes sistemas para avaliar a difusão dos solventes ao longo da trajetória da dinâmica;
- Propor um outro modelo oriundo de um monômero diferente presente no artigo base desta dissertação para avaliar mudança do efeito de solvente.
- Propor um outro modelo oriundo de um monômero diferente, incluindo heteroátomos para avaliar a interação deles com os solventes.

Capítulo 8: Referências Bibliográficas

AHN, S.; SHIN, S.; IM, S. I.; LEE, B. K.; LHO, N. S. Solvent Recovery in Solvent deasphalting process for economical vacuum residue. *Korean Journal Chemical Engineers*, v. 33, (1), p. 265-270, 2016.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon: Oxford University Press, 385 p, 1987.

AMJAD-IRANAGH, S.; RAHMATI, M.; HAGHI, M.; HOSEINZADEH, M.; MODARRESS, H. Asphaltene Solubility in Common Solvents: A Molecular Dynamics Simulation Study. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 93, (12), p. 2222-2232, 2015.

ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, v. 72, (4), p. 2384-2393, 1980.

ANDERSEN, S. I.; JENSEN, J. O.; SPEIGHT, J. G. X-ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes. *Energy Fuels*, v. 6, p. 2371–2377, 2005.

ANDREWS, A. B.; MCCLELLAND, A.; KORKEILA, O.; DEMIDOV, A.; KRUMMEL, A.; MULLINS, O.C.; CHEN, Z. Molecular orientation of asphaltenes and PAH model compounds in Langmuir-Blodgett films using sum frequency generation spectroscopy. *Langmuir*, v. 27, p. 6049–6058, 2011.

ANP - Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: [http:// http://www.anp.gov.br/](http://www.anp.gov.br/). Acesso em novembro de 2018.

ARAY, Y.; HERNÁNDEZ-BRAVO, R.; PARRA, J. G.; RODRÍGUEZ, J.; COLL, D. S. Exploring the Structure–Solubility Relationship of Asphaltene Models in Toluene, Heptane, and Amphiphiles Using a Molecular Dynamic Atomistic Methodology. *The Journal of Physical Chemistry A*, v.115, (42), 11495–11507, 2011.

BAO, H.; TAO, F. A Study on Mechanism of Simulated Red Asphalt Modified Asphalt Based on Molecular Dynamics. *Boletim Técnico*, v. 55, (13), p. 624-632, 2017.

BALTAZAR, C. S. A. Estudo da difusão do hidrogênio molecular numa hidrogenase [NIFESE] por métodos de dinâmica molecular. 2009. 68f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) - Departamento de Química e Bioquímica, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; VAN GUNSTEREN, W. F.; DINOLA, A.; HAAK, J. R. Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, 8, p. 3684 -3690, 1984.

BOEK, E. S., YAKOVLEV, D. S., HEADEN, T. F. Quantitative molecular representation of asphaltenes and molecular dynamics simulation of their aggregation. *Energy Fuel*, v. 23, p. 1209–1219, 2009.

BRASIL, N. I. *Processamento de Petróleo e Gás*. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 956p.

CARAUTA, A.N.M.; SEIDL, P.R.; CHRISMAN, E.C.A.N.; CORREIA, J.C.G.; MENECHINI, P.O.; SILVA, D.M.; LEAL, K.Z.; MENEZES, S.M.C.; SOUZA, W.F.; TEIXEIRA, M.A.G. Modeling Solvent Effects on Asphaltene Dimers. *Energy Fuels*, v. 19, p. 1245-1251, 2005(a).

CARAUTA, A. N., CORREIA, J. C., SEIDL, P. R., SILVA, D. M. Conformational search and dimerization study of average structures of asphaltenes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 755, p. 1–8, 2005(b).

CARDOZO, F. B.; MORENO, E. A.; TRUJILLO, C. A. Structural Characterization of Unfractionated Asphalts by ¹H NMR and ¹³C NMR. *Energy Fuels*, v. 30, p. 2729–2740, 2016.

