UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

MICHELLE CRISTINA NOGUEIRA DE CARVALHO

ESTUDO DA INTERAÇÃO ASFALTENO-INIBIDOR DE AGREGAÇÃO POR MÉTODOS DE DINÂMICA MOLECULAR E FUNCIONAL DE DENSIDADE

RIO DE JANEIRO
2012

MICHELLE CRISTINA NOGUEIRA DE CARVALHO

ESTUDO DA INTERAÇÃO ASFALTENO-INIBIDOR DE AGREGAÇÃO POR MÉTODOS DE DINÂMICA MOLECULAR E FUNCIONAL DE DENSIDADE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do titulo de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Orientadores: Peter Seidl, Ph.D.
Alexandre Nelson M. Carauta, D.Sc.

Rio de Janeiro

25 de setembro de 2012

C331e Carvalho, Michelle Cristina Nogueira de.

Estudo da interação asfalteno-inibidor de agregação por métodos de dinâmica molecular e funcional de densidade / Michelle Cristina Nogueira de Carvalho. – 2012.
134f

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadores: Peter Rudolf Seidl e Alexandre Nelson M. Carauta

1. Modelagem Molecular. 2. Asfalteno. 3. Inibidor de agregação. 4. Mecânica Molecular. – Dissetação. I. Seidl, Peter Rudolf. (Orient.). II. Carauta, Nelson Alexandre M. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD: 541.222

MICHELLE CRISTINA NOGUEIRA DE CARVALHO

ESTUDO DA INTERAÇÃO ASFALTENO-INIBIDOR DE AGREGAÇÃO POR MÉTODOS DE DINÂMICA MOLECULAR E FUNCIONAL DE DENSIDADE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do titulo de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Orientada por:

Ph.D. Peter Rudolf Seidl (Presidente da Banca)
Escola de Química/ UFRJ

D.Sc. Alexandre Nelson Martiniano Carauta
Fundação Técnico Educacional Souza Marques/ FTESM

Aprovada por:

D.Sc. Maria José de O. C. Guimarães
Escola de Química/ UFRJ

D.Sc. Maurício Tavares de Macedo Cruz
Instituto de Química/ UERJ

D.Sc. Martha Teixeira de Araújo
Instituto de Química/ UFF

Dedico esta dissertação a todos que estiveram presentes durante minha trajetória acadêmica torcendo para que meus objetivos fossem alcançados. Em especial dedico a Deus, a São Judas Tadeu, aos meus pais, Tereza Cristina e Alvaro, a minha irmã Margareth e a minha avó Luiza.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me concedeu saúde, vontade e disposição para que pudesse completar mais esta etapa de minha vida, possibilitando ainda que conhecesse tantas pessoas especiais que contribuíram para o meu engrandecimento pessoal e profissional.

Aos familiares, meu porto seguro, que sempre me confortaram, entenderam e apoiaram incondicionalmente, tanto antes como durante a realização deste trabalho. Em especial, a minha mãe Tereza Cristina, meu pai Alvaro e a minha avó Luiza, por todo amor e carinho, pelas horas de conversa, amizade, compreensão, confiança e sobretudo pelas orações. Vocês têm lugar de destaque no meu coração e essa conquista também é de vocês!

À amiga e irmã, M. Sc. Margareth Carvalho, que foi fundamental em todo o período de realização deste trabalho, sempre paciente, atenciosa e competente, sobretudo pelas suas lições oportunas e encorajadoras. Te admiro muito!

Ao meu orientador, Ph. D. Peter Seidl, pela oportunidade de crescimento, aprendizado, realização profissional e pessoal, pelos esclarecimentos, compreensão e presteza.

Ao co-orientador e amigo, D. Sc. Alexandre Carauta, pelo incentivo, simpatia e presteza no auxílio às atividades e discussões sobre o andamento e normatização desta Dissertação. Sua experiência e conhecimento foram imprescindíveis para realização deste trabalho. Agradeço pelo apoio, por acreditar em mim, abrir as portas do mundo científico e principalmente por mostrar-me que podemos fazer amizades verdadeiras.

Aos membros da banca, pela disposição em corrigir este texto, com seus comentários úteis e necessários.

A toda estrutura administrativa do programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, em especial Roselee e Júlio, sempre solícitos e dispostos a auxiliar.

E a todos os profissionais e amigos, que de alguma forma contribuíram e torceram para a conclusão deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

"Tantas vezes pensamos ter chegado...

Tantas vezes é preciso ir além."

(Fernando Pessoa)

RESUMO

Cálculos de dinâmica molecular e funcional de densidade foram realizados para o estudo da interação entre os inibidores de agregação *p*-nonilanilina e *p*-nonilfenol (compostos que apresentaram efetividade à aplicação em estudos anteriores) e quatro estruturas médias de asfaltenos representativos de óleos pesados do petróleo brasileiro. Uma análise conformacional criteriosa, utilizando o campo de força COMPASS, por meio de dinâmica molecular, determinou as estruturas mais estáveis para cada sistema inibidor-asfalteno e as energias de estabilização desses sistemas foram calculadas. Diversos funcionais, presentes no programa Gaussian 03, foram testados com o objetivo de verificar a viabilidade de estudar esses sistemas, que envolvem estruturas com muitos átomos e energias de dispersão, ou seja, sistemas fracamente ligados, com os funcionais disponíveis e sem a necessidade de utilização de grandes recursos computacionais.

O campo de força COMPASS, utilizado na mecânica e dinâmica molecular, foi capaz de descrever com precisão a interação asfalteno-inibidor e prever com eficiência o seu processo associativo, apresentando resultados confiáveis validados por resultados experimentais relatados na literatura. O método quântico de DFT com os funcionais B3LYP, MPW91, PW91 e BP86, que possuem aproximação por gradiente generalizado (GGA), não se mostraram adequados para descrever interações que envolvam forças de dispersão. Já, o funcional SVWN, que possui a aproximação por densidade de spin-local, apresentou resultados concordantes com os calculados pelo campo de força COMPASS, descrevendo satisfatoriamente a interação inibidor-asfalteno. E de uma forma geral, a conformação com menor energia de estabilização aponta o inibidor *p*-nonilfenol como o que realiza interação mais forte e as distâncias entre asfalteno e inibidor encontram-se entre os valores ditados na literatura, que normalmente estão entre 3 e 4 Å

ABSTRACT

Molecular Dynamics and Density Functional Theory calculations were applied to the study of aggregation with *p*-nonylaniline and *p*-nonylphenol (compounds that had shown effective application in previous studies) and four average asphaltene structures that are representative of Brazilian heavy oils. A rigorous conformational analysis using the COMPASS force field by molecular dynamics indicated the most stable structures for each inhibitor-asphaltene system and the stabilization energies of these systems were calculated. Several functionals, present in the Gaussian 03 program, were tested in order to verify the feasibility of studying these systems that involve structures with many atoms and dispersion energies, or weakly bound systems, with the available functionals and without recourse to large computational resources.

The COMPASS force field, used in molecular mechanics and dynamics, was capable of precisely describing the asphaltene-inhibitor interaction and predicting the efficiency of its association process, giving reliable results validated by experimental data reported in the literature. The quantum DFT method with B3LYP, MPW91, PW91 and BP86 functionals which have a generalized gradient (GGA) approximation were shown not to describe interactions that involve dispersion forces adequately. On the other hand, the SVWN functional which has a local spin density approximation, led to results that are in agreement with those calculated by the COMPASS force field, giving a satisfactory description of the asphaltene-inhibitor interaction. In general, the lower stabilization energy conformation indicates that the *p*-nonylphenol inhibitor has the stronger interaction and the distances between the inhibitor and the asphaltene fall in the range given in the literature, normally between 3 and 4 Å.

SUMÁRIO

1 MOTIVAÇÃO 20
1.1 Apresentação 20
1.2 Objetivos 23
1.2.1 Objetivo Geral 23
1.2.2 Objetivos Específicos 23
2 INTRODUÇÃO 24
2.1 Petróleo e seus constituintes 24
2.2 Asfaltenos – Definição e Propriedades 28
2.3 Interações Moleculares, Agregação e Precipitação de asfaltenos 31
2.3.1 Interações Moleculares 31
2.3.2 Agregação de Asfaltenos 32
2.3.3 Precipitação de Asfaltenos 36
2.4 Inibidores de precipitação de asfaltenos 38
3 MODELAGEM MOLECULAR 42
3.1 Conceito 43
3.2 Métodos Clássicos 46
3.2.1 Mecânica Molecular 46
3.2.2 Energia de campo de força 48
3.2.3 Dinâmica Molecular 58
3.3 Métodos Quânticos 60
3.3.1 Métodos AB INITIO 62
3.3.2 Métodos Semi-Empíricos 64
3.3.3 Funcional de Densidade 65
3.4 Técnicas de Otimização 68
3.4.1 Minimização de Energia 68
3.5 Programas de Modelagem Molecular 70
3.5.1 Material Studio 71

3.5.2 Gaussian 03W 72

3.5.3 GaussView 3.0 73

4 METODOLOGIA 74

4.1 Modelagem das estruturas 74

4.2 Energia de estabilização 76

4.2.1 Método clássico 76

4.2.2 DFT 88

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 89

5.1 Modelagem das estruturas 89

5.1.1 Escolha das estruturas 89

5.1.2 Representações das estruturas básicas 90

5.2 Energias de estabilização 93

5.2.1 Método clássico 93

5.2.2 Métodos Quânticos 119

6 CONCLUSÕES 124

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 126

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 127

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Constituição do Petróleo (FARAH, 2006) 26

Figura 2.2 - Comportamento coloidal dos asfaltenos (Pfeiffer and Saal, 1940) 32

Figura 2.3 - Esquema de estrutura de um asfalteno (Yen, 1961) (Adaptado de Dickie & Yen, 1961; Oliveira, 2010). 33

Figura 2.4 - Esquema de modelo de agregação de asfaltenos (Lino & Takanohashi, 1998) 34

Figura 2.5 - Esquema de modelo “Pedant core building block model” (Wiehe, 2008) 35

Figura 2.6 - Esquema de solvatação resinas-asfaltenos (Spiecker et al, 2003,b) 39

Figura 2.7 - Estrutura química esquemática dos compostos anfifílicos derivados do alquil-benzeno (Adaptado de Chang&Fogler, 1994) 40

Figura 3.1 - Modelos de representação da estrutura do propano desenvolvida de 1959-1965. (Santos, 2001) 44

Figura 3.2 - Representação dos termos do campo de força (Foresman & Frisch,1996) 48

Figura 3.3 - Ilustração correspondente ao estiramento de ligação química (Konstatinova, 2005) 49

Figura 3.4 - Gráfico correspondente a variação da energia de estiramento em função do comprimento de ligação química (Verli, 2009) 49

Figura 3.5 - Ilustração correspondente a variação de ângulo entre ligações (Konstatinova, 2005) 50

Figura 3.6 - Gráfico correspondente a variação da energia em função da abertura e fechamento de ângulo existente entre ligações (Verli, 2009) 51

Figura 3.7 - Ilustração correspondente a variação de ângulo em uma ligação quando existe um movimento de torsão (Konstatinova, 2005) 52

Figura 3.8 - Ilustração correspondente a interação entre cargas induzidas (Verli, 2009) 53

Figura 3.9 - Ilustração correspondente a interação entre cargas (Verli, 2009) 54

Figura 3.10 - Gráfico correspondente a variação da energia de van der Waals em função do comprimento de ligação (Verli, 2009) 54

Figura 3.11 - Ilustração correspondente a interação cruzada ângulo-ângulo (Konstatinova, 2005) 56

Figura 3.12 - Ilustração correspondente a interação cruzada de estiramento (Konstatinova, 2005) 56

Figura 3.13 - Ilustração correspondente a interação cruzada ligação-ângulo (Konstatinova, 2005) 57

Figura 3.14 - Ilustração correspondente a energia de superfície multi-dimensional (Foresman & Frisch,1996).....68

Figura 4.1- Asfalteno AA (Caruta, 2005b) 74

Figura 4.2 - Asfalteno AC (Carauta, 2005b) 75

Figura 4.3 - Asfalteno BB (Carauta,2005b) 75

Figura 4.4 - Asfalteno BD (Carauta,2005b) 75

Figura 4.5 - Diagrama de definição da estrutura mais estável de cada tipo de inibidor 78

Figura 4.6 - Diagrama de definição da estrutura mais estável de cada tipo de asfalteno.....78

Figura 4.7 - Inibidor em relação ao asfalteno – Posição FF - Rotação 0°.....80

Figura 4.8 - Inibidor em relação ao asfalteno - Posição FT.....80

Figura 4.9 - Inibidor em relação ao asfalteno - Posição TT 1.....81

Figura 4.10 - Inibidor em relação ao asfalteno - Posição TT 2.....81

Figura 4.11 - Inibidor em relação ao asfalteno - Posição TT 3.....81

Figura 4.12 – Diagrama de definição da estrutura mais estável do sistema asfalteno-*p*-nonilanilina (tempo de dinâmica = 500ps).....84

Figura 4.13 -Diagrama de definição da estrutura mais estável do sistema asfalteno-*p*-nonilfenol (tempo de dinâmica = 500ps).....84

Figura 4.14 - Diagrama de definição da estrutura mais estável do sistema asfalteno-*p*-nonilanilina (tempo de dinâmica = 1000ps).....87

Figura 4.15 - Diagrama de definição da estrutura mais estável do sistema asfalteno-*p*-nonilfenol (tempo de dinâmica = 1000ps) 87

Figura 5.1 - Asfalteno AA 90

Figura 5.2 - Asfalteno AC 91

Figura 5.3 - Asfalteno BB 91

Figura 5.4 - Asfalteno BD 92

Figura 5.5 - Inibidor *p*-nonilfenol.....92

Figura 5.6 - Inibidor *p*-nonilanilina 92

Figura 5.7 - Energias absolutas dos asfaltenos BB e BD em kcal/mol.....95

Figura 5.8 - Ilustração dos arranjos mais estáveis do sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina para orientações de 0°, 45°, 90° e 135° na posição FF, com suas respectivas energias absolutas. 97

Figura 5.9 - Ilustração dos arranjos mais estáveis do sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina para orientações de 180°,225°,270° e 315° na posição FF, com suas respectivas energias absolutas. 98

Figura 5.10 - Ilustração dos arranjos mais estáveis do sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina para orientações FT, TT 1, TT 2 e TT 3, com suas respectivas energias absolutas. 99

Figura 5.11- Arranjo do sistema BB-*p*-nonilanilina (posição FT) antes e depois da otimização de geometria 101

Figura 5.12 - Arranjo do sistema BB-*p*-nonilanilina (posição TT1) antes e depois da otimização de geometria 101

Figura 5.13 - Arranjo do sistema BB-*p*-nonilanilina (posição TT2) antes e depois da otimização de geometria 102

Figura 5.14 - Arranjo do sistema BB-*p*-nonilanilina (posição TT3) antes e depois da otimização de geometria 102

Figura 5.15 - Ilustração dos arranjos mais estáveis do sistema inibidor-asfalteno (asfaltenos AA e AC), com suas respectivas energias absolutas.....109

Figura 5.16 - Ilustração dos arranjos mais estáveis do sistema inibidor-asfalteno (asfaltenos BB e BD), com suas respectivas energias absolutas.....110

Figura 5.17 - Valores de energia de estabilização (ΔE, Kcal/mol) do sistema inibidor-asfalteno.....111

Figura 5.18 - Distâncias medidas entre os heteroátomos (O, N) dos inibidores e os hidrogênios mais próximos dos asfaltenos no sistema asfalteno AA-inibidores.....113

Figura 5.19 - Distâncias medidas entre os heteroátomos (O, N) dos inibidores e os hidrogênios mais próximos dos asfaltenos no sistema asfalteno AC-inibidores 113

Figura 5.20 - Distâncias medidas entre os heteroátomos (O, N) dos inibidores e os hidrogênios mais próximos dos asfaltenos no sistema asfalteno BB-inibidores.....113

Figura 5.21 - Distâncias medidas entre os heteroátomos (O, N) dos inibidores e os hidrogênios mais próximos dos asfaltenos no sistema asfalteno BD-inibidores 114

Figura 5.22 - Distâncias médias asfaltenoAA-inibidor 115

Figura 5.23- Distâncias médias asfaltenoAC-inibidor 116

Figura 5.24 - Distâncias médias asfaltenoBB-inibidor 117

Figura 5.25 - Distâncias médias asfaltenoBD-inibidor 118

Figura 5.26 - Valores de energia de estabilização (ΔE, Kcal/mol) do sistema inibidor-asfalteno pelo método B3LYP/6-311G(d).....122

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Variação de massa molecular dos asfaltenos x Técnicas utilizadas para sua determinação (Badre et al., 2006) 30

Tabela 5.1 - Energias relativas em Kcal/mol das estruturas mais estáveis de inibidores (Sofware Material Studio).....93