CARVALHO, I.; PUPO, M.T.; BORGES, A.D.L.; BERNARDES, L.S.C. *Introdução a Modelagem Molecular de Fármacos no Curso Experimental de Química Farmacêutica*. *Química Nova*, v. 26, (3), p. 428-438, 2003.

CARVALHO, M. C. N. *Estudo da Interação Asfalteno-Inibidor de Agregação por Métodos de Dinâmica Molecular e Funcional de Densidade*. 2012. 134p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2012.

CHAUDHURI, G.; GUPTA, S. Specific heat and bimodality in canonical and grand canonical versions of the thermodynamic model. *Physical Review C*, v. 76, 014619, 2007.

CHO, Y.; AHMED, A.; ISLAM, A.; KIM, S. Developments in FT – ICR MS Instrumentation, Ionization Techniques, and Data Interpretation Methods for Petroleomics. *Mass Spectrometry Reviews*, v. 34, p. 248 – 263, 2015.

CHUKWU, U.J.; OSINAME, B.J.; OSU, C.I. Average Molecular Weight Measurements of Some Niger Delta Crude Oils Using Vapour Pressure Osmometry and Gas Chromatography Techniques. *Global Scientific Journals*, v. 6, (9) p. 516, 2018.

CORRÊA, R.J.; SOUZA, R. S.; NICODEM, D.E.; GARDEN, S.J. Study of the asphaltene aggregation structure by time-resolved fluorescence spectroscopy, *Energy & Fuels*, v. 24, p. 1135 – 1138, 2009.

COSTA, J. L. L. F. S.; SIMIONESIE, D.; ZHANG, Z. J.; MULHERAN, P. A. Aggregation of model asphaltenes: a molecular dynamics study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 28, 394002, 2016.

CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (CRC handbook). Edited by R.C. WEST, M.J. ASTLE, W.H. BEYER. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1985.

CUNY, J.; TARRAT, N.; SPIEGELMAN, F.; HUGUENOT, A.; RAPACIOLI, M. Density-functional tight-binding approach for metal clusters, nanoparticles, surfaces and bulk: application to silver and gold. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 30, 303001, 2018.

DAAOU, M.; LARBI, A.; MARTÍNEZ-HAYA, B.; ROGALSKI, M. A Comparative study of the chemical structure of asphaltenes from Algerian petroleum collected at different stages of extraction and processing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 138, p. 50–56, 2016.

DA COSTA, L. M.; STOYANOV, S. R.; GUSAROV, S.; TAN, X.; GRAY, M. R.; STRYKER, J. M.; TYKWINSKI, R.; DE M. CARNEIRO, J. W.; SEIDL, P. R.; KOVALENKO, A. Density functional theory investigation of the contributions of π - π Stacking and hydrogen-bonding interactions to the aggregation of model asphaltene compounds. *Energy Fuels*, v. 26, p. 2727–2735, 2012.

DE LEON, J., HOYOS, B., CANAS-MARÍN, W. Insights of asphaltene aggregation mechanism from molecular dynamics simulation. *Dyna*, v. 82, p. 39–44, 2015.

DICKIE, J. P., YEN, T. F. Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental methods. *Analytical Chemistry*, v. 39, (14), p. 1847-1852, 1967.

DURAND, E.; CLEMANCEY, M.; LANCELIN, J. M.; VERSTRAETE, J.; ESPINAT, D.; QUOINEAUD, A. A. Effect of chemical composition on asphaltenes aggregation. *Energy Fuels*, v. 24, p. 1051–1062, 2010.

DUTTA MAJUMDAR, R.; GERKEN, M.; MIKULA, R.; HAZENDONK, P. Validation of the Yen-Mullins model of Athabasca oil-sands asphaltenes using solution-state ^1H NMR relaxation and 2D HSQC spectroscopy. *Energy Fuels*, v. 27, (11), p. 6528–6537, 2013.

DUTTA MAJUMDAR, R.; MONTINA, T.; MULLINS, O. C.; GERKEN, M.; HAZENDONK, P. Insights into asphaltene aggregate structure using ultrafast MAS solid-state ^1H NMR spectroscopy. *Fuel*, v. 193, p. 359–368, 2017.

FERREIRA, L.C.C. Estudo da Estrutura de Asfaltenos Utilizando Espectroscopia de Emissão de Fluorescência na Região do Uv-Vis. 2017.38p. Projeto de Curso, Universidade Federal do rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2017.

FISCHER, C. F. General Hartree-Fock program. *Computer Physics Communications*, v. 43, (3), p. 355-365, 1987.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, E, *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 2.ed. Pittsburgh, Gaussian, Inc. 1996.

GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; ANIA, C. O.; PARRA, J. B.; DUBBELDAM, D.; VLUGT, T. J. H.; KRISHNA, R.; CALERO, S. Transferable force field for carbon dioxide adsorption in zeolites. *Journal Physical Chemistry. C*, v. 113, p. 8814–8820, 2009.

GUERRA, R. E.; LADAVAC, K.; ANDREWS, A. B.; MULLINS, O. C.; SEN, P. N. Diffusivity of coal and petroleum asphaltene monomers by fluorescence correlation spectroscopy. *Fuel*, v. 86, p. 2016–2020, 2007.

GHOSH, A. K.; CHAUDHURI, P.; KUMAR, B.; PANJA, S. S. Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies. *Fuel*, v. 185, p. 541–554, 2016.

GRAY, M. Oil sands and the role of Asphaltenes at the Interface. Centre for Oil sands Innovation at the University of Alberta. Department of Chemical and Materials Engineering, 2011.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. Asphaltene Molecular Size and Structure. *Journal Physical Chemistry A*, v.103, p. 11237–11245, 1999.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. Molecular sizes of asphaltenes from different origin. *Energy Fuels*, v.14, p. 677-684, 2000.

GROEZIN, H.; MULLINS, O.C.; ESER, S.; MATHEWS, J.; GANG M. Y.; JONES, D. Molecular Size of Asphaltene Solubility Fractions. *Energy Fuels*, v.17, (2), p. 498-503, 2003.

HAJI-AKBARI, N.; MASIRISUK, P.; HOEPFNER, M. P.; FOGLER, H. S. A unified model for aggregation of asphaltenes. *Energy Fuels*, v. 27, (5), p. 2497–2505, 2013.

HEADEN, T. F., BOEK, E. S., SKIPPER, N. T. Evidence for asphaltene nanoaggregation in toluene and heptane from molecular dynamics simulations. *Energy Fuel*, v. 23, (3), p.1220–1229, 2009.

HEADEN. T. F.; BOEK, E. S.; JACKSON, G.; TOTTON, T. S.; MÜLLER, E. A. Simulation of Asphaltene Aggregation through Molecular Dynamics: Insights and Limitations. *Energy Fuels*, v. 31, p. 1108–1125, 2017.

H. SUN. COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds. *Journal Physical Chemistry B*, v. 38, (102), p. 7338-7364, 1998.

HUANG, S. Y.; ZOU, X. Advances and Challenges in Protein-Ligand Docking. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 11, (7), p. 3016-3034, 2010.

HUMBEL, S.; SIEBER, S.; MOROKUMA, K. The IMOMO method: Integration of different levels of molecular orbital approximations for geometry optimization of large systems: Test for n-butane conformation and SN₂ reaction: RCl⁺Cl⁻. *The Journal of Chemical Physics*, v. 105, 1959, 1996.

JIAN, C., TANG, T., BHATTACHARJEE, S. Molecular dynamics investigation on the aggregation of Violanthrone78-based model asphaltenes in toluene. *Energy Fuel*, v. 28, p. 3604–3613, 2014.

JUYAL, P.; MCKENNA, A. M.; FAN, T.; CAO, T.; VEL S UEZ, R. I. R.; FITZSIMMONS, J. E.; YEN, A.; RODGERS, R. P.; WANG, J.; BUCKLEY, J. S.; GRAY, M. R.; ALLENSON, S. J.; CREEK, J. Joint Industrial Case Study for Asphaltene Deposition. *Energy Fuels*, v. 27, 4, p. 1899–1908, 2013.