Tabela 5.2 - Energias relativas em Kcal/mol das estruturas mais estáveis dos asfaltenos estudados 94

Tabela 5.3 - Energia absoluta (Kcal/mol) do sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina.....96

Tabela 5.4- Energia absoluta do sistema asfalteno BB-*p*-nonilfenol (Kcal/mol) 100

Tabela 5.5 - Energia absoluta do sistema asfalteno AA-*p*-nonilanilina (Kcal/mol)...103

Tabela 5.6 - Energia absoluta do sistema asfalteno AA-*p*-nonilfenol (Kcal/mol) 103

Tabela 5.7 - Energia absoluta do sistema asfalteno AC-*p*-nonilanilina (Kcal/mol) ..103

Tabela 5.8 - Energia absoluta do sistema asfalteno AC-*p*-nonilfenol (Kcal/mol).....103

Tabela 5.9 - Energia do sistema asfalteno BD-*p*-nonilanilina (Kcal/mol).....104

Tabela 5.10 - Energia do sistema asfalteno BD-*p*-nonilfenol (Kcal/mol) 104

Tabela 5.11 - Energia do sistema asfalteno AA-inibidor (Kcal/mol) - tdin = 1000ps 105

Tabela 5.12 - Energia do sistema asfalteno AC-inibidor (Kcal/mol) - tdin = 1000ps 106

Tabela 5.13 - Energia do sistema asfalteno BB-inibidor (Kcal/mol) - tdin = 1000ps 107

Tabela 5.14 - Energia do sistema asfalteno BD-inibidor (Kcal/mol) - tdin = 1000ps 108

Tabela 5.15 - Energias de estabilização em Kcal/mol para as estruturas mais estáveis de inibidor e asfaltenos 111

Tabela 5.16- Energias obtidas pelo cálculo de ponto único 121

Tabela 5.17 - Energias de estabilização em Kcal/mol para as estruturas mais estáveis de inibidor e asfaltenos pelo método B3LYP/6-311G(d) 121

Tabela 5.18 - Energias de estabilização em kcal/mol para as estruturas mais estáveis de inibidor e asfalteno pelos funcionais MPW91, PW91, BP86 e SVWN..122

Tabela 5.19 - Energia de estabilização em kcal/mol para as estruturas mais estáveis de inibidor *p*-nonilfenol e asfalteno BB pelo funcional SVWN 123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM1 - Austin Model 1

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

API – American Petroleum Institute

CF – Campo de força

DFT - Density functional theory

DM – Dinâmica Molecular

HF- Hartree-Fock

MM – Mecânica Molecular

MOPAC - Molecular Orbital PACkage

NDO - Neglect of Differential Overlap

OPLS - Optimized Potentials for Liquid Simulations

PDB - Brookhaven Protein Data Bank

PM3 - Parametric Method 3

PM6 - Parametric Method 6

PNA – Aromáticos polinucleados

QM – Mecânica Quântica

RM1 - Recife Model 1

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SHRP – Strategic Highway Research Program

LISTA DE SÍMBOLOS

$\vec{a}$ - vetor aceleração do átomo

a - parâmetro adicional relacionado à frequência vibracional

A_{IJ}, B_{IJ} - parâmetros determinados a partir de constantes atômicas dependentes dos átomos envolvidos e são definidos em função da distância r

b, b' - comprimento de ligação

b_0, b_0' - comprimento ideal de ligação

c - velocidade da luz

D_b - energia de dissociação da ligação

E - energia total desejada do sistema (eletrosfera e núcleo)

E_{FF} - Energia de campo de força

E_{str} - Energia de estiramento de uma ligação entre dois átomos

E_{bend} - Energia de angulação

E_{tors} - Energia de torsão pra rotação em torno de um eixo

E_{vdw} , E_{el} - Energia de interação de átomos não-ligados

E_{cross} - Energia que descreve as interações cruzadas

$E_{TF}[\rho]$ - energia dos sistema

$F_{\theta\theta\phi}$ - constante de força da interação cruzada ângulo-ângulo

$F_{bb'}$ - constante de força da interação cruzada de estiramento

$F_{b\theta}$ - constante de força da interação cruzada ligação-ângulo

$\vec{F}$ - vetor força sobre a partícula na direção da coordenada num instante de tempo

h - constante de Planck

$\hat{H}$ - operador Hamiltoniano

H_θ - entalpia devido a deformação do ângulo

H_Φ - entalpia devido à torsão em torno de uma ligação

k - constante eletrostática

m - massa do átomo

n - número de máximos (ou mínimos) de energia em uma torsão completa

p - momento linear

q_i, q_j - cargas parciais dos respectivos átomos

$\vec{r}$- vetor distância percorrida pela partícula

r - raio da órbita do elétron

r_{ij} - comprimento de ligação

s - parâmetro que varia de acordo com a conformação

t - tempo

$T_{TF}(\rho)$ - energia cinética

$\vec{v}$ - vetor velocidade da partícula

V - potencial

Z - parâmetro que controla a extensão radial da função

$V_{núcleo-elétron}[\rho]$ - energia potencial do núcleo

$V_{elétron-elétron}[\rho]$ - energia potencial de repulsão elétron-elétron

θ, θ' - ângulo formado entre as ligações

θ_0 , θ'_0 - ângulo ideal formado entre as ligações

ϕ - ângulo torsional

Ψ - função de onda que caracteriza o movimento da partícula

$Y_{lm}(\Omega)$ - função harmônica dada em coordenadas esféricas

ρ(r) - densidade eletrônica do átomo de raio r

CAPÍTULO 1

1 MOTIVAÇÃO

1.1 Apresentação

O perfil das reservas brasileiras tem mudado após a exploração do pré-sal, devido a descobertas de jazidas contendo óleo mais leve. Uma análise acerca do total de reservas brasileiras mostra que o petróleo pesado, que nos últimos anos sustentou o consumo brasileiro, equivale hoje cerca de 47% das reservas da Petrobras (ANP, 2011) – que por sua vez possui quase a totalidade dos recursos provados nacionais.

Sob a óptica de produção, a Bacia de Campos, tradicional produtora e região de maior incidência de óleos pesados, continua sendo a maior produtora de petróleo do país, com pelo menos 75% da produção nacional (ANP, 2011).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), óleos crus com grau API[1] entre 10 e 22 são classificados "pesados" devido à grande proporção de hidrocarbonetos de alta massa molecular, tipicamente contendo mais de 60 átomos de carbono por molécula.

---

[1] Grau API do American Petroleum Institute (ºAPI) é a forma de expressar a densidade relativa de um óleo ou derivado. Sua fórmula é dada por: ºAPI = (141,5 ÷ densidade da amostra à temperatura de 60℉) - 131,5; em que a densidade é medida relativa mente à densidade da água.

As frações pesadas, constituídas principalmente por parafinas, asfaltenos e resinas, são conhecidas por causar problemas de deposição durante operações de produção, transporte e armazenamento.

Com isso, torna-se necessário estudar o equilíbrio desses sistemas e entender melhor o comportamento químico e físico dos constituintes das frações pesadas. Segundo alguns autores (Whiehe, 2008; Speight, 1999; Leon, 2001; Murgich, 1996), alterações das condições de equilíbrio são geralmente dadas em função de variações de temperatura, pressão e composição química, que ocorrem nos estágios de operação de movimentação do óleo.

Os asfaltenos, mesmo em baixas concentrações apresentam tendência a agregar e precipitar, sendo assim considerados importantes agentes formadores de depósitos.

Os problemas relacionados a asfaltenos não são apenas ocasionados devido a sua deposição - precipitação acompanhada de formação de partículas maiores seguida de sedimentação. A floculação - formação de partículas finas e estáveis na suspensão – apesar de não interferir nas etapas iniciais de produção, também causa danos porém, nas etapas posteriores: operações de refino, transporte e estocagem.

A compreensão do fenômeno de deposição de asfaltenos é fundamental para evitá-lo e minimizar as perdas a ele relacionado, proporcionando numa economia de custos de produção e processamento do petróleo.

Existem vários estudos, no campo teórico - através de modelos termodinâmicos - e experimental, sobre estruturas e propriedades dos asfaltenos. Porém, ainda não há um entendimento completo devido a complexidade estrutural das frações pesadas e diversidade das frações existentes (Moreira, 1997).

No campo teórico, avanços tecnológicos permitem maior aproximação dos resultados obtidos aos experimentais. Contudo, para a caracterização do comportamento do asfalteno, é de grande importância a utilização de modelos representativos desses componentes para melhor interpretar suas propriedades. Os modelos utilizados neste estudo foram obtidos em trabalho publicado na literatura (Carauta et. al, 2005b) envolvendo o tema em questão.

Neste trabalho, emprega-se métodos de modelagem molecular para melhor conhecer o comportamento associativo dos asfaltenos oriundos do petróleo brasileiro. Pretende-se verificar os resultados no campo teórico do efeito da adição de substâncias experimentalmente testadas como inibidores de precipitação de

asfaltenos. Como os aditivos com esta finalidade são desenvolvidos industrialmente na ausência de critérios científicos, como por exemplo, através de métodos de tentativa e erro, verifica-se que a sua aplicabilidade se restringe a determinados tipos de óleo. Contudo, em trabalho experimental publicado (Moreira, 1997) para o mesmo óleo em questão, as substâncias em estudo mostram-se eficazes.

A possível validação da efetividade dos aditivos em análise pelo cálculo computacional, além da proposição e indicação de métodos que possam predizer o comportamento dos inibidores frente a um sistema é de grande importância prática na indústria petrolífera, de forma a minimizar as perdas relacionadas a este potencial problema, que é o de deposição destas substâncias.

Para a execução deste trabalho, utilizaram-se modelos representativos de asfaltenos extraídos de resíduo de vácuo de importantes campos brasileiros terrestres em produção.

O texto desta dissertação foi dividido em 8 capítulos, assim:

O capítulo 1 apresenta o tema, mostrando os fatores essenciais que levaram ao desenvolvimento deste trabalho. Ele enfatiza a necessidade de estudar o comportamento dos asfaltenos, que é principalmente devido a: potencial produtivo de petróleo pesado no Brasil e no mundo, e problemas relacionados a sua deposição nas etapas de produção, transporte e armazenamento. Além disso, destaca os objetivos deste trabalho.

O capítulo 2 cita os fundamentos teóricos necessários para a realização deste trabalho, abordando principalmente conceitos das frações constituintes de petróleo, dando ênfase às frações pesadas, em especial os asfaltenos, apresentando sua definição e propriedades. O capítulo conceitua as interações moleculares, ferramenta fundamental para compreender o comportamento de agregação e precipitação dos asfaltenos. Além disso, descreve o mecanismo de ação dos inibidores no rompimento de ligação dos agregados asfaltênicos.

O capítulo 3 detalha os métodos computacionais no campo de modelagem molecular relacionados aos estudos de asfaltenos, estrutura e interações.

O capítulo 4 descreve a metodologia empregada ao longo do estudo.

O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos no decorrer do trabalho. Além disso, apresenta a discussão dos fenômenos observados, realizando uma análise dos resultados teóricos obtidos nos cálculos computacionais.

O capítulo 6 aponta as conclusões resultantes das análises dos resultados obtidos no estudo realizado.

No capítulo 7 consta o conteúdo bibliográfico.

O capítulo 8 apresenta as sugestões para trabalhos futuros.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é utilizar técnicas ou métodos de modelagem molecular para compreender o processo de interação inibidor-asfalteno, verificando a tendência de associação, além de comparar o processo de interação de diferentes sistemas asfalteno-inibidor e avaliar a concordância dos métodos de cálculo com os resultados experimentais.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

i. Analisar as energias de estabilização das estruturas;
ii. Estudar as possíveis orientações do inibidor em relação ao asfalteno;
iii. Estudar o efeito da adição de inibidores no processo de agregação de asfaltenos;
iv. Comparar os resultados obtidos entre os métodos de mecânica molecular, dinâmica molecular e funcional de densidade para o sistema inibidor-asfalteno;
v. Avaliar os métodos de cálculo com melhor concordância com os resultados experimentais.

CAPÍTULO 2

2 INTRODUÇÃO

2.1 Petróleo e seus constituintes

O petróleo é uma mistura complexa de inúmeras substâncias químicas, principalmente compostos orgânicos com uma vasta gama de propriedades, que se agrupam em diversas frações de acordo com o processo de separação.

A American Society for Testing and Materials, ASTM (2002), define o petróleo como: “Uma mistura de ocorrência natural, consistindo perdominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados, o qual é, ou pode ser, removida da terra no estado líquido.”

Trata-se de uma mistura inflamável, de coloração variável entre amarela e preta, encontrada nas rochas de bacias sedimentares e originada de decomposição da matéria orgânica depositada no fundo de mares e lagos. Através de transformações químicas dessa matéria orgânica, causadas pela ação de temperatura, pressão, pouca oxigenação e bactérias, ao longo dos anos, forma-se o óleo.

Tais transformações prosseguem em maior ou menor grau até o momento da descoberta da jazida e extração do petróleo nela contido. Dessa forma, é dada a impossibilidade de obtenção de amostras de petróleo com a mesma composição química, até mesmo em um mesmo campo produtor.

No entanto, as frações constituintes do petróleo são similares independente do tipo de óleo. A variação se dá na proporção e no comportamento dos componentes, que refletirá em petróleos com diferentes propriedades físicas, de acordo com o tipo de hidrocarbonetos predominante – parafínicos, naftênicos ou aromáticos.

Em suma, a constituição do petróleo dependerá basicamente da geoquímica do campo produtor – natureza do solo, das condições de formação e da matéria-prima constituinte.

Segundo Speight (2001), em termos relativos, as proporções dos elementos que constituem o petróleo variam dentro de um intervalo relativamente pequeno, nos quais os conteúdos de carbono e hidrogênio variam entre 83-87% e 11-14%, em massa, respectivamente. Adicionalmente a estes elementos, fazem parte da constituição elementar: pequenas concentrações de nitrogênio, enxofre e metais - ferro, níquel e vanádio.

A elevada proporção de carbono e hidrogênio em relação aos outros constituintes existentes no petróleo mostra que os hidrocarbonetos são o seu constituinte principal, compondo, em média, mais de 90%, em massa. Os outros elementos presentes aparecem sob a forma de compostos orgânicos, os quais, em alguns casos, formam complexos organo-metálicos. Metais podem ocorrer tanto sob a forma de complexos ou sais de ácidos orgânicos. Já o enxofre, por exemplo, pode estar presente também sob a forma inorgânica, como: ácido sulfúrico, ácido sulfídrico e enxofre elementar.

Os constituintes do petróleo podem ser divididos em duas grandes classes, conforme figura 2.1. São elas: hidrocarbonetos propriamente ditos e não hidrocarbonetos. Dentre os não-hidrocarbonetos, fazem parte os compostos: orgânicos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e organo-metálicos.

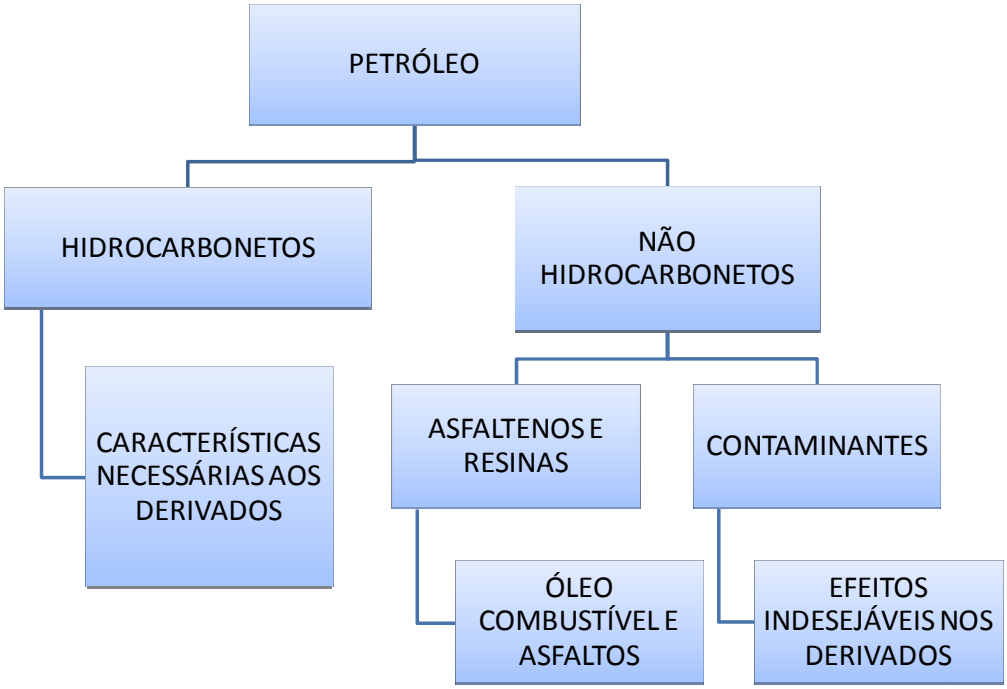


Figura 2.1 – Constituição do Petróleo (FARAH, 2006)

Os hidrocarbonetos se dividem em três classes – parafínicos, naftênicos e aromáticos. Os hidrocarbonetos parafínicos, alcanos, são assim conhecidos na indústria de petróleo por serem os principais constituintes do produto comercial denominado parafina. Sua fórmula é representada por C_NH_{2N+2}. São hidrocarbonetos saturados de cadeia normal ou ramificada e estão presentes desde compostos com um átomo de carbono (metano) até compostos com 40 ou mais átomos de carbono.

Os naftênicos, cicloalcanos, são dessa forma conhecidos na indústria petrolífera devido a sua presença no petróleo ocorrer a partir da fração denominada nafta. São hidrocarbonetos saturados de fórmula C_NH_{2N}, contendo uma ou mais cadeias cíclicas. Seu teor no petróleo pode variar entre 20 a 40%, em volume.

A classe aromática compreende compostos que contém de um a cinco anéis benzênicos e cadeias curtas. Seu teor varia bastante dependendo da fração. Em cortes de nafta e querosene, sua concentração máxima atinge em torno de 20%, enquanto em frações mais pesadas, essa concentração aumenta.

A ocorrência dessas classes de hidrocarbonetos varia de acordo com os pontos de ebulição das frações. Sendo os de menor ponto de ebulição, parafínicos de baixa massa molar, tendem a se concentrar em frações mais leves. A medida

que aumenta o ponto de ebulição, aumenta a tendência da presença de naftênicos, evoluindo nas frações médias e pesadas para aromáticos.

Segundo Speight (1999), saturados e aromáticos representam os constituintes predominantes da maior parte dos petróleos brutos e sua concentração varia de 50 a 90%, em massa.

Além dos hidrocarbonetos, que conferem as características desejadas aos derivados, o petróleo contém os chamados não-hidrocarbonetos. Dentro desta classe têm-se resinas e asfaltenos, e os contaminantes. Resinas e asfaltenos não são considerados contaminantes, apesar de conterem heteroátomos – enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, pois são os principais constituintes do asfalto e óleos combustíveis pesados, que são frações comercializáveis. Os contaminantes, que podem ser orgânicos ou inorgânicos, no entanto, são assim classificados por conferir efeitos indesejáveis aos derivados.

Os contaminantes orgânicos são constituídos por hidrocarbonetos que possuem elementos substituintes do hidrogênio em sua cadeia – como enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais ou mais de um destes elementos. Existe uma gama de estruturas de contaminantes orgânicos, que envolvem desde estruturas bastante simples – como sulfetos – até estruturas bastante complexas – do tipo policíclica de base aromática ou nafteno-aromática. Os contaminantes inorgânicos resumem-se em impurezas sólidas – argila, areia e sedimentos – e fluidas – sais dissolvidos e água.

As resinas são estruturas complexas, policíclica aromática ou nafteno-aromática, contendo heteroátomos – principalmente enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais – que lhes conferem caráter polar. Sua composição média elementar, segundo Tissot e Welte (1984), é de 84% C, 9.2%H e o restante constituído por heteroátomos.

Speight (1999) cita que, de acordo com a definição de solubilidade, as resinas constituem a fração do óleo solúvel em hidrocarbonetos leves como pentano e heptano, mas insolúvel em propano líquido.

As resinas são definidas como os componentes dos óleos com maior poder de absorção e que atuam como agentes dispersantes e estabilizantes dos asfaltenos.

Segundo Pfeiffer & Saal (1940), as resinas funcionam como um solvente de forma a evitar a precipitação dos asfaltenos, uma vez que as forças de repulsão

eletrostática seriam maiores do que as forças de atração de van de Waals. De acordo com o modelo micelar por eles proposto, as resinas circundam um núcleo de moléculas de asfalteno e, quando são retiradas da micela, provocam a nucleação e precipitação dos asfaltenos.

As resinas possuem a característica de não serem estáveis, se decompondo sob a ação do ar e da luz solar. Conforme composição média apresentada por Tissot (1984), elas apresentam núcleo aromático de menor tamanho e número. Isto reduz a possibilidade de ligações intermoleculares e consequentemente, diminui o grau de agregação molecular, o que impacta em menor massa molecular (<500 g/mol).

2.2 Asfaltenos – Definição e Propriedades

Segundo vários autores (Yasar et al., 2007; Trejo et al., 2007; Deo et al., 2004; Mullins at al.,2003; Kilpatrick et al., 2003; Léon et al., 2000; Bauget et al., 2001, Yarranton et al, 2000; Rogel,2000; Normura et al, 1999; Speight, 1999), a definição mais aceita para asfaltenos os relaciona como uma classe de solubilidade. Isto significa que as frações do petróleo podem ser classificadas de acordo com as propriedades de solubilidade da mistura. Sendo assim, os asfaltenos são definidos como a fração do petróleo insolúvel em alcanos leves – tais como pentano, heptano – e solúvel em solventes aromáticos – a exemplo do tolueno e benzeno.

Por serem uma classe de solubilidade, os asfaltenos não apresentam uma estrutura química única e definida que os representa (Speight et al.,1996). Da mesma forma, também não apresentam uma massa molar definida. Sua constituição é assinalada pela presença de espécies de características muito diferentes.

Estudos relacionados a asfaltenos (Calemma et al., 1995; Yarranton et al.,2000) têm se tornado crescente ao longo dos últimos anos em virtude da capacidade produtiva dos campos de petróleo pesado. Esses estudos têm evoluído também no âmbito computacional, através da modelagem molecular.

É de suma importância, nos estudos computacionais, o conhecimento da estrutura química dos asfaltenos, uma vez que a estrutura química reflete na qualidade da estimativa das propriedades químicas desses componentes, quando calculadas por métodos de modelagem molecular. A estrutura proposta deve

apresentar consistência entre o comportamento esperado ao encontrado em procedimentos experimentais.

As propriedades químicas obtidas pelos métodos computacionais irão predizer as condições ótimas de trabalho, ou seja, os parâmetros que deverão ser utilizados nas etapas relacionadas ao aumento de produtividade das atividades extrativas nos poços de petróleo, bem como nas etapas de refino, processamento e transporte. Além disso, irão explicar a forma com que as moléculas se encontram estabilizadas e dispersas no óleo, de modo a antever e evitar problemas operacionais relacionados a precipitação e associação dos asfaltenos em função da variação de temperatura, pressão ou composição do petróleo.

A dificuldade de previsão da estrutura dos asfaltenos inicia-se pelo conhecimento da composição dessa fração. Segundo Juyal et al (2005), ela é função de uma série de parâmetros: origem do petróleo, agente floculante, tempo de precipitação, temperatura, técnica empregada e razão amostra de óleo/agente floculante.

Segundo Calemma et al (1995), os asfaltenos são estruturas complexas constituídas predominantemente de anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais, apresentando em menor proporção grupos funcionais ácidos e básicos que contém heteroátomos – nitrogênio, oxigênio e enxofre. Contém ainda a presença de alguns metais, como níquel e vanádio.

Segundo Tissot e Welte (1984), a composição média elementar da fração asfaltênica é de 85% C, 8.1%H e o restante é constituído por heteroátomos.

Dentre as técnicas analíticas empregadas para a elucidação da estrutura molecular dos asfaltenos, estão: Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e análise elementar.

A técnica de RMN permite identificar os grupos funcionais ou a proporção atômica para cada funcionalidade. Em particular, RMN de ^{13}C fornece informações relevantes sobre as características dos anéis aromáticos e cadeias alifáticas presentes em sistemas complexos, como é o caso dos asfaltenos (Speight,1999). O uso de técnicas combinadas de RMN de ^{1}H e ^{13}C permite a determinação, em termos do tipo de estrutura proposta, dos parâmetros: massa e distribuição molecular, solubilidade, absorção, aprisionamento molecular, interações com solvente e degradação molecular (Acevedo, 2007).

A técnica de análise elementar permite quantificar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, através da cromatografia gasosa dos gases efluentes da queima total da amostra em alta temperatura.

A massa molecular é outro parâmetro utilizado para representar a estrutura dos asfaltenos. Porém, se mostra impreciso em função da propriedade de polidispersão dos asfaltenos, heterogeneidade e capacidade de formar agregados (Gauthier et al.,2008), resultando em grande discrepância de faixas, consideradas amplas.

A literatura (Badre et al., 2006) reporta uma série de métodos para a medição da massa molecular dos asfaltenos. São eles: espectrometria de massa, pressão de vapor osmótica, espalhamento de luz, cromatografia de permeação por gel, elevação do ponto de ebulição e diminuição do ponto de congelamento. Os resultados, no entanto, apresentam baixa reprodutibilidade. Isto se deve ao fato desse parâmetro ser função do tipo de óleo e de sua procedência, da metodologia e do solvente empregado na precipitação.

A tabela 2.1 mostra a variação de massa molecular encontrado frente as diferentes técnicas utilizadas para sua determinação:

Tabela 2.1 – Variação de massa molecular dos asfaltenos x Técnicas utilizadas para sua determinação (Badre et al., 2006)

Método	Massa Molecular (g/mol)
Espectrometria de Massa	500 a 1800
Pressão de Vapor Osmótica	1100 a 12000
Espalhamento de Luz	1000 a 4000
Cromatografia de permeação por gel	1000 a 7200
Elevação do ponto de ebulição	2500 a 4000
Diminuição do ponto de congelamento	600 a 6000

Atualmente, as duas técnicas mais adequadas para determinar a massa molecular dos asfaltenos são: espectrometria de massas e espectrometria de despolarização da fluorescência resolvida no tempo (Badre et al.,2006).

2.3 Interações Moleculares, Agregação e Precipitação de asfaltenos

2.3.1 Interações Moleculares

Na tentativa de caracterizar a composição que melhor representa a estrutura do asfalteno, é preciso compreender as interações moleculares presentes na formação de agregados ou associações moleculares. Deve-se atentar para o compromisso energético, que irá determinar a conformação da estrutura, e a estabilidade do agregado, frente às condições impostas pelo sistema.

De acordo com a literatura (Carauta et. al., 2005b), as forças existentes nas interações entre asfaltenos, resinas e demais componentes do petróleo são: forças de Van de Waals, interações eletrostáticas, ligações hidrogênio e interações de transferência de carga. Essa última ocorre devido a presença de heteroátomos nas moléculas de asfaltenos.

Rogel (2000) estudou as forças existentes nas estruturas dos asfaltenos e resinas, presentes em óleo bruto, mediante a utilização de modelos estruturais. Segundo ela, as forças de Van der Waals são as interações dominantes na associação asfalteno-resina, sendo a maior contribuinte para a energia de estabilização. Constatou também que há contribuição da ligação hidrogênio, porém em menor grau.

Segundo Leite et al.(2003), no modelo estrutural estabelecido, as interações existentes entre asfaltenos, resinas e solventes são: forças de Van der Waals, atrações polares e ligações π-π. Destacando essas últimas como forças intermoleculares existentes em fragmentos específicos. Essas interações foram detectadas por meio de técnicas analíticas, propostas pelo programa SRHP (Strategic Highway Research Program).

Leon et al.(2000) sugerem que todas estas interações - forças de Van de Waals, interações eletrostáticas, ligações hidrogênio, interações de transferência de carga, atrações polares e ligações π-π - determinam o processo de agregação e precipitação dos asfaltenos.

Nota-se, no entanto, que há controvérsias sobre a importância relativa de cada uma dessas forças no processo de associação. Nesse processo, é necessário

relacionar a estrutura à dinâmica associada para compreender o grau das interações intermoleculares. Porém, esse fator ainda não é bem compreendido.

2.3.2 Agregação de Asfaltenos

Os asfaltenos apresentam comportamento de colóides, com tendência a se agregar e modificar as propriedades interfaciais da solução. No entanto, é necessário verificar o parâmetro de solubilidade da mistura, que é afetado por: composição do solvente, pressão e temperatura do sistema. O parâmetro de solubilidade é definido como a raiz quadrada da densidade coesiva, que é a quantidade de energia por unidade de volume de um líquido. Esse parâmetro tem influência direta no estado do asfalteno. Dependendo do seu valor, os asfaltenos podem: permanecer solúveis, formar agregados, flocular ou perder o equilíbrio de forma irreversível, precipitando.

O comportamento coloidal dos asfaltenos é validado pelo modelo proposto por Pfeiffer e Saal (1940). Seu modelo caracteriza os asfaltenos como partículas compostas por um núcleo de forte caráter aromático. Esse núcleo é rodeado e mantido em solução por moléculas de aromaticidade e massa molecular variável. Essa variação é continuamente decrescente em direção à superfície.

A representação do modelo de Pfeiffer e Saal (1940) é ilustrada na figura 2.2.

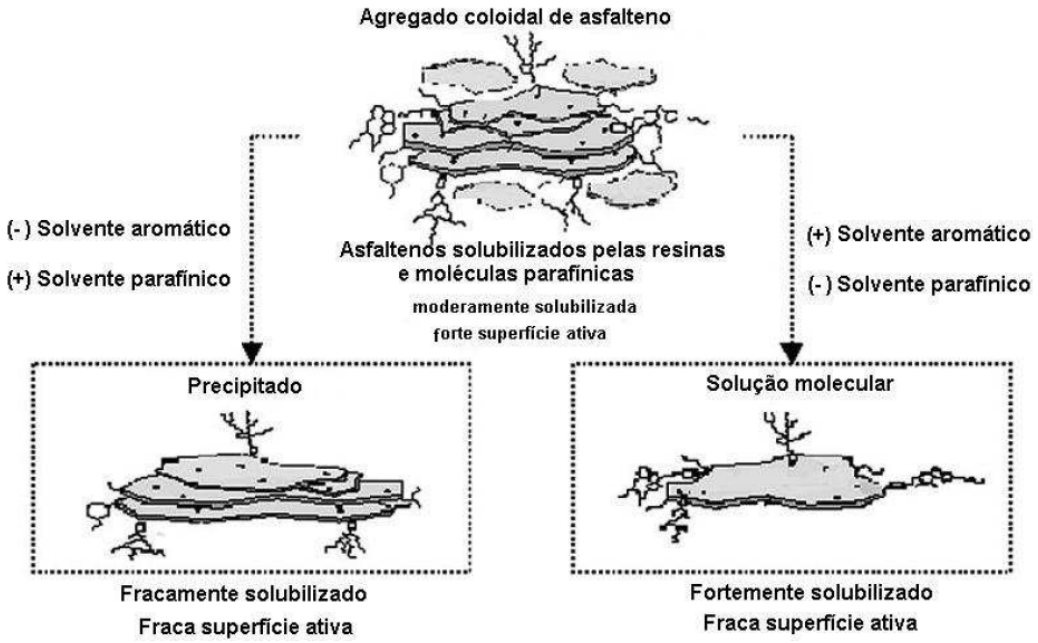


Figura 2.2 - Comportamento coloidal dos asfaltenos (Pfeiffer and Saal, 1940)

No modelo de Pfeiffer & Saal há a inexistência de uma fronteira nítida, que ocorre apenas quando existe uma diferença significativa de polaridade entre os componentes da estrutura micelar e o meio que o circunda, ou quando há um arranjo micelar com força motriz suficiente.

Complementando esse modelo, Yen (1961) propôs um modelo micelar com fronteiras nítidas, onde as macroestruturas das resinas e asfaltenos são formadas por agrupamentos. Esses agrupamentos são dados por agregações de partículas, formadas por associação intermolecular e intramolecular (interação do tipo empilhamento π-π entre os sistemas poliaromáticos), de unidades básicas superpostas em até 5 camadas .

O modelo proposto é composto por quatro componentes: molécula elementar (região aromática conectada a cadeias laterais alifáticas), partícula ou cristalito (junção de várias partes aromáticas polares das moléculas a partir de ligações π-π ou ligações hidrogênio), micela (partículas organizadas) e agregado micelar (aglomerado de micelas).

A partícula ou cristalito possui massa molecular entre 500 e 1000 g/mol e tamanho entre 8 e 15 angstrons. As partículas podem se organizar em micelas, e as micelas podem formar grandes agregados.

O modelo micelar é ilustrado na figura 2.3.