KADOURA, A.; SALAMA, A. Switching Between the NVT and NPT Ensembles Using the Reweighting and Reconstruction Scheme. *Procedia Computer Science*. v. 51, p. 1259-1268, 2015.

KARAMBEIGI, M. A.; NIKIZAR, M.; KHARRAT, R. Experimental evaluation of asphaltene inhibitors selection for standard and reservoir conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 137, p. 74-86, 2016.

KELLAND, M. A. *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*. 1. ed. CRC Press: s.n., v. 72, Chapter 4. Asphaltene Control, 2009.

KHALAF, M. H.; MANSOORI, G. A. A new insight into asphaltenes aggregation onset at molecular level in crude oil (an MD simulation study). *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.162, p. 244–250, 2018.

KONSTATINOVA, E. *Novas fases de carbono: Abordagem computacional, 2005*. Tese (Doutorado) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

LARICHEV, Y. V.; NARTOVA, AV. MARTYANOV, ON. The Influence of Different Organic Solvents on the Size and Shape of Asphaltene Aggregates Studied Via Small-Angle X-ray Scattering and Scanning Tunneling Microscopy. *Adsorption Science & Technology*, v. 34, p. 244-257, 2016.

LEACH, A.R. *Molecular Modelling Principles and Applications*. Addison Wesley Longman, Essex, Inglaterra, 773p., 1996.

LEE, J. M.; SHIN, S.; AHN, S.; CHUN, J.H. LEE, K. B.; MUN, S.; JEON, S.G.; NA, J.G.; NHO, N. S. Separation of solvent and deasphalted oil for solvent deasphalting process. *Fuel Processing Technology*, v.119, p. 204-210, 2014.

LEYVA, C.; ANCHEYTA, J.; BERRUECO, C.; MILLÁN, M. Chemical Characterization of Asphaltenes from Various Crude Oils. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 734 – 738, 2013.

LIMA, F. C. D. A., ALVIM, R. S.; MIRANDA, C. R. From Single Asphaltenes and Resins to Nanoaggregates: A Computational Study. *Energy Fuels*, v. 31, p. 11743–11754, 2017.

LI, S.; ZHANG, Q.; YAO; SUN, X.; FAN, Q.; CHEN, J. Distillation Yields and Properties from Blending Crude Oils: Maxila and Cabinda Crude Oils, Maxila and Daqing Crude Oils. *Energy Fuels*, v. 21, p. 1145–1150, 2007.

MARIANO, J. B. Impactos Ambientais do Refino do Petróleo. 2001. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético - COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2001.

MAURIN, G.; LLEWELLYN, P.L.; BELL, R.G.; Adsorption mechanism of carbon dioxide in faujasites: grand canonical Monte Carlo simulations and micro calorimetry measurements. *Journal Physical Chemistry B*, v. 109, p.16084–16091, 2005.

MATERIALS STUDIO®. Dassault Systèmes BIOVIA, [Accelrys Materials Studio], [v. 4.3.0.0], San Diego: Dassault Systèmes, 2008.

MCKENNA, A. M.; DONALD, L. J.; FITZSIMMONS, J. E.; JUYAL, P.; SPICER, V. STANDING, K. G.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Heavy Petroleum Composition.3. Asphaltene Aggregation. *Energy Fuels*, v. 27, p. 1246–1256, 2013.

MORGAN, T. J.; ALVAREZ-RODRIGUEZ, P.; GEORGE, A.; HEROD, A. A.; KANDIYOTI, R. Characterization of maya crude oil maltenes and asphaltenes in terms of structural parameters calculated from nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and laser desorption-mass spectroscopy (LD-MS). *Energy Fuels*, v. 24, p. 3977–3989, 2010.