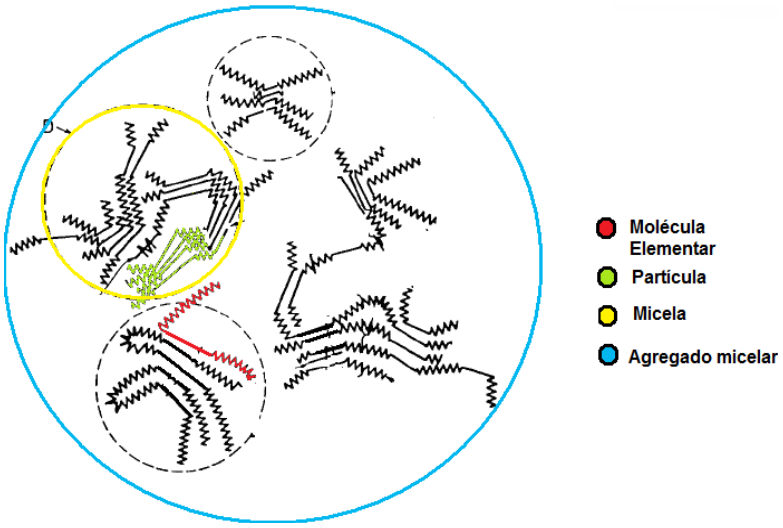


Figura 2.3 - Esquema de estrutura de um asfalteno (Yen, 1961) (Adaptado de Dickie & Yen, 1961; Oliveira, 2010).

Em 1967, Dickie e Yen, através de técnicas analíticas - determinação da tensão superficial, técnicas de raios X de sólidos, viscometria, entre outras - confirmam a tendência de agregação dos asfaltenos. Verificam ainda que, as resinas são responsáveis por manter os asfaltenos suspensos em solução. E ao contrário, não apresentam tendência de agregação, apenas adsorvem sobre as partículas de asfaltenos, num processo chamado de peptização.

Outros modelos de agregação de asfaltenos surgiram ao longo dos anos.

A exemplo, Lino & Takanohashi (1998) apresentaram como modelo de agregação de asfaltenos, o esquema representado pela figura 2.4.

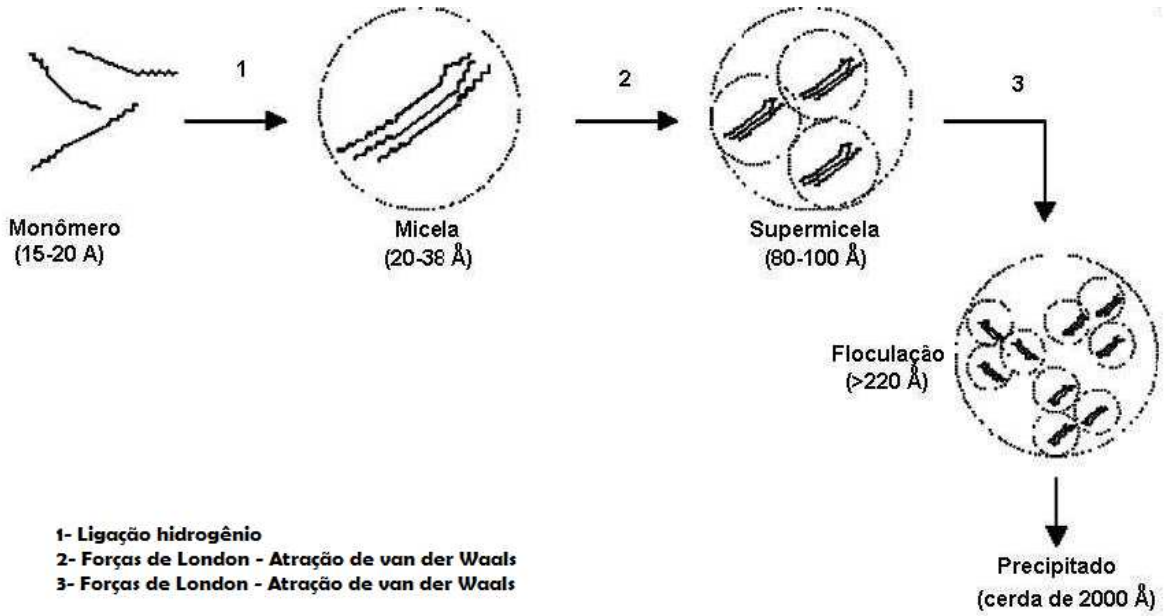


Figura 2.4 - Esquema de modelo de agregação de asfaltenos (Lino & Takanohashi, 1998)

O modelo proposto por Mullins – Modelo Yen-Mullins, foi criado com base no aprimoramento do modelo de Yen (proposto em 1961). Neste novo modelo, as moléculas de asfalteno, monômeros, se agregam formando nanoagregados, que também se associam, formando “clusters” de nanoagregados (Mullins, 2010). Esse modelo foi proposto com base em dados experimentais provenientes de diversas técnicas analíticas.

Como visto, os agregados de asfaltenos estavam sendo definidos como micelas, porém esse termo não é coerente dadas características das estruturas dos asfaltenos. A micela apresenta propriedades constantes sob certas condições de concentração, pressão e temperatura. Essa premissa, no entanto, não é obedecida pelos agregados de asfaltenos.

Com isso, novos modelos foram desenvolvidos de forma coerente a este conceito, definindo não mais os agregados de asfaltenos como micelas.

Dessa forma, em 1994, Wiehe propôs um modelo baseado na justaposição de que cada macromolécula do petróleo é aproximada por um método baseado na combinação entre a massa molecular e o conteúdo de hidrogênio. A limitação imposta por esse modelo, conhecido como “Pedant Core”, é a massa molecular da molécula em análise.

Em 2008, complementando o modelo estudado, em 1994, e superando as limitações por ele imposta, Wiehe propôs o modelo “Pedant Core Building Block”. Esse modelo introduz o conceito de que a maior atração intermolecular entre as macromoléculas do petróleo é apresentada entre os aromáticos polinucleados (PNA).

O modelo “Pedant Core Building Block” representa os asfaltenos como uma combinação entre dois grupos: PNA e alifáticos. Os PNA seriam responsáveis pela atração intermolecular, representando o grupo não volátil - os chamados “Core”, enquanto os grupos alifáticos representam os fragmentos voláteis - os chamados “Pedant” - que sofrem conversão, quando submetidos ao craqueamento.

Logo, nesse modelo, os asfaltenos, assim como outras macromoléculas existentes no petróleo, se aproximam de um copolímero, podendo ser representados por uma combinação de grupos, com massas moleculares e conteúdos de hidrogênio diferentes.

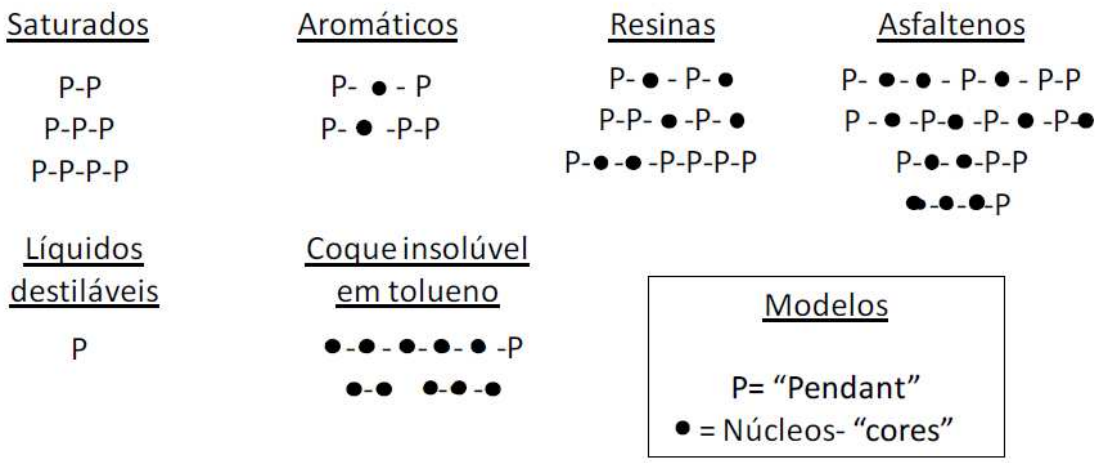


Figura 2.5 - Esquema de modelo “Pedant core building block model” (Wiehe, 2008)

Outros modelos, derivados dos anteriormente apresentados, são propostos no intuito de estudar e estimar o comportamento dos agregados de asfaltenos frente a variação do conteúdo alifático e aromático (Whiehe, 2008).

2.3.3 Precipitação de Asfaltenos

O estudo de Hidelbrand e Scatchard faz uso dos parâmetros de solubilidade para predizer o estado dos asfaltenos. Esses parâmetros expressam a solubilidade através da relação entre as energias livres de cada componente puro – soluto e solvente – com a energia livre da mistura. O valor da energia livre é obtido a partir da entropia da mistura (Henriques et al., 2011; Guigard & Stiver, 1998).

As premissas adotadas, nessa teoria, são:

- mistura é considerada ideal;
- petróleo é dito como solvente e asfaltenos, soluto;
- os asfaltenos são componentes únicos do sistema;
- o sistema é considerado como constituído de apenas dois componentes;
- a concentração dos asfaltenos é considerada desprezível (diluição $\rightarrow \infty$).

A precipitação dos asfaltenos, de acordo com essa teoria, dá-se quando a diferença entre os parâmetros de solubilidade aumenta, ou seja, a razão entre os volumes molares soluto/solvente diminui.

Na indústria, a solubilidade da mistura é conhecida pelo termo estabilidade. Uma redução da solubilidade, como visto, resulta na precipitação dos asfaltenos.

No intuito de melhor compreender os fatores que afetam a estabilidade dos asfaltenos e influenciam no equilíbrio do sistema são avaliados índices e variáveis, respectivamente.

Alguns índices desenvolvidos e empregados nessa avaliação são: índice de instabilidade coloidal, tolueno equivalente, razão entre resinas e asfaltenos e início de precipitação dos asfaltenos.

A exemplo, o índice de instabilidade coloidal é um parâmetro que expressa a relação entre os componentes que contribuem para solubilização e precipitação dos asfaltenos. A composição do petróleo - dada pelo teor de saturados, aromáticos,

resinas e asfaltenos - é dado de entrada para o cálculo desse parâmetro. No entanto, em trabalho publicado (Moura, 2007), esse índice e seus variantes não se mostram adequados para relacionar estabilidade à precipitação dos asfaltenos. Porém, serve de base para correlacionar composição do petróleo à estabilidade dos asfaltenos em petróleos e/ou misturas.

Atualmente, busca-se validar a correlação entre composição do petróleo e estabilidade dos asfaltenos, através de experimentos aplicados a um maior número de amostras de petróleo. Resultados mostram que a precipitação somente ocorre quando o teor de saturados é, no mínimo, duas vezes maior que o teor de aromáticos (Carvalho et al., 2008). A explicação, dos resultados obtidos, é que os aromáticos comportam-se como solventes por possuirem natureza semelhante à dos asfaltenos. Já os saturados, comportam-se de forma antagônica.

Seguindo essa abordagem, prosseguem outros estudos que visam avaliar novas relações entre o comportamento coloidal e termodinâmico dos asfaltenos, nos petróleos.

Já as variáveis, pressão e temperatura, influenciam o equilíbrio termodinâmico. A pressão é a variável que provoca maior impacto. Uma diminuição da pressão acarreta em um maior delta entre os parâmetros de solubilidade, provocado pelo aumento do volume relativo dos componentes leves em solução. Desta forma, pode-se concluir que os óleos com maior conteúdo de aromáticos e resinas apresentam menor incidência de problemas relacionados à precipitação.

O efeito da temperatura é menos impactante no comportamento e equilíbrio da mistura. Segundo Nielsen (1994), um incremento de temperatura diminui o poder de solvência do óleo, precipitando-o. Essa precipitação é ocasionado pelo poder de solvência ser insuficiente para manter as frações polares em solução. Alguns autores correlacionam o tamanho do agregado com a temperatura. Porém, esta análise não faz parte de um concenso na comunidade que estuda o tema.

Estudos relacionados à precipitação dos asfaltenos apresentam opiniões adversas quanto a reversibilidade desse processo. Hirscberg et al., 1984 confirmam a reversibilidade porém à baixa velocidade. Joshi et al., 2001 relatam uma rápida velocidade no processo de reversibilidade, porém constatam uma irreversibilidade quando a mistura é submetida a uma despressurização inicial. No entanto, vale destacar que o processo de reversibilidade assim como a cinética envolvida variam de acordo com o estado físico e condição do sistema.

2.4 Inibidores de precipitação de asfaltenos

Os problemas causados por depósitos de asfaltenos podem ser tratados mediante técnicas corretivas ou preventivas.

As técnicas corretivas são:

- remoção mecânica, com a utilização de PIG's, raspadores, escovas abrasivas ou jatos d'água;
- remoção química, através da dissolução com solventes aromáticos.

As técnicas preventivas se baseiam na utilização de aditivos químicos, que interferem na precipitação dos asfaltenos, aumentando a sua estabilidade.

Lechuga (2008) realizou pesquisas no campo da avaliação econômica no que se refere aos mecanismos de remoção de depósitos de asfaltenos. Seu estudo revela que o tratamento mediante ao uso de aditivos é economicamente vantajoso comparado às técnicas corretivas, dado o longo tempo requerido nas operações de limpeza mecânica. No entanto, destaca que outros aspectos devem ser avaliados para seleção da técnica de remoção a ser empregada, são eles: a composição química (tipo de asfaltenos constituintes), acesso ao local da intervenção, tempo necessário para a remoção e riscos associados.

No campo da técnica preventiva, os inibidores de asfaltenos agem de forma semelhante às resinas. Em geral, a adição de resinas aos asfaltenos provoca a redução no tamanho do agregado pelo rompimento das ligações π-π e das ligações polares existentes entre os monômeros de asfalteno. A interação das resinas com os agregados asfaltênicos é energeticamente mais favorável, o que reduz, portanto, a estabilidade da emulsão, adsorvendo os asfaltenos.

A figura 2.6 ilustra o mecanismo de solvatação dos asfaltenos pelas resinas, apresentado por Spiecker et al, 2003.

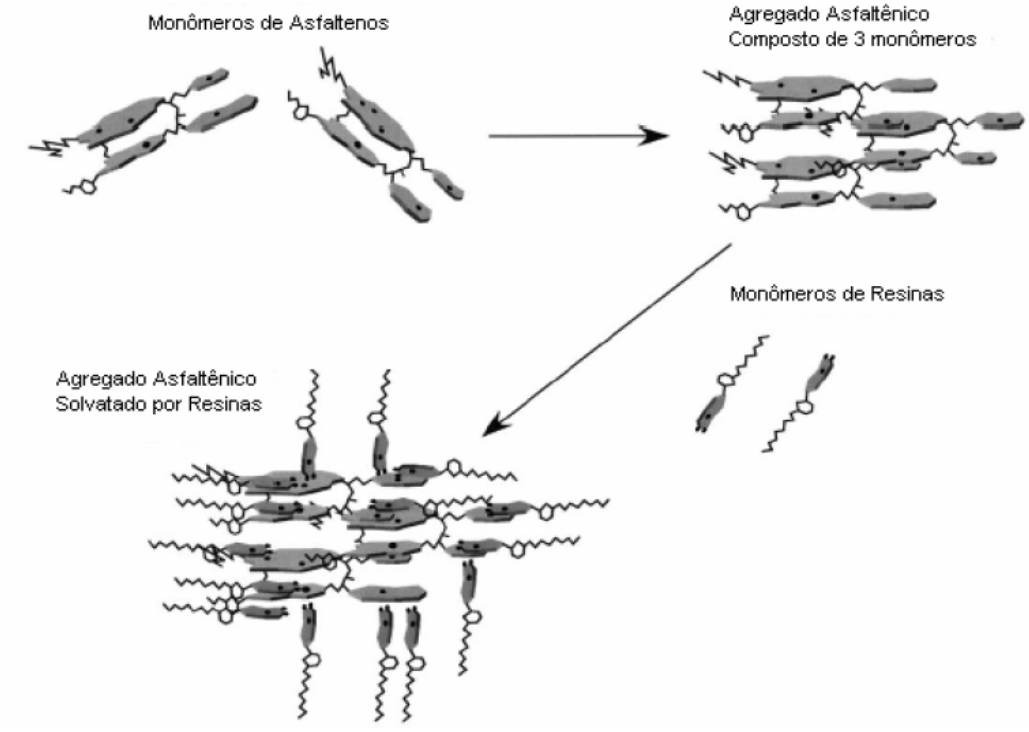


Figura 2.6 - Esquema de solvatação resinas-asfaltenos (Spiecker et al, 2003,b)

Como exposto, o mecanismo de solvatação é regido pelas interações polares existentes na ligação resina-asfalteno. Essas interações, em geral, ligações hidrogênio, são geradas pelos heteroátomos presentes nas estruturas desses compostos. Através dessas interações, que são favoravelmente energéticas, os asfaltenos se associam às resinas, provocando a quebra de seus agregados.

Diante desse mecanismo de ação, González & Middea (1991) investigaram vários compostos anfifílicos solúveis em óleo como agentes peptizantes. Quando diferentes quantidades destes compostos, de polaridade e estrutura química bem definidas, foram adicionados a misturas contendo asfalteno e n-heptano, foi observado que alguns desses compostos eram capazes de dispersar o asfalteno. Dentre eles, os compostos anfifílicos derivados do alquil-benzeno foram os que apresentaram melhores resultados.