MOURA, M. B. R., GUIMARÃES, M. J. O. C., SEIDL, P. R., QUINTERO, L. C. N.; JUNIOR, L. C. Extração de Resíduo de Vácuo Utilizando Blendas de Solventes Naftênicos e Parafínicos. *Revista Petro & Química*, v. 316, 2009.

MULLINS O.C.; BETANCOURT, S.S.; CRIBBS, M.E.; DUBOST, F.X.; CREEK, J.L.; ANDREWS A.B.; VENKATARAMANAN, L. The colloidal structure of crude oil and the structure of oil reservoirs. *Energy Fuels*, n. 21, (5), p. 2785–94, 2007.

MULLINS, O. C.; SABBAH, H.; POMERANTZ, A. E.; BARRE, L.; ANDREWS, A. B.; RUIZ-MORALES, Y.; MOSTOWFI, F.; MCFARLANE, R.; GOUAL, L.; LEPKOWICZ, R.; COOPER, T.; ORBULESCU, J.; LEBLANC, R.M.; EDWARDS, J.; ZARE, R.N.; EYSSAUTIER, J.; BARRÉ, L. Advances in asphaltene science and the yen – Mullins model. *Energy Fuels*, v. 26, p. 3986–4003, 2012.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 2179–2207, 2010.

MURGICH, J.; RODRÍGUEZ, J.; ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. *Energy Fuels*, v. 10, p. 68–76, 1996.

MURGICH, J.; ABANERO, J.; STRAUSZ, O. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from Athabasca Oil Sand. *Energy Fuels*, v. 13, p. 278-286, 1999.

NAKAMURA, K.; MURATA, S.; AND MASAKATSU, N. CAMD study of coal model molecules. 1. Estimation of physical density of coal model molecules. *Energy Fuels*, v. 7, (3), p. 347-350, 1993.

NAMBA, A. M.; SILVA, V. B. da; SIVA, C. H. T. P. da. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. *Eclética Química*, v.33, 4, p.13-24, 2008.

OLIVEIRA, A. F.; SEIFERT, G.; HEINEC, T.; DUARTE, H. A. Density-Functional Based Tight-Binding: An Approximate DFT Method. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 20, (7), p. 1193-1205, 2009.

OLIVEIRA, A. M. Introdução à modelagem molecular para química, engenharia e biomédicas: Fundamentos e exercícios. Appris ed. 235p. 2018.

OLIVEIRA, E. C. S.; NETO, A. C.; LACERDA, V., JR.; DE CASTRO, E. V. R.; MENEZES, S. M. C. Study of Brazilian asphaltene aggregation by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Fuel*, v. 117, p. 146–151, 2014.

OLIVEIRA, J. S. C. Estudo computacional da interação entre constituintes de petróleo não convencional e de espectros de RMN de ¹³C de modelos de asfaltenos. 2015. 109 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.

PACHECO-SANCHEZ, J. H., ALVAREZ-RAMIREZ, F., MARTÍNEZ-MAGADAN, J. M. Morphology of aggregated asphaltene structural models. *Energy Fuel*, v. 18, p. 1676–1686, 2004(a).

PACHECO-SANCHEZ, J. H., ZARAGOZA, I. P., MARTÍNEZ-MAGADAN, J. M., Asphaltene Aggregation in Vacuum at Different Temperatures by Molecular Dynamics. *Energy Fuels*, v. 17, (5), p. 1346–1355, 2003.

PACHECO-SANCHEZ, J. H., ZARAGOZA, I. P., MARTÍNEZ-MAGADAN, J. M., Preliminary study of the effect of pressure on asphaltene disassociation by molecular dynamics. *Petroleum Science and Technology*, v. 22, p. 927–942, 2004(b).

PAINTER P.; VEYTSMAN, B.; YOUTCHEFF, J. Guide to Asphaltene Solubility. *Energy & Fuels*, v. 29, p. 2951-2961, 2015.

PASQUINI, C.; BUENO, A. F. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. *Fuel*, v. 86, p. 1927–1934, 2007.