Dando continuidade a esse trabalho, Chang & Fogler (1994) executaram um estudo sistemático, do mecanismo de interação resina-asfalteno, para os compostos anfifílicos derivados do alquil-benzeno, uma vez que esses apresentaram resultados positivos no estudo de peptização de asfaltenos em solventes alifáticos, conforme trabalho pubicado anteriormente.

Os compostos anfifílicos derivados do alquil-benzeno possuem a estrutura química representada pela figura 2.7.

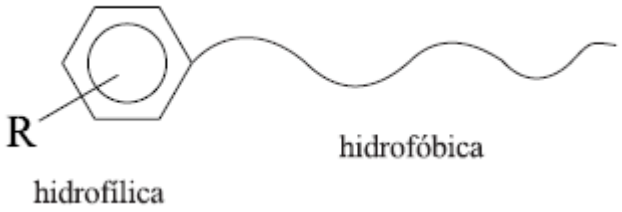


Figura 2.7 - Estrutura química esquemática dos compostos anfifílicos derivados do alquil-benzeno (Adaptado de Chang&Fogler, 1994)

Como mostrado na figura 2.7, apesar de todos os compostos anfifílicos derivados do alquil-benzeno possuírem em comum o grupo alquil-benzeno, eles possuem no mínimo como diferença estrutural:

- o grupo cabeça polar;
- o comprimento da cauda hidrocarbônica ligada ao anel aromático;
- a existência de grupo lateral polar adicional ligado ao anel aromático.

Em virtude dessas diferenças na estrutura química, os compostos anfifílicos produzirão diferentes efeitos no processo de estabilização dos asfaltenos.

Em seu estudo, Chang & Fogler verificaram que a estabilização de asfaltenos é primariamente controlada pela polaridade do grupo cabeça do composto anfifílico seguido pelo comprimento da cauda hidrocarbônica ligada ao anel aromático. Conferiram, além disso, que o grupo lateral polar adicional pode aumentar a capacidade do composto anfifílico em estabilizar asfaltenos.

Os compostos anfifílicos escolhidos, por esses pesquisadores, representam as matérias ativas de uma diversidade de produtos comerciais que apresentam efetividade relativa na estabilização de asfaltenos, tendo como solvente alcanos. De acordo com o trabalho, o p-n-nonilfenol e o p-n-nonilanilina foram os que apresentaram melhor resultado (Chang & Fogler,1994).

Outros estudos em busca de inibidores e dispersantes seguros e mais baratos têm sido crescente ao longo dos anos. Esse fato é comprovado pela quantidade de patentes depositadas nas bases. No entanto, verifica-se que os artigos desenvolvidos não se aprofundam no mecanismo de ação destes compostos mas nos resultados que os mesmos produzem.

Evidentemente, é muito difícil esclarecer todos os pontos envolvidos na interação asfalteno-inibidor, uma vez que envolve o conhecimento exato dos seguintes itens:

- da posição e da natureza dos sítios envolvidos na interação;
- das relações entre as moléculas envolvidas (inclusive as moléculas de solvente);
- da energia do sistema em cada estágio do processo;
- da velocidade de todas as mudanças que ocorrem no sistema;
- das características do óleo e as condições a que é submetido.

Além do conhecimento dos pontos citados, essa dificuldade aumenta, principalmente, por se tratar de um sistema complexo e que envolve moléculas de diversas naturezas e dimensões, como o petróleo.

No entanto, se não for possível conhecer todos os detalhes do mecanismo, o conhecimento mais aprofundado de uma parcela deles pode ajudar na escolha de estabilizantes mais eficientes e adequados (Rogel et al., 2001).

CAPÍTULO 3

3 MODELAGEM MOLECULAR

A aplicação de métodos computacionais no estudo das estruturas dos asfaltenos e de seus agregados tem se tornado uma prática rotineira nos dias atuais. O uso da modelagem molecular é importante no estudo dessas moléculas em função da complexidade das mesmas. Essa ferramenta envolve, de modo sistemático, cálculos sob a forma de facilitar e otimizar a proposição de estruturas que melhor se aproximam da conformação real. A validação dos modelos se dá mediante a comparações com resultados experimentais.

Os métodos computacionais podem ser usados como ferramentas do planejamento racional de agregados asfaltênicos, uma vez que a construção das estruturas é realizada mediante orientação baseada em hipótese, que é coerente ao mecanismo de agregação desses compostos.

Dentre as vantagens relacionadas ao uso da química computacional frente as técnicas experimentais, destaca-se o menor custo. Pode-se, também, citar a facilidade de obtenção de resultados - em função do menor tempo dispendido - e repetibilidade dos mesmos - devido os resultados não serem afetados por erros experimentais.

O conceito fundamental em que se baseia o estudo de interação entre moléculas é de que para ocorrer esse fenômeno, deve haver um favorecimento energético, através do estabelecimento de uma menor energia global da

conformação. Nesse contexto, a modelagem molecular contribui de modo a fornecer uma descrição detalhada da estrutura, das interações intermoleculares, das mudanças conformacionais sofridas durante a interação e das energias envolvidas.

3.1 Conceito

A modelagem molecular é o método que faz uso de expressões e termos matemáticos a fim de entender e prever o comportamento das moléculas mediante a compreensão de sua estrutura, arranjo, movimento e interação nos sistemas reais. Além disso, é capaz de descrever propriedades termodinâmicas, estados de transição, equilíbrio das reações e fenômenos complexos, com a facilidade da ferramenta de atenuar a arduosidade das manipulações matemáticas ditadas por uma teoria rigorosa (Rodrigues, 2001).

Os cálculos envolvidos nessas simulações, utilizam como simplificação:

- idealização de um sistema ou processo;
- adequações do sistema em análise;
- emprego de simetrias, aproximações ou particularizações.

Dentre as informações obtidas pela modelagem molecular estão as gerações de: modelos com estrutura geométrica molecular, eletrônica e distribuição de cargas; configurações otimizadas através do estudo de minimização de energia; outros parâmetros macroscópicos obtidos por análise conformacional e simulação de dinâmica molecular; entre outros.

Essas informações irão contribuir para a análise do comportamento das moléculas e compreensão das propriedades estáticas e dinâmicas dos sistemas a que pertence, e numa visão global, dos processos físicos a que são submetidos.

Um breve histórico sobre o estudo de modelagem mostra que essa técnica iniciou-se de forma rudimentar, sendo inicialmente adotados modelos moleculares desenhados e calculados de forma simples. A título de exemplo, a figura 3.1 representa os modelos das estruturas tridimensionais das moléculas, que eram desenvolvidas nos anos 60.

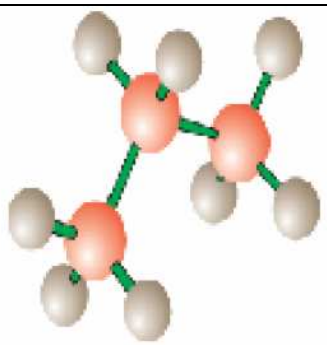
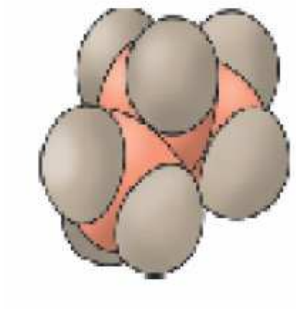
Varetas	Hastes e Bolas	Espaços Preenchidos
		

Figura 3.1 - Modelos de representação da estrutura do propano desenvolvida de 1959-1965. (Santos, 2001)

Com o passar dos anos, esses modelos foram se desenvolvendo. E, a medida em que a modelagem passou a ser um método computacional, ampliou-se a gama de aplicabilidade e versatilidade desse segmento. A ele foram atrelados recursos, não apenas gráficos mas também matemáticos.

Os recursos matemáticos de que a modelagem faz uso no cálculo computacional são algoritmos, cada vez mais eficientes, que conduzem à soluções analíticas. Esses, por sua vez, são desenvolvidos de modo a minimizar o tempo de resposta e maximizar a exatidão das respostas em relação à técnicas experimentais.

Hoje, é possível calcular, através dessa ferramenta, estruturas moleculares cada vez mais complexas e sistemas com maior número de átomos, dependendo das premissas adotadas no modelo.

O aumento do desempenho da ferramenta tem correlação direta ao crescente interesse pelo uso da modelagem molecular. Acrescenta-se como fatores responsáveis a esse aumento: a melhoria de desempenho apresentado pelos computadores nas últimas décadas e a ampliação do número de métodos disponíveis.

Em contrapartida à vantagem da versatilidade do método de modelagem, ao baixo custo operacional e a sua extensa aplicabilidade, o mesmo apresenta como limitação o grande número de cálculos e iterações usadas para a resolução numérica das equações diferenciais pertencentes à sua solução analítica, dependendo do modelo adotado.

Existem vários métodos e técnicas utilizadas na modelagem de um sistema, que variam desde a forma de disposição dos átomos e moléculas até a representação das estruturas. Esses parâmetros serão responsáveis por definir a abordagem de como o sistema será descrito.

A representação das estruturas irá diferenciar a forma de descrição das propriedades da matéria, que é um importante parâmetro de análise. Essa descrição pode ser qualitativa ou, dependendo do grau de análise, semi-quantitativa. A limitação para classificação se enquadrar apenas como semi-quantitativa está na indeterminação de propriedades eletrônicas (Santos, 2001).

A escolha do método de modelagem molecular, no entanto, irá variar de acordo com o objetivo, precisão, características desejadas e especificidades do sistema a ser investigado, como também do tipo de hardware disponível para efetuar os cálculos. O método selecionado deve ser capaz de descrever as interações intra e intermoleculares do sistema, e realizar os cálculos necessários a fim de sugerir um modelo.

De modo geral, independente do método, é preciso que o modelo seja validado para que possa ser aplicado de forma confiável. Geralmente, utiliza-se a previsão de uma propriedade experimental conhecida, que pode ser estimada a partir do modelo proposto. No entanto, o grau de confiabilidade dos resultados obtidos está atrelado à escolha adequada dos métodos a serem utilizados.

Nos estudos de modelagem molecular existem métodos baseados na mecânica clássica, tais como a mecânica molecular, e métodos baseados na mecânica quântica, tais como os métodos semi-empíricos e ab initio. Estes modelos variam na abordagem e tratamento matemático dado aos conjuntos atômicos, envolvendo núcleos e, em alguns casos, a eletrosfera.

3.2 Métodos Clássicos

3.2.1 Mecânica Molecular

A mecânica molecular (MM) é definida por um conjunto de métodos baseados em equações da mecânica clássica - leis da física clássica. Na MM, as moléculas são descritas como um conjunto de “átomos conectados” por um campo de força de valência, ao invés de núcleos e elétrons, como ocorre nos métodos quânticos. Os métodos de mecânica molecular são de natureza empírica, sendo, portanto, seus termos ajustados para reproduzirem parâmetros determinados experimentalmente.

A maior vantagem da mecânica molecular em comparação aos métodos quânticos é a sua velocidade, comparativamente menor. As simplificações realizadas, nesse método, garantem simplicidade na determinação da geometria molecular de grandes sistemas moleculares atrelados a um custo computacional reduzido. Essas simplificações não necessariamente comprometem a qualidade do modelo computacional gerado, uma vez que a qualidade das predições realizadas depende, principalmente, da parametrização do campo de força utilizado. Outra vantagem que pode ser destacada é que a geometria otimizada por este método serve de base para realização de cálculos quânticos de orbitais moleculares.

Como desvantagem, na mecânica molecular não há informação relacionada à parte eletrônica, uma vez que o método ignora os elétrons do sistema, calculando a energia como função das posições nucleares. Dessa forma, tem a incapacidade de descrever propriedades dependentes da distribuição eletrônica. Além disso, seu uso se torna reduzido pelo fato de que muitas moléculas, principalmente as relacionadas às áreas de fármacos ainda não terem sido devidamente parametrizadas (Gund, 1980).

Dentre as características atribuídas ao método de MM, estão:

- composto por equações que descrevem as forças intra e intermoleculares;
- usado em tratamento estatístico para se obter a energia.

Na MM, a energia total do sistema depende exclusivamente da posição dos átomos, avaliando, portanto, os movimentos nucleares. Desta forma, os efeitos eletrônicos não são computados explicitamente (Konstatinova, 2005). Sendo assim,

na MM, a energia de uma molécula ou de um sistema calculado não corresponde à energia real, já que, como dito anteriormente, a contribuição energética dos elétrons não é avaliada (Leach, 1998; Barreiro, 1997).

O cálculo da energia total é também conhecido como método de campo de força (CF).

O método do campo de força calcula a energia total de uma molécula pela soma das contribuições energéticas nela existentes. As parcelas desse cálculo são: distância e ângulo de ligação, ângulos torsionais, interação de van der Waals e interações eletrostáticas. Para essas contribuições são verificados se os valores padrões calculados diferem dos valores obtidos experimentalmente. Caso seja verificada diferença de energia entre estes valores, para cada parâmetro associa-se uma penalidade energética. Deste modo, quanto maior o desvio das geometrias em relação aos seus valores de referência, maior será a penalidade energética associada, e, consequentemente, maior será a energia potencial daquela conformação. O CF é um fator extremamente importante na previsão da geometria na MM. No entanto, é necessário que ele esteja adequado ao tipo de sistema em análise. Se adequado, a descrição do comportamento do sistema se torna possível através da utilização dos conjuntos de funções atreladas a esse método.

A construção do método de CF é dada via átomos e a força do sistema, via força central. Essa última é obtida matematicamente através da derivada da expressão espacial do potencial. Já, o potencial é obtido pela derivada da expressão do CF.

No método de campo de força, para obter-se a energia potencial de superfície em uma dada configuração nuclear, não se calcula a energia eletrônica. No entanto, esta é dada como uma função parametrizada de coordenadas nucleares, derivadas de cuidadosas comparações com resultados de experimentos e, eventualmente, de resultados de cálculos mais elaborados. Sendo assim, dependendo da parametrização do campo de força, varia-se a acurácia dos resultados obtidos.

É importante ressaltar que o sistema, em que será aplicada essa metodologia, deve ser conservativo, uma vez que o potencial central impõe a conservação do momento angular total do sistema.

3.2.2 Energia de campo de força

Matematicamente, a energia de campo de força é dada pela soma de termos que descrevem a energia necessária para a distorção de uma molécula numa dada conformação (Foresman & Frisch, 1996). Essa expressão está representada pela equação 1.

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \qquad (1)$$

Onde, cada termo representa:

E_{FF} = Energia de campo de força;

E_{str} = Energia de estiramento de uma ligação entre dois átomos;

E_{bend} = Energia de angulação;

E_{tors} = Energia de torsão pra rotação em torno de um eixo;

E_{vdw} , E_{el} = Energia de interação de átomos não-ligados;

E_{cross} = Energia que descreve as interações cruzadas.

Estes termos são representados na figura 3.2.

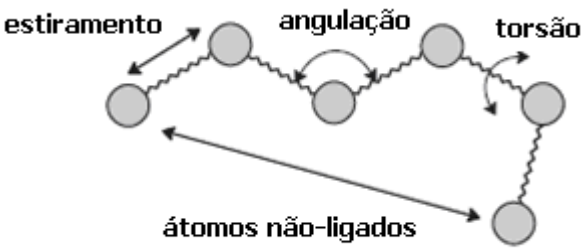


Figura 3.2 - Representação dos termos do campo de força (Foresman & Frisch,1996)

Essa forma de representação da energia de campo de força é dada em função de coordenadas nucleares. Ela é baseada apenas no elemento, sua hibridização e conectividade.

O cálculo da energia, através da sistemática ditada pela equação 1, permite distinguir, após otimização, a geometria de maior estabilidade. Essa geometria corresponde à conformação de menor energia potencial.

Abaixo, segue descrição detalhada dos termos da equação 1.

A energia de estiramento, E_{str}, corresponde a uma função de energia que descreve o alongamento de uma ligação entre dois átomos em relação ao seu valor de equilíbrio (ou ideal), como ilustrado na figura 3.3.

Figura 3.3 - Ilustração correspondente ao estiramento de ligação química (Konstatinova, 2005)

Essa energia é descrita como um oscilador harmônico ou como uma função de Morse. A função de Morse é dada pela equação 2.

$$\sum_{b} D_b[1 - e^{(-a(b-b_0))}]^2 \qquad (2)$$

Onde:

a = parâmetro adicional relacionado à frequência vibracional;

b = comprimento de ligação (Á);

b_0 = comprimento ideal de ligação (Á);

D_b = energia de dissociação da ligação (kcal/mol).

A variação da energia de estiramento em função do comprimento de ligação é representada pelo gráfico ilustrado na figura 3.4. A ordenada do gráfico corresponde à energia de estiramento e a abscissa ao comprimento de ligação.