PERREIRA, T. M. C.; VANINI, G.; TOSE, L. V.; CARDOSO, F. M. R.; FLEMING, F. P.; ROSA, P. T. V.; THOMPSON, C. J.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. FT – ICR MS Analysis of Asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out. *Fuel*, v. 131, p. 49 – 58, 2014.

PETROBRAS - Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/> Acesso em Novembro de 2018.

PFEIFFER J.; SAAL, R. Asphaltic Bitumen as Colloid System. *Journal of Physical Chemistry*, v. 44, (2), p. 139-149, 1940.

PINKSTON, D. S.; DUAN, P.; GALLARDO, V. A.; HABICHT, S. C.; TAN, X.; QIAN, K.;

GRAY, M.; MULLEN, K.; KENTTÄMAA, H. I. Analysis of asphaltenes and asphaltene model compound by laser-induced acoustic desorption/fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels*, v. 23, p. 5564–5570, 2009.

POMERANTZ, A. E.; WU, Q.; MULLINS, O. C.; ZARE, R. N. Laser-based mass spectrometric assessment of asphaltene molecular weight, molecular architecture, and nanoaggregate number. *Energy Fuels*, v. 29, p. 2833–2842, 2015.

POVEDA-JARAMILLO, J. C., MOLINA-VELASCO, D. R., BOHORQUES TOLEDO, N. A., TORRES, M. H. & ARIZA-LEÓN, E. Chemical characterization of the asphaltenes from Colombian Colorado light crude oil. *CT&F- Ciencia, Tecnología y Futuro*, v. 6, (3), p. 105-122, 2016.

QIAO, P.; HARBOTTLE, D.; TCHOUKOV, P.; MASLIYAH, J.; SJOBLOM, J.; LIU, Q.; XU, Z. Fractionation of asphaltenes in understanding their role in petroleum emulsion stability and fouling. *Energy Fuels*, v. 31, p. 3330–3337, 2017.

QUINTERO, L. C. N. Fracionamento e Análise de Asfaltenos Extraídos de Petróleos Brasileiros. 2009. 186p. Tese (Doutorado em Ciências- Escola de Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

RASHID, Z.; WILFRED, C. D.; GNANASUNDARAME, N.; ARUNAGIRIF, A.; MURUGESANA, T. A comprehensive review on the recent advances on the petroleum asphaltene aggregation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 176, p. 249–268, 2019.

ROGEL, E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 104, p. 85–93, 1995.

ROGEL, E. Simulation of interactions in asphaltene aggregates. *Energy Fuel*, v. 14, p. 566–574, 2000.

ROGEL, E.; MIAO, T.; VIEN, J.; ROYE, M. Comparing Asphaltenes: Deposit versus crude oil. *Fuel*, v. 147, p. 155 – 160, 2015.

ROMÃO, W.; TOSE, L. V.; VAZ, B. G.; SAMA, S. G.; LOBINSKI, R.; GIUSTI, P.; CARRIER, H.; BOUYSSIERE, B. Petroleomics by Direct Analysis in Real Time- Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, v. 27, p. 182 – 185, 2016.

SANT'ANNA, C. M. R. Métodos de Modelagem Molecular para Estudo e Planejamento de Compostos Bioativos: Uma Introdução. *Revista Virtual Química*, v. 1, (1), p. 49-57, 2009.

SANTOS, D.; SOUZA, W.; SANTANA, C.; LOURENÇO, E.; SANTOS, A.; NELE, M. Influence of Asphaltenes in the Properties of Liquid–Liquid Interface between Water and Linear Saturated Hydrocarbons. *ACS Omega*, v. 3, p. 3851–3856, 2018.

SANTOS, S. H.; ALFARRA, A.; VALLVERDU, G.; BÉGUÉ, D.; BOUYSSIERE, B.; BARAILLE, I. Asphaltene aggregation studied by molecular dynamics simulations: role

of the molecular architecture and solvents on the supramolecular or colloidal behavior. *Petroleum Science*, v. 16, p. 669–684, 2019.

SCHULER, B; MEYER, G. P.; MULLINS, O.C.; GROSS, L. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, p. 9870 – 9876, 2015.

SEDGHI, M., GOUAL, L., WELCH, W., KUBELKA, J. Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics. *Journal Physical Chemistry B*, v. 117, p. 5765–5776, 2013.

SEGALIN, J. Parâmetros de Carga para o Campo de Força e Análise Estrutural do Aminoesteróide. 2008. 107p. Dissertação. (Mestrado em Química). Instituto de Química na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008.

SILVA, F. B., SILVA, F. C., GUIMARÃES, M. J. O. C., SEIDL, P. R. Deposição, Remoção e Inibição de Asfaltenos: Estudo de Prospecção Tecnológica. *Rio Oil & Gas Expo and Conference*, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, F. B. Extração caracterização e estabilização de asfaltenos oriundos de petróleos médio, pesado e extrapesado. 2013. 201p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2013.

SOLEYMANZADEH, A.; YOUSEFI, M.; KORD, S.; MOHAMMADZADEH, O. A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, v. 9, (2), p. 1372-1396, 2019.

SOUZA, F. R. de. Estudos por *docking* e dinâmica molecular de potenciais inibidores da di-hidrofolato redutase do agente de guerra biológica *Coxiella burnetii*. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, IME, Rio de Janeiro, 2013.

SOUZA, N. F. J. Desenvolvimento de Inibidores de Deposição Orgânica Aplicados à Garantia de escoamento da Produção de Petróleo em águas Profundas. 2015. 122p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2015.

SPEIGHT, J. G.; ANDERSEN, S. I., Thermodynamic Models for Asphaltene Solubility and Precipitation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 22, p. 53-66, 1999.

SPEIGHT, J. G.; PLANCHER, H. Molecular Models for Petroleum Asphaltenes and Implications for Asphalt Science and Technology. In *Proceedings of the International Symposium on the Chemistry of Bitumens*, v.154, 1991.

SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Chemical Industries CRC Press. 4ª edição, p. 984, 2006.

SPEIGHT, J. G. *The Refinery of the Future*. William Andrew Publishing, 1-37P, 2011.

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; KILPATRICK, P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.267, p. 178-193, 2003(a).

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, v. 220, (1), p. 9-27, 2003(b).

STRAUSZ, O. P.; LOWN, E. M. *The Chemistry of Alberta Oil Sands Bitumens and Heavy Oils*; Alberta Energy Research Institute (AERI): Calgary, Alberta, Canada, 2003.

SZKLO, A. S. *Fundamentos do Refino do Petróleo*. Primeira edição. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005.

TAKANOHASHI, T., IINO, M., NAKAMURA, K. Evaluation of association of solvent soluble molecules of bituminous coal by computer simulation. *Energy Fuel*, v. 8, p. 395–398, 1994.

TAKANOHASHI, T.; LINO, M.; NAKAMURA, K. Simulation of interaction of coal associates with solvents using the molecular dynamics calculation. *Energy Fuels*, v.12, (6), p. 1168-1173, 1998.

TIRJOO, A.; BAYATI, B.; REZAEI, H.; RAHMATI, M. Molecular Dynamics Simulations of Asphaltene Aggregation under Different Conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 177, p. 392–402, 2019.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Segunda edição. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

ULINE M.J.; CORTI D.S. Molecular dynamics in the isothermal-isobaric ensemble: the requirement of a "shell" molecule. III. Discontinuous potentials. *Journal Chemistry Physical*. v.129, (1), 014107, 2008.

UNGERER, P.; RIGBY, D.; LEBLANC, B.; YIANNOURAKOU, M. Sensitivity of the aggregation behaviour of asphaltenes to molecular weight and structure using molecular dynamics. *Journal Molecular Simulation*. v. 40, p. 115–122, 2014.

VELÁSQUEZ, A. M.; DE LEÓN, J.; HOYOS, B. A. Asphaltene Molecular Representation: Impact on Aggregation Evaluation. 3rd World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'17). ICCPE 114, Roma - Itália, 2017.