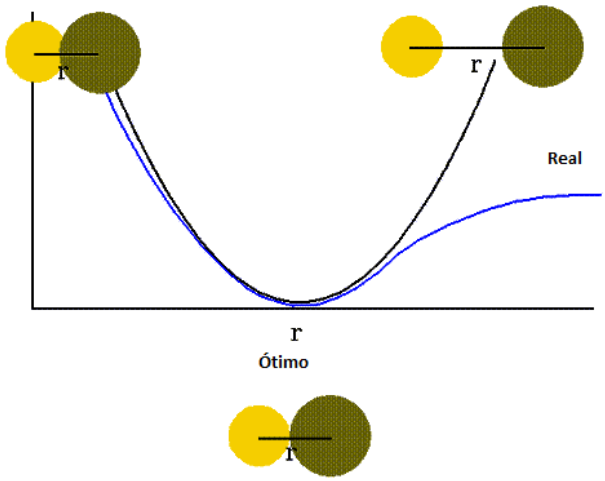


Figura 3.4 - Gráfico correspondente a variação da energia de estiramento em função do comprimento de ligação química (Verli, 2009)

A função de Morse é uma descrição mais precisa comparada ao oscilador harmônico, uma vez que se utiliza de termos próximos ao equilíbrio, como o comprimento de ligação, e leva a quebra da ligação a uma energia finita.

A resolução da equação de Morse é dada em termos de expansão de série de Taylor. Dependendo do comprimento da ligação, é necessário expressar essa equação através de um número de ordem maior, a fim de reproduzir o comportamento real com precisão adequada.

A energia de angulação, E_{bend}, corresponde à energia necessária para a variação do ângulo localizado entre a ligação de três átomos A-B-C, onde existe ligação entre os átomos A-B e B-C; como ilustrado na figura 3.5.

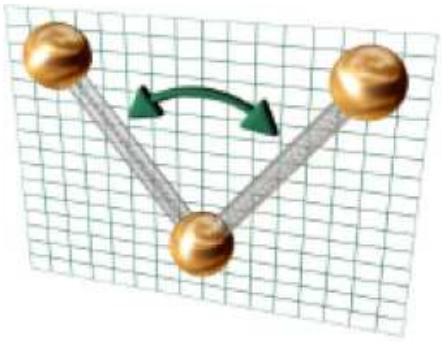


Figura 3.5 - Ilustração correspondente a variação de ângulo entre ligações (Konstatinova, 2005)

Esta energia é matematicamente expressa conforme equação 3.

$$\sum_{\theta} H_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 \qquad (3)$$

Onde:

H_θ = entalpia devido a deformação do ângulo (Kcal/mol);

θ = ângulo formado entre as ligações;

θ_0 = ângulo ideal formado entre as ligações.

A energia de deformação do ângulo em relação ao seu valor de equilíbrio corresponde à energia de abertura e fechamento do ângulo.

A representação dessa energia é dada pelo gráfico representado na figura 3.6, onde a ordenada do gráfico corresponde à energia de angulação e a abscissa ao ângulo existente entre ligações.

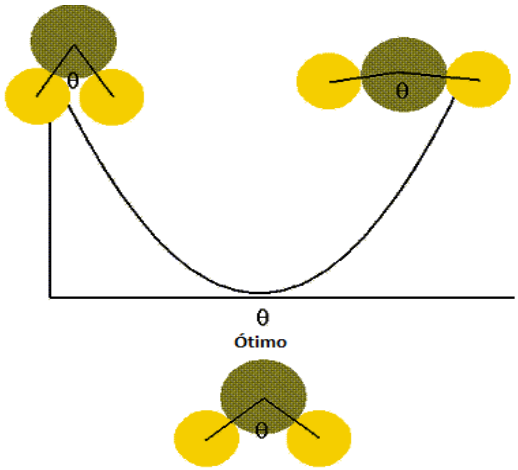


Figura 3.6 - Gráfico correspondente a variação da energia em função da abertura e fechamento de ângulo existente entre ligações (Verli, 2009)

Para resolução da equação da energia de deformação do ângulo, opta-se pela expansão de Fourier em torno do ângulo de ligação θ, pela sua capacidade analítica de descrição dos movimentos de grande amplitude, como os encontrados em simulação de dinâmica molecular. Termos de ordem superior são incluídos para reproduzir frequências vibratórias.

A descrição da distorção angular é dada na forma linear. Assim, uma molécula não linear terá aproximação de 180°. Essa representação limita sua aplicação, uma vez que essa forma linear não pode descrever a dinâmica de materiais inorgânicos, como, por exemplo, as zeólitas que tem ângulos de equilíbrio de -150°.

A energia de torsão, E_{tors}, descreve parte da energia associada a rotação em torno de uma ligação; refletindo, portanto, a variação de ângulo em uma ligação quando há o movimento de torsão da ligação.

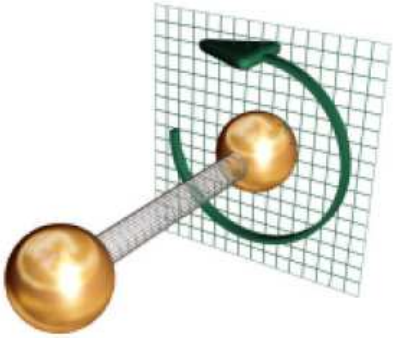


Figura 3.7 - Ilustração correspondente a variação de ângulo em uma ligação quando existe um movimento de torsão (Konstatinova, 2005)

Comparativamente em relação às energias anteriormente descritas, a energia de torsão está fundamentada em três aspectos:

- seus parâmetros estão intimamente ligados tanto às interações de Van der Waals como às interações eletrostáticas;
- sua função deve ser periódica;
- não pode ser expressa em termos de expansão de série de Taylor uma vez que esta forma pode gerar grandes desvios na estrutura de energia mínima. Logo, deve ser descrita por série de Fourier. No entanto, sistemas de grandes dimensões, muitas vezes, limitam a precisão de resolução.

A equação 4 expressa matematicamente a energia de torsão:

$$\sum_{\varnothing} H_{\varnothing}[1 + s\cos(n\emptyset)] \qquad (4)$$

Onde:

H_{Φ} = entalpia devido à torsão em torno de uma ligação (Kcal/mol);

n = número de máximos (ou mínimos) de energia em uma torsão completa;

ϕ = ângulo torsional;

s = parâmetro que varia de acordo com a conformação. s= +1 ou -1.

A energia de Van der Waals, E_{vdw}, descreve a repulsão ou atração existente entre átomos que não estão diretamente ligados. Seu valor varia de acordo com a distância interatômica, tomando comportamento atrativo ou repulsivo.

Existem diferentes formas funcionais para o cálculo dessa energia, tanto no que se refere à parte repulsiva quanto atrativa. Verifica-se que a diferença apresentada é função dos parâmetros usados e se concentra na parte repulsiva, cujos valores são menos expressivos se comparados à parte atrativa.

Na maioria dos cálculos atuais, usa-se o potencial de Lennard-Jones, que fornece resultados precisos e computacionalmente rápidos e eficientes.

A expressão de Lennard-Jones é descrita pela equação 5.

$$\sum_{i}\sum_{j>i}\left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{6}}\right) \qquad (5)$$

Onde:

A_{IJ} e B_{IJ} = parâmetros determinados a partir de constantes atômicas dependentes dos átomos envolvidos e são definidos em função da distância r;

r_{ij} = comprimento de ligação (Å).

A figura 3.8 ilustra a representação da interação entre cargas induzidas, que corresponde à energia de van der Waals:

Figura 3.8 - Ilustração correspondente a interação entre cargas induzidas (Verli, 2009)

A escolha da expressão de Lennard-Jones se deve à sua estabilidade numérica. O comprimento de ligação, utilizado nessa expressão, é obtido a partir de parâmetros homonucleares, através do uso de regras de combinações. Assim, para sistemas cristalinos, ele é calculado pela média geométrica da distância atômica de van der Waals, enquanto para os demais sistemas, pela média aritmética.

A energia eletrostática, E_{el}, descreve não apenas interações intermoleculares, mas também intramoleculares, determinando as energias conformacionais.

Diferentemente dos parâmetros discutidos anteriormente, essa energia considera as cargas parciais. A expressão matemática usada no cálculo dessa energia é mostrada pela equação 6.

$$\sum_{i}\sum_{j>i} k\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \qquad (6)$$

Onde:

q_i, q_j = cargas parciais dos respectivos átomos (C);

r_{ij} = comprimento de ligação (Å);

k = constante eletrostática (Nm^2/C^2).

A figura 3.9 ilustra a representação da interação entre cargas (Coulomb):

Figura 3.9 - Ilustração correspondente a interação entre cargas (Verli, 2009)

O gráfico representado pela figura 3.10 corresponde à variação da energia de van der Waals em função do comprimento de ligação.

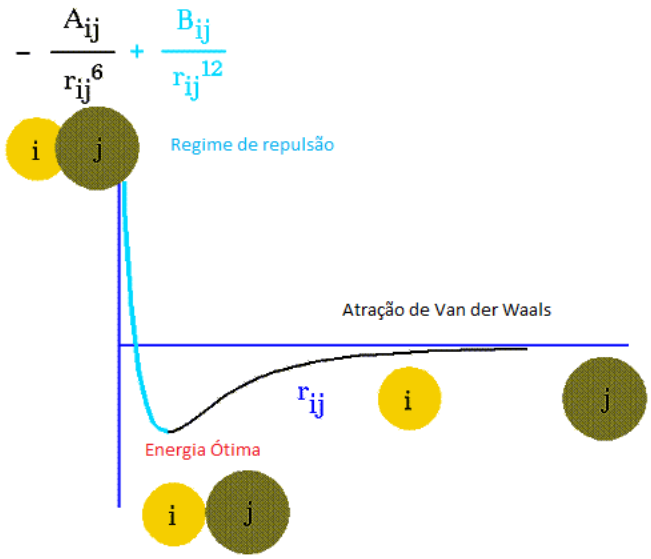


Figura 3.10 - Gráfico correspondente a variação da energia de van der Waals em função do comprimento de ligação (Verli, 2009)

Quando o potencial eletrostático é representado pelo modelo de carga parcial, os desvios resultantes podem ser minimizados, de acordo com a geometria, através da inclusão de cargas elétricas e momentos elétricos de ordem superior. A adição de momentos multipolares irá acarretar no aumento do tempo computacional para o cálculo de energia eletrostática.

A E_{cross} é a energia que descreve as interações cruzadas. Essas interações são quadráticas e são resultantes da junção dos termos: energia de estiramento, angulação e torsão. Ela é capaz de modelar o comprimento de ligação caso haja estiramento da ligação e variação do ângulo de ligação, não desviando-o do ideal, por aliviar a repulsão gerada. Analogamente, também pode modelar o ângulo formado entre as ligações caso haja variação entre o ângulo de ligação e torsão da ligação.

As dificuldades relacionadas a inclusão desse termo no cálculo de energia são:

- maior complexidade do cálculo;
- escolha empírica dos termos;
- dificuldade de seleção dos termos, uma vez que é impossível incluir todas as interações cruzadas presentes no sistema.

Verifica-se que resultados dos cálculos de energia, que possuem a inclusão dos termos de interações cruzadas, são mais precisos em relação aos valores experimentais.

Abaixo, seguem as expressões matemáticas e a representação esquemática das interações cruzadas.

a) Interação ângulo-ângulo

$$\sum_{\theta}\sum_{\theta'} F_{\theta\theta\theta'}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta_0')cos(\emptyset) \qquad (7)$$

Onde:

$F_{\theta\theta\phi}$ = constante de força da interação cruzada ângulo-ângulo;

θ, θ' = ângulo formado entre as ligações;

θ_0 , θ'_0 = ângulo ideal formado entre as ligações;

ϕ = ângulo torsional.

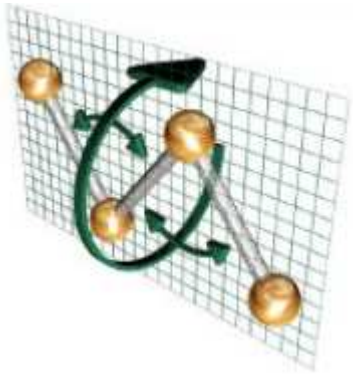


Figura 3.11 - Ilustração correspondente a interação cruzada ângulo-ângulo (Konstatinova, 2005)

b) Estiramento quadrático

$$\sum_{b}\sum_{b'} F_{bb'}(b - b_0)(b' - b_0') \qquad (8)$$

Onde:

$F_{bb'}$ = constante de força da interação cruzada de estiramento;

b, b' = comprimento de ligação (Å);

b_0, b_0' = comprimento ideal de ligação (Å).

Figura 3.12 - Ilustração correspondente a interação cruzada de estiramento (Konstatinova, 2005)

c) Interação ligação-ângulo quadrática

$$\sum_{b}\sum_{\theta} F_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0) \qquad (9)$$

Onde:

$F_{b\theta}$ = constante de força da interação cruzada ligação-ângulo;

b = comprimento de ligação (Ǻ);

b_0 = comprimento ideal de ligação (Ǻ);

θ = ângulo formado entre as ligações;

θ_0 = ângulo ideal formado entre as ligações.

Figura 3.13 - Ilustração correspondente a interação cruzada ligação-ângulo (Konstatinova, 2005)

As diversas constantes presentes nas equações dos campos de força devem ser determinadas para cada sistema molecular a ser estudado.

O método de CF é de natureza empírica. Seus termos, no entanto, são ajustados, parametrizados, para reproduzirem as propriedades de geometria molecular, densidade e pressão de vapor. Essas últimas, determinadas experimentalmente.

O valor numérico encontrado nas expressões matemáticas determinadas na função campo de força não tem significado físico. Entretanto, os valores relativos refletem a energia conformacional. Se esse valor for medido no mesmo ponto inicial de energia, é possível comparar a estabilidade relativa entre moléculas que apresentam o mesmo número de átomos e tipo de ligação. Porém, como na maioria das vezes essa condição não é satisfeita, este método não é recomendado para estas finalidades. Desse modo, para fins de comparação, deve-se adotar a premissa de mesmo ponto inicial de energia como base de cálculo.

Os campos de força estão limitados a combinações particulares de átomos como, por exemplo, proteínas, ácidos orgânicos e ácidos nucleicos. Registram-se, no entanto, progressos em relação ao desenvolvimento de campos de força para

serem extendidos a toda tabela periódica, embora ainda continuem a persistir problemas sistemáticos para obtenção dos parâmetros, como mencionado anteriormente (Weiner, 1984; Jorgensen & Tirado-Rives, 1988; Allinger, 1989).

Alguns dos campos de força atualmente disponíveis, nos programas baseados em mecânica molecular, são: COMPASS, GROMOS87, GROMOS96, GROMACS, AMBER, CHARMM, CVFF, CFF91, OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations), MM2, MM3, MM4, MMF94. Sendo estes quatro últimos, melhoramentos do MM+.

A validação final do modelo é realizada através de comparação frente às propriedades experimentais conhecidas.

3.2.3 Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular, DM, fornece informações sobre o comportamento dinâmico microscópico, dependente do tempo, dos átomos individuais que compõem o sistema (Burkert & Allinger, 1982; Holtje et al., 2003).

Com base na MM, a DM utiliza os conceitos de CF para resolução das equações do movimento no tempo para obtenção de propriedades macroscópicas. A DM detalha a nível atômico as transformações ocorridas em uma dada molécula, macromolécula ou complexo como uma função do tempo (Δt).

Matematicamente, uma vez definido o CF, é possível calcular as forças intra e interatômicas que atuam sobre cada átomo. Basta integrar as equações de movimento 10 e 11, obtidas a partir da segunda lei de Newton, para obter a posição e a velocidade de cada partícula em função do tempo.

As equações de movimento citadas acima são descritas pelas equações 10 e 11.

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{a} \qquad (10)$$

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} \qquad (11)$$

Onde:

$\vec{a}$ = vetor aceleração do átomo;

$\vec{r}$= vetor distância percorrida pela partícula;

$\vec{v}$ = vetor velocidade da partícula;

t = tempo.

Um dos métodos mais utilizados em DM para integrar as equações de movimento é o algoritmo de Verlet (Allen & Tildesley, 1987), obtido através da expansão em série de Taylor.

O intervalo de tempo usado nas simulações de DM é dado como passo da integração e permite simular os movimentos de maior frequência do sistema, que muitas vezes são as vibrações das ligações.

Vale ressaltar que a função tempo é uma característica marcante que diferencia a MM da DM. Enquanto a MM é um método da modelagem molecular envolvido na busca de conformações de mínimo de energia, a dinâmica molecular busca uma sucessão de conformações, que resultará em uma trajetória. Essa trajetória descreve como as posições e velocidades dos átomos variam em função do tempo, essencial para o entendimento da dinâmica de um sistema.