VERLET, L. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical review*. v. 159, (1), p. 98-103, 1967.

VERLI, H. *Métodos de mecânica molecular*, Grupo de bioinformática estrutural, Centro de biotecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

VERLI, H. et al. *Bioinformática: da Biologia à Flexibilidade Molecular*. 1ªed. São Paulo: Sociedade Brasileira de Bioquímica e Biologia Molecular (SBBq), 2014.

VICENTE, L., SOTO, C., PACHECO-SANCHEZ, H., HERNANDEZ-TRUJILLO, J., MARTINEZ- MAGADAN, J.M. Application of molecular simulation to calculate miscibility of a model asphaltene molecule. *Fluid Phase Equilibria*, v. 239, (1) p. 100–106, 2006.

WANG, Z.; ZHOU, G.; DONG, J.; LI, Z.; DING, L.; WANG, B. Measurement and correlation of the solubility of antipyrine in ten pure and water+ethanol mixed solvents at temperature from (288.15 to 328.15) K. *Journal of Molecular Liquids*, v. 268, p. 256–265, 2018.

WEI, D.; ORLANDI, E. SIMON, S.; SJÖBLÖM, J.; SUURKUUSK, M. Interactions between asphaltenes and alkybenzene-derived inhibitors investigated by isothermal titration calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.120, p. 1835 – 1846, 2015.

YASEEN, S., MANSOORI, G.A. Molecular dynamics studies of interaction between asphaltenes and solvents. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 56, p. 118–124, 2017.

YEN J.P. DICKIE, T.F.Y. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. *Analytical Chemistry*, v. 39, (14), p. 1847-1852, 1967.

ZHOU, X.; ZHAO, S.; SHI, Q. Quantitative Molecular Characterization of Petroleum Asphaltene Derived Ruthenium Ion Catalyzed Oxidation Product by ESI FT-ICRMS. *Energy Fuels*, v. 30, p. 3758–3767, 2016.

ANEXO 1

Marcas e Propriedades

Há marcas comerciais e suas respectivas propriedades citadas no texto do trabalho. Abaixo estão os nomes das marcas que foram utilizadas no trabalho, entretanto, a ausência de algum nome caracteriza apenas uma falha não intencional pela qual nos desculpamos antecipadamente. As seguintes marcas comerciais são propriedades de seus respectivos detentores:

Amorphous Cell® Marca registrada de Accelrys, San Diego, CA.

Discover® Marca registrada de Accelrys, San Diego, CA.

Materials Studio® Marca registrada de Accelrys, San Diego, CA.

Visualizer® Marca registrada de Accelrys, San Diego, CA.

ANEXO 2

As tabelas abaixo representam as energias absolutas encontradas durante o cálculo de dinâmica molecular por ordem do texto presente no capítulo 5 dessa dissertação.

Tabela 10: Energias absolutas dos monômeros BD

Estruturas	E kcal/mol
1	645,87
2	645,87
3	645,87
4	645,87
5	645,87
6	645,87
7	644,59
8	644,59
9	644,47
10	644,59

Tabela 11: Energias absolutas das estruturas dos dímeros da docagem pós otimização

Estrutura (ângulo)	Energia (kcal/mol)
0°	1251,78
45°	1251,38
90°	1252,66
135°	1250,72
180°	1253,20
225°	1251,37
270°	1251,90
315°	1251,90

Tabela 12: Energias absolutas das posições pós otimização dos tetrâmeros

Posição	Energia (kcal/mol)
Face-to-Face	2452,59
Face-to-Tail	2472,65
Tail-to-Tail 1	2468,79
Tail-to-Tail 2	2493,55
Tail-to-Tail 3	2488,19

Tabela 13: Energias absolutas das posições pós dinâmica dos tetrâmeros na posição *face-to-face*

Estruturas	Energia (kcal/mol)
1	2433,63
2	2433,47
3	2432,42
4	2433,47
5	2434,74
6	2432,42
7	2433,63
8	2433,10
9	2433,63
10	2433,63