A DM (Haile, 1992; Ercolessi, 1997; Rapaport, 2001) apresenta conceitualmente a inclusão de algumas características ao processo dinâmico do sistema molecular, como: o termo de energia cinética na energia total e o ajuste da temperatura do sistema. Diferentemente, a MM não apresenta o ajuste de temperatura do sistema, representando, no entanto, a otimização de geometria de um sistema molecular à temperatura de zero Kelvin.

Dentre as propriedades que podem ser obtidas através de simulações de DM estão: densidade, viscosidade, pressão de vapor, conformação de micro e macromoléculas, mudanças conformacionais em compostos decorrentes de mudanças no meio, entre outras.

As simulações de dinâmica molecular utilizam para o cálculo das forças intra e intermolecular, campos de força da mecânica molecular. E como em qualquer modelo, estes campos precisam estar parametrizadas para descrever as propriedades do sistema em estudo. Desta forma, quanto melhor for a parametrização, mais precisos serão os resultados obtidos e melhor será a reprodução das propriedades comparadas àquelas obtidas experimentalmente.

Tão importante quanto a qualidade dos parâmetros do CF escolhido, é o tamanho da simulação ou amostragem realizada. O tempo de integração na dinâmica molecular representa o espaço conformacional varrido pela simulação. Seu valor varia de acordo com o sistema e restrições a ele impostas. Sistemas totalmente livres possuem tempo de integração menor, que irá aumentar a medida que os sistemas apresentam restrições nas ligações e ângulos (Leach, 2001).

É importante a adequação desse tempo. Se pequeno:

- cobrirá somente uma pequena parte do espaço conformacional;
- irá gerar ausência de equilíbrio do sistema;
- será insuficiente para que as propriedades de interesse se manifestem ou que mudanças realizadas no sistema possam ser observadas.

Em contrapartida, se elevado:

- acarretará em instabilidades ocasionadas por grandes mudanças de energias envolvidas;
- elevará o custo computacional.

Apesar da simplicidade e de ser capaz de fornecer informações diretas sobre a evolução temporal do sistema, a Dinâmica Molecular apresenta como limitação a representação real do movimento molecular (Leach, 2001). Isso ocorre devido a precisão dessa informação depender do conhecimento do nível de interação entre os átomos, que é dado apenas quando há a introdução de efeitos quânticos, ignorados pelo modelo.

3.3 Métodos Quânticos

Os métodos quânticos utilizam as leis da mecânica quântica e representam os orbitais moleculares como uma combinação linear dos orbitais atômicos.

A mecânica quântica (QM) representa explicitamente os elétrons em seus cálculos, tornando possível a derivação de propriedades moleculares dependentes da distribuição eletrônica e a investigação de processos químicos, como quebra e formação de ligações, com destaque para reações químicas (Leach, 1998).

A representação explícita dos elétrons é um ponto em que a QM difere da MM. Outro, é o custo computacional superior da mecânica quântica, em função dos seus cálculos envolverem equações mais complexas.

A função de onda descrita pelo movimento dos elétrons, aplicada a um volume infinitesimal gera como resultado a probabilidade de encontrar o elétron no volume de controle.

Os métodos quânticos, ab initio e semi-empírico, se baseiam na solução da equação de Schrödinger. Esta equação é apresentada a pela equação 12.

$$H\,\Psi(r,t) = E\,\Psi(r,t) \qquad (12)$$

Onde:

E = energia total desejada do sistema (eletrosfera e núcleo);

Ψ = função de onda que caracteriza o movimento da partícula;

$\hat{H}$ = operador Hamiltoniano.

De acordo com o 1° postulado da QM, o estado $\Psi(r,t)$ é a descrição mais completa que pode ser dada a um sistema físico. Ele descreve o estado do sistema em função do tempo e de coordenadas espaciais das partículas que o compõem (Atkins & Friedman, 1997).

A função de onda isoladamente não tem significado físico. Porém, seu produto por seu complexo conjugado tem. A interpretação feita é como sendo a probabilidade de se encontrar uma partícula em determinado ponto do espaço (Leach, 1998; Atkins & Friedman, 1997).

O operador Hamiltoniano apresentado na equação de Schrödinger é composto por contribuições energéticas - energia cinética e potencial - na energia total. Essas contribuições podem ser desmembradas em termos eletrônicos e nucleares, tais como: energia cinética dos elétrons e dos núcleos, energia potencial de atração elétron-núcleo e energia potencial de repulsão inter-eletrônica e inter-nuclear (Atkins & Friedman, 1997; Cramer, 2004).

A aproximação de Born-Oppenheimer possui as seguintes características:

- considera que os elétrons numa molécula se movem num campo de núcleos fixos;

- despreza os termos de energia cinética do núcleo;
- considera constante o termo de repulsão entre os núcleos;
- prevê o movimento dos núcleos numa velocidade menor comparado ao movimento dos elétrons;
- permite que a equação de Schrödinger possa ser separada independente do tempo em duas equações: eletrônica e nuclear, uma vez que trata as informações nuclear e eletrônica distintamente.

Na prática, entretanto, permanece inevitável a geração de erro residual oriundo dessas aproximações. Porém, é impossível eliminá-lo completamente. De modo a minimizá-lo, cada sistema será estudado de acordo com as suas particularidades, assegurando manter seus cálculos factíveis.

3.3.1 Métodos AB INITIO

Os métodos ab initio se baseiam na equação fundamental da mecânica quântica para determinar as propriedades dos sistemas moleculares, tendo como dados somente constantes físicas. Ele descreve o movimento de uma partícula através do espaço como função do tempo e de um campo externo.

Seu custo computacional é superior aos anteriormente apresentados em função da maior complexidade das equações utilizadas. Em contrapartida, essa maior complexidade possibilita também a geração de resultados mais precisos. Tem-se, então, que esse método deve ser preferencialmente empregado, se o tamanho do sistema permitir.

Os programas quantum mecânicos ab initio não incluem aproximações além das até então discutidas e representam os orbitais, atômicos e moleculares, através dos chamados conjuntos de base.

A princípio, esses programas, independente do método utilizado, eventualmente convergem para a solução exata das equações fundamentais à medida que o número de aproximações é reduzido. A diferença entre os métodos existentes se baseia na calibração diferenciada dos cálculos.

Um conjunto de base mínimo contém um número limitado de funções, apenas necessárias para acomodar todos os elétrons de um átomo, mantendo uma simetria

esférica. Com esse conjunto de funções não é possível representar distribuições não uniformes de elétrons, sendo necessárias duas soluções.

A primeira solução é usada para se obter uma maior flexibilidade na descrição dos elétrons. Nela, utiliza-se os chamados conjuntos de base de valência dividida, nos quais as funções que representam os elétrons de valência são divididas em dois componentes: um mais interno e compacto e outro, mais externo e difuso. O conjunto interno representa ligações mais intensas como as ligações σ, enquanto o externo representa as ligações mais difusas, como uma ligação π.

Outra solução permite a possibilidade de pequenos deslocamentos do centro de carga eletrônica em relação às posições nucleares. Isso é praticável através da introdução de funções de número quântico secundário maior, nos chamados conjuntos de base de polarização. Os conjuntos de base contendo funções difusas representam melhor sistemas aniônicos e estados excitados.

Assim, o maior problema do conjunto de base mínimo é a impossibilidade se expandir ou contrair os orbitais para que sejam ajustados ao ambiente molecular.

Considerando as simplificações aplicadas, os métodos ab initio mais simples se baseiam na teoria de Hartree-Fock (HF). Essa teoria considera a interação elétron-elétron como uma interação com um campo médio. Dessa forma, a influência que cada elétron exerce sobre o outro não é considerada. Por esta teoria, a probabilidade de se encontrar um elétron em determinada região do espaço é função apenas da distância do núcleo, e não da distância dos demais elétrons. Assim, as energias calculadas pelo método HF são sempre superestimadas e a diferença da energia obtida e real é denominada energia de correlação, que é função do movimento de um elétron na presença dos demais elétrons.

Dos programas disponíveis, tem-se que a maioria dos cálculos ab initio faz uso da aproximação de Born-Oppenheimer, a qual simplifica significativamente a equação de Schrödinger por considerar que não há deslocamento dos núcleos atômicos durante o cálculo.

3.3.2 Métodos Semi-Empíricos

Nos métodos semi-empíricos são considerados somente os elétrons da camada de valência. Deste modo, os elétrons das camadas internas são considerados como rígidos e representam o núcleo.

Esse método, assim como o método HF, se utiliza de simplificações matemáticas, que fazem o uso de aproximações e parametrizações em seus cálculos.

É um método também disponível para a obtenção de cargas atômicas, necessárias para a parametrização de campos de força de mecânica molecular.

O método semi-empírico é tipicamente menos preciso, uma vez que emprega alguns parâmetros experimentais. Em geral, esses parâmetros são obtidos de modelos aceitáveis de átomos ou de moléculas relacionadas, tal como aproximações de alguns elementos da base teórica.

Em geral, dada a sua simplificação, o método fornece informações estruturais com um custo razoável de tempo de cálculo, o que permite que seja utilizado em moléculas grandes.

Uma série de programas tem sido desenvolvidos com esse tipo de método. O objetivo principal é tornar os cálculos de orbitais moleculares acessíveis aos não especialistas.

A literatura aponta dois métodos semi-empíricos como sendo os de maior uso até hoje: AM1 (Austin Model 1 ou Modelo Austin 1) e o PM3 (Parametric Method 3 ou Método Paramétrico 3). Ambos incorporam aproximações semelhantes, mas diferem nas suas parametrizacões.

Os métodos semi-empíricos têm aplicação limitada a sistemas que contêm elementos para os quais foram desenvolvidos parâmetros correspondentes. A parametrização para esses métodos foi desenvolvida para reproduzir uma série de dados experimentais, incluindo geometrias de equilíbrio, calores de formação, momentos de dipolo e energias de ionização.

Alguns desses métodos estão presentes em pacotes de programas de domínio público, como o popular programa de cálculo de orbitais moleculares MOPAC (Molecular Orbital PACkage), e em muitos pacotes comerciais. Recentemente, foram apresentadas duas novas parametrizações do modelo semi-

empírico, o RM1 (Recife Model 1) e o PM6 (Parametric Method 6), que disponibiliza parâmetros para 70 elementos da tabela periódica, incluindo metais de transição.

3.3.3 Funcional de Densidade

Um modelo alternativo ao baseado em orbitais moleculares é o modelo de funcional de densidade (DFT).

O princípio básico desse modelo é escrever a energia do sistema eletrônico em termos de um funcional de densidade eletrônica, ρ. A teoria do funcional de densidade fornece a distribuição das cargas em uma molécula, ao presumir um hamiltoniano aproximado com interação exclusiva entre pares, sob a aproximação de Born-Oppenheimer e após desprezar os efeitos relativísticos.

A primeira abordagem foi dada por Thomas e Ferni, em 1927. Essa abordagem considera a premissa de que os elétrons estão distribuídos uniformemente no espaço. Desse modo, aproximam a distribuição dos elétrons através de argumentos estatísticos (Te Velte et al., 2001).

Nesse modelo, a energia do átomo é dado por:

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + V_{núcleo-elétron}[\rho] + V_{elétron-elétron}[\rho] \quad (13)$$

Sendo $T_{TF}(\rho)$:

$$T_{TF}(\rho) = C\int \rho^{5/3}(r)d^3r + \frac{1}{8}\frac{h^2}{m}\int \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)}dr \quad (14)$$

Onde:

$E_{TF}[\rho]$ = energia do sistema;

$T_{TF}(\rho)$ = energia cinética;

$V_{núcleo-elétron}[\rho]$ = energia potencial do núcleo;

$V_{elétron-elétron}[\rho]$ = energia potencial de repulsão elétron-elétron;

h = constante de Planck;

r = raio da órbita do elétron;

m = massa do átomo;

ρ(r) = densidade eletrônica do átomo de raio r;

C = constante.

A energia obtida pelo modelo de Thomas e Ferni apresenta como limitação resultados de energia aproximada, uma vez que não representa a interação de troca.

Na década de 60, Khon-Sham publicou trabalhos na mesma linha, baseando-se que a energia do sistema pode ser calculada aplicando uma função densidade eletrônica para um elétron, a um sistema de N elétrons interagindo, pela introdução de um potencial elétron-núcleo, somado a um potencial de repulsão elétron-elétron e energia cinética à um potencial de troca e correlação. A equação de Khon-Sham está representada pela equação 15 (Leeuwen, 1994).

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + V_{núcleo-elétron}[\rho] + V_{elétron-elétron}[\rho] + E_{troca}[\rho] + E_{corr}[\rho] \quad (15)$$

Nota-se que nesse modelo, foram incluídas as energias de troca e de correlação. A primeira é introduzida para correção do valor de energia, que é reduzido pelo fato dos elétrons de mesmo spin ficarem separados. A segunda é necessária para representar a energia de interação entre os elétrons. Através da inclusão destes dois termos, tem-se que a energia de um conjunto de elétrons, sob influência de um campo externo, é depende unicamente da densidade eletrônica. Logo, como a energia é expressa como uma função de uma única “variável”, as equações que resultam da aplicação desse modelo são mais simples. Essas “variáveis” representam o conjunto de funções de onda de um elétron.

Existem vários funcionais de troca e correlação, como também existem funcionais híbridos, que incluem tanto a energia de troca quanto de correlação.

Alguns funcionais foram desenvolvidos a partir da mecânica quântica fundamental e outros, a partir da parametrização de funções que melhor reproduzem resultados experimentais. Desse modo, pode-se dizer que há versões ab initio e semi-empíricas do modelo DFT. Atualmente, um dos modelos mais utilizados é o modelo do funcional de troca híbrido de 3 parâmetros de Becke e do funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (B3LYP), em função da qualidade dos seus resultados, particularmente para moléculas orgânicas.

Na representação dos orbitais moleculares, o método Khon-Sham, utiliza funções de base do tipo Slater (Te Velte, 2001), expressa como:

$$f(r) = Y_{lm}(\Omega) r^{n} e^{(-\zeta r)} \qquad (16)$$

Onde:

Z = parâmetro que controla a extensão radial da função;

$Y_{lm}(\Omega)$ = função harmônica dada em coordenadas esféricas.

Como citado anteriormente, o método DFT não considera os efeitos relativísticos. No entanto, esses efeitos podem ser incorporados de forma aproximada pelo uso da equação de ZORA (Zero Order Relativistic Regular Approximation), na descrição da energia (Lenthe, 1996).

Com a utilização dessa equação, obtém-se resultados mais precisos das energias dos elétrons na região do núcleo e resultados mais refinados da energia dos elétrons externos, que participam da camada de valência.

A principal diferença da tecnologia do método DFT em relação ao método Hartree-Fock (HF) é que para o método HF, a variável fundamental é a função de onda, enquanto no método DFT, é a densidade eletrônica. Semelhantemente ao método HF, o DFT utiliza funções de base para a descrição da densidade eletrônica.

A vantagem do método DFT em relação aos métodos HF é que o DFT apresenta grande agilidade computacional ao mesmo tempo em que oferece boa exatidão.

3.4 Técnicas de Otimização

3.4.1 Minimização de Energia

A otimização da geometria é uma técnica que visa encontrar um conjunto de coordenadas que minimizam a energia do sistema de interesse, através de um algoritmo matemático adequado.

Uma vez calculada a energia para uma série de coordenadas num dado sistema molecular em função do campo de força a que está submetido, busca-se explorar sobre a superfície a direção de decréscimo de energia a fim de determinar a região de mais baixa energia, ou seja, de mínimo de energia local.

De acordo com as características do sistema e suas dimensões, a superfície pode apresentar um número elevado de mínimos locais de energia, como representado no gráfico da figura 3.14.

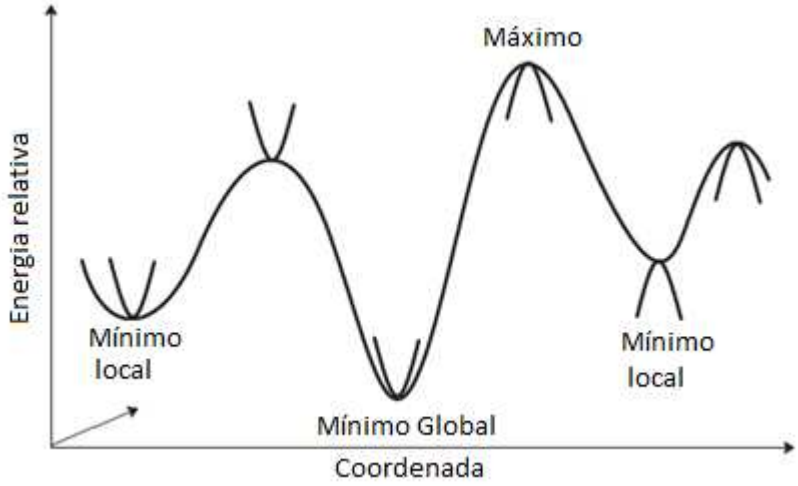


Figura 3.14 - Ilustração correspondente a energia de superfície multi-dimensional (Foresman & Frisch,1996)

As regiões de mínimo local correspondem a pontos no espaço onde todas as forças sobre os átomos do sistema estão balanceadas. Esses pontos são pontos estacionários da função de energia, como por exemplo, pontos onde a primeira derivada é zero. O ponto de mínimo local de menor valor é o ponto de mínimo global. Na maioria dos casos, no entanto, o ponto estacionário objetivado é o mínimo da função, representado matematicamente quando todas a derivadas segundas são positivas. Porém, em alguns casos, este ponto-objetivo pode variar.

Dependendo do número de graus de liberdade presente no sistema, há um elevado número de mínimos locais e a busca pelo mínimo global de energia se torna bastante complexa e inviável. Nesse caso, a forma que se utiliza para explorar tal superfície passa a ser dada pela minimização da energia potencial molecular.

A técnica de minimização de energia usa somente uma pequena parte do espaço de configurações, onde se atribui ajustes de geometria. Os pontos onde esses ajustes são atribuídos são (Burkert & Allinger, 1982; Pascutti, 2002):

- nas posições atômicas, através da relaxação das distorções nas ligações químicas;
- nos ângulos entre ligações;
- nas interações de van der Waals.

O sistema minimizado possui força relativamente pequena sobre cada átomo e serve como estrutura de partida para iniciar as simulações de DM, uma vez que foram eliminados os maus contatos entre átomos.

Os algoritmos de minimização mais conhecidos são:

- método steepest descent;
- método dos gradientes conjugados;
- método de Newton-Raphson.

O método steepest descent usa a derivada primeira para determinar a direção do mínimo de energia. Essa técnica é robusta e é usada para minimizar inicialmente uma estrutura que está longe de um ponto de mínimo. A minimização por este método possui eficiência menor, quando comparado quando utiliza-se o algoritmo dos gradientes conjugados ou o método de Newton-Raphson. As dificuldades apresentadas por esse método podem ser reduzidas através de uma simples modificação deste método, transformando-o no método dos Gradientes Conjugados ou de Fletcher e Reeves (Arfken, 1985; Morse & Feshbach, 1953).

A técnica de gradientes conjugados utiliza informação das primeiras derivadas prévias para determinar uma direção ótima da busca. Desse modo, a nova direção a ser minimizada é formada pela composição da direção do gradiente da função com um resíduo da direção anteriormente minimizada. Esse método é projetado para exigir menos cálculos que o método de Newton e apresentar taxas de convergência maiores que as do método do gradiente. Seu procedimento iterativo de otimização é

projetado para obter soluções exatas para problemas quadráticos em um número finito de iterações (Hestenes & Stiefel, 1952).

Vale destacar outras propriedades características desse método:

- cada interação é, pelo menos, tão eficiente quanto uma interação do método do gradiente, a partir do mesmo ponto;
- cada ciclo de P iterações é equivalente a uma iteração do método de Newton;
- não existe necessidade de se realizar qualquer tipo de busca unidirecional, ao contrário do método de Newton modificado;
- custo computacional de cada iteração é comparável ao custo de uma iteração do método do gradiente;
- tem como vantagem de cálculo, a produção de um processo iterativo com convergência mais uniforme.

O método de Newton-Raphson usa tanto as derivadas primeiras quanto as segundas da função. Assim, além de utilizar as informações do gradiente, utiliza a curvatura para predizer onde a função mudará a direção ao longo do gradiente. Apesar de apresentar uma taxa de convergência bem maior que o método do gradiente, o método de Newton é excessivamente custoso e numericamente instável do ponto de vista computacional, pois exige a inversão, a análise espectral e armazenagem de uma matriz que, apesar de simétrica, é da ordem do número de parâmetros P a serem ajustados (Fletcher, 1980; Kreysig, 1993).

Após a minimização de energia, o sistema é gradualmente aquecido para a temperatura de interesse T_0, atribuindo as velocidades iniciais de todas as partículas através de uma distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Os pontos determinados pela função energia, obtidos a partir da química computacional, na maioria dos métodos de otimização, estão próximos ao ponto estacionário e as configurações finais não se diferenciam muito das iniciais.

3.5 Programas de Modelagem Molecular

Os métodos e softwares a serem utilizados devem ser apoiados nas referência bibliográficas, ambiente de processamento e capacidade do hardware a ser utilizado, tempo de análise computacional disponível, categoria, custo e

aplicabilidade. Esses principais critérios ditados nessa seleção serão melhor detalhados a seguir:

- Referência: O software selecionado deve ter sido adotado em sistemas similares, baseado em literatura de referência;

- Ambiente de processamento: O software selecionado deve possuir capacidade de processamento em ambiente compatível ao sistema operacional do computador utilizado;

- Capacidade do hardware: A capacidade de processamento do hardware deve ser suficiente, levando em consideração os recursos a serem utilizados e a complexidade dos cálculos que serão realizados;

- Tempo de análise computacional: O tempo computacional para realização dos cálculos e modelagem deve ser compatível com o tempo disponível para evolução do trabalho, permitindo a sua viabilidade no tempo estimado;

- Custo: O custo do software deve ser levado em consideração na seleção, assim como a sua versão disponível para estudo. Verificar se existe versão acadêmica disponível ou softwares gratuitos;

- Aplicabilidade: O software selecionado deve ter a capacidade de modelagem do sistema proposto, assim como o resultado das suas reproduções devem ser próximas dos resultados obtidos pelos métodos experimentais.

A seguir, nos próximos tópicos, serão apresentados os softwares utilizados neste trabalho, com sua descrição e principais características atribuídas.

3.5.1 Material Studio

Material Studio (ACCELRYS 2009 Materials Studio 4.3, Accelrys Software Inc., San Diego, CA92121, USA) é um ambiente de simulação avançado, de fácil utilização, que permite a previsão de relações de estrutura atômica e molecular juntamente com avaliação de propriedades e comportamento. Dentre os seus benefícios estão:

- redução no custo computacional;
- oferece grande variedade de métodos baseados em interações clássicas entre átomos e moléculas;

- permite melhor compreensão da relação entre estrutura atômica e molecular;
- fornece maior gama de recursos de simulação - quantum, atomística, mesoescala, estatística, analítica - e ferramentas de análise;
- geração de resultados precisos para cálculos estruturais, termofísicos, propriedades eletrônicas e óticas dos materiais.

Além disso, a ampla gama de soluções do Material Studio permite aos investigadores avaliar materiais, em vários tamanhos de partículas e escalas de tempo, a fim de prever as propriedades com maior precisão e avaliar o desempenho no menor tempo possível.

Esse software realiza cálculos de mecânica quântica baseado em moléculas e estruturas periódicas, incluindo métodos DFT, QM e MM; além de cálculos semi-empíricos.

Nesse ambiente é possível a construção, manipulação e visualização desde átomos, moléculas, materiais cristalinos, superfícies, polímeros, até estruturas de mesoescala. Sua visulização se dá através de dados textuais, tabelas, mapas, gráficos, imagens e animações. O Material Studio foi desenvolvido para rodar sobre plataforma Windows e Linux.

3.5.2 Gaussian 03W

Gaussian 03 é o programa da série Gaussian de programas de estruturas eletrônicas. Ele prevê energias, estruturas moleculares, frequências de vibração de sistemas moleculares, juntamente com inúmeras propriedades moleculares derivadas dos tipos computacionais básicos. Ele pode ser usado para estudar moléculas e reações, incluindo as espécies estáveis e instáveis ou não-observáveis, assim como estruturas de transição intermediárias ou de curta duração.

Gaussian 03W é um programa desenvolvido para trabalhar sobre plataforma Windows e Linux que realiza cálculos computacionais usados para modelar várias propriedades, dentre elas:

- energias usando ampla variedade de métodos, incluindo HF, DFT, MP2 e métodos de alta acurácia como G3, CBS-QB3 e W1U;

- geometria de estruturas de equilíbrio e estados de transição (otimizadas em coordenadas internas redundantes), incluindo estrutura de transição QWT2;
- espectro vibracional, incluindo índice de refração, análises vibracionais anarmônica e rotação;
- propriedades magnéticas, incluindo ressonância magnética nuclear;
- mecanismos de reações;
- determinação de parâmetros físico-químicos;
- propriedades termodinâmicas;
- barreiras energéticas (estados de transição);
- análises conformacionais.

O Gaussian 03 possibilita o estudo de compostos e reações sobre uma ampla gama de condições, como em fase gasosa ou em solução, estado sólido mediante ao uso de condições de contorno e estudo de estados excitados através de vários métodos (CASSCF e RASSCF, DFT dependente do tempo e SAC-CI).

É um software de referência em termos de métodos ab initio, sendo seu criador John Pople ganhador do prêmio nobel por sua contribuição na química da modelagem molecular.

3.5.3 GaussView 3.0

O GaussView 3.0 é a interface gráfica do Gaussian, imprescindível tanto para facilitar a importação das moléculas a serem processadas no Gaussian como para visualizar os resultados. Ele também permite a construção das moléculas de interesse, configuração das ligações e visualização destas, bem como a geração de dado de entrada das espécies em estudo para o programa de cálculos – Gaussian 03W. Além disso, inclui um avançado modelador molecular, que pode ser usado para a construção e exame das três dimensões moleculares.

CAPÍTULO 4

4 METODOLOGIA

4.1 Modelagem das estruturas

A construção das estruturas foi realizada no software Materials Studio (v.4.3).

As estruturas dos asfaltenos em análise foram desenhadas conforme representação proposta por Carauta et. al. (2005b). Já dos inibidores, seguiram indicação de compostos que apresentam efetividade à aplicação (Moreira, 1997). A representação das estruturas dos asfaltenos é ilustrada nas figuras 4.1 a 4.4, cuja nomenclatura está baseada no artigo citado acima, sob aspecto subjetivo.

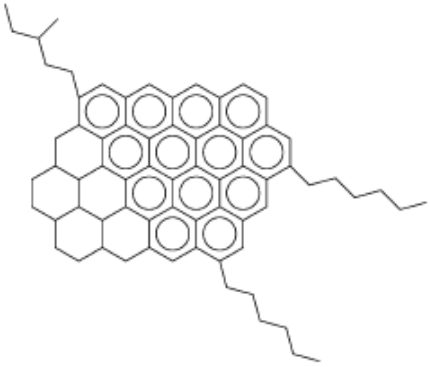


Figura 4.1- Asfalteno AA (Caruta, 2005b)

A estrutura AA é representada pela fórmula molecular $C_{70}H_{65}$, de massa molecular 905 g/mol, composta por 13 anéis aromáticos e 5 anéis naftênicos, contendo três cadeias alifáticas laterais de 6 carbonos, cada.

Figura 4.2 - Asfalteno AC (Carauta, 2005b)

A estrutura AC é representada pela fórmula molecular $C_{68}H_{65}$, de massa molecular 881 g/mol, composta por 12 anéis aromáticos e 5 anéis naftênicos, contendo três cadeias alifáticas laterais de 6 carbonos, cada.

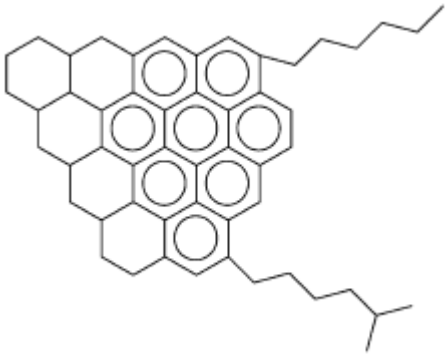


Figura 4.3 - Asfalteno BB (Carauta,2005b)

A estrutura BB é representada pela fórmula molecular $C_{53}H_{54}$, de massa molecular 690 g/mol, composta por 8 anéis aromáticos e 5 anéis naftênicos, contendo duas cadeias alifáticas laterais, uma com 6 e outra com 7 carbonos.

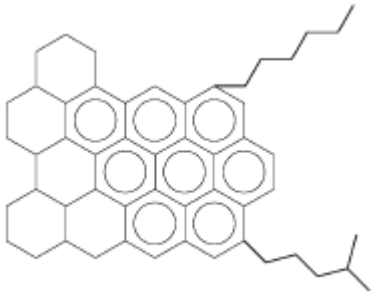


Figura 4.4 - Asfalteno BD (Carauta,2005b)

A estrutura BD é representada pela fórmula molecular $C_{53}H_{53}$, de massa molecular 681 g/mol, composta por 8 anéis aromáticos e 5 anéis naftênicos, contendo duas cadeias alifáticas laterais de 6 carbonos, cada.

4.2 Energia de estabilização

4.2.1 Método clássico

Usando a mecânica molecular, as moléculas construídas (ver item 5.1) foram inicialmente submetidas à otimização para relaxação das estruturas.

Em todas as simulações, foi utilizado o campo de força COMPASS (v.4.3) ("Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies") (Sun et al., 1998) até gradiente inferior a 0,001 Kcal $mol^{-1}A^{-1}$. As interações não ligadas foram empregadas. Definidos como contato estérico, a força de Van der Waals, e eletrostático, a interação de Coulomb.

Na otimização, foram adotadas as premissas:

- algoritmo: método de gradiente conjugado;
- nível de convergência: customizado;
- número máximo de interações: inibidores: 5000;
  asfaltenos: 10000.

Após a obtenção da estrutura minimizada, foi realizada a dinâmica molecular, incluída no módulo Discover, a fim de encontrar a melhor conformação espacial.

Às estruturas minimizadas de inibidor, foram aplicadas condições periódicas de contorno no "ensemble" NVT, a 298K, com tempo de passo de 1femtosegundo (fs) e tempo de dinâmica de 100 picosegundos (ps).

Para as estruturas minimizadas de asfaltenos, esses parâmetros foram mantidos, alterando apenas o tempo de dinâmica, que passou a ser 500 ps.

Concluída a dinâmica, o estudo seguiu para a análise energética, onde foi verificada a evolução da energia.

Essa análise, foi obtida através do gráfico E(Kcal/mol) x número da estrutura, gerado pelo arquivo de cada estrutura que foi submetida à dinâmica (.xtd), utilizando a função "Analysis" do módulo Discover.

No mapeamento energético, foram descartados os primeiros picosegundos (ps), considerados como tempo de relaxação do sistema e busca de equilíbrio termodinâmico. O tempo de relaxação é previsto para estabilização de comprimentos, diedros, e varia de acordo com a 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. Esse número foi posteriormente transcrito para verificação da conformação da estrutura. Os arquivos gerados foram armazenados.

Para o asfalteno, foram selecionadas as 10 estruturas mais estáveis. E para o inibidor, foram selecionadas as 5 estruturas mais estáveis. O número de estruturas selecionadas seguiu indicações do método. Este número é pequeno por se tratar de uma otimização inicial, onde espera-se pequena variação de energia das estruturas.

As estruturas mais estáveis foram novamente minimizadas por MM. A otimização seguiu o mesmo padrão das condições aplicadas inicialmente para cada estrutura.

Os valores das energias, obtidos pela segunda otimização, foram tabelados e serão apresentadas na seção 5.2.1.

Em resumo, a estruturação da metodologia empregada, para definição da estrutura mais estável de cada inibidor e asfalteno, é representada pelos diagramas ilustrados nas figuras 4.5 e 4.6.

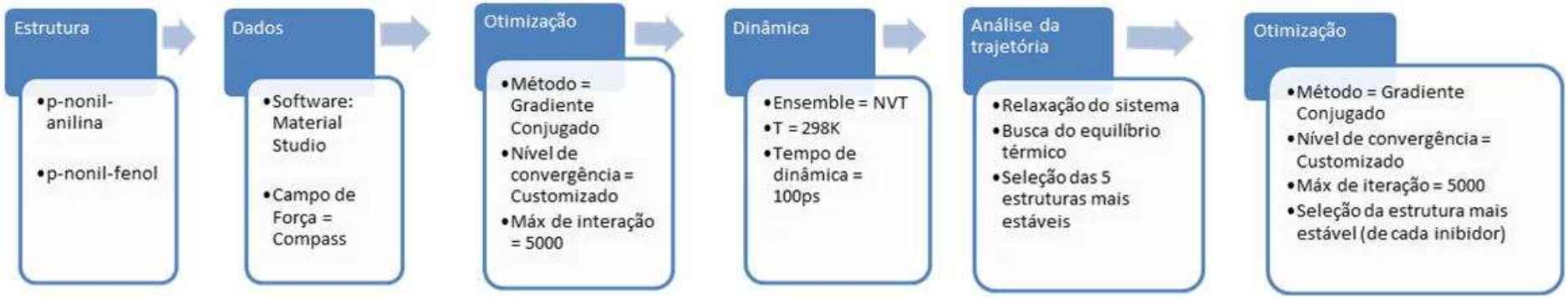


Figura 4.5 - Diagrama de definição da estrutura mais estável de cada tipo de inibidor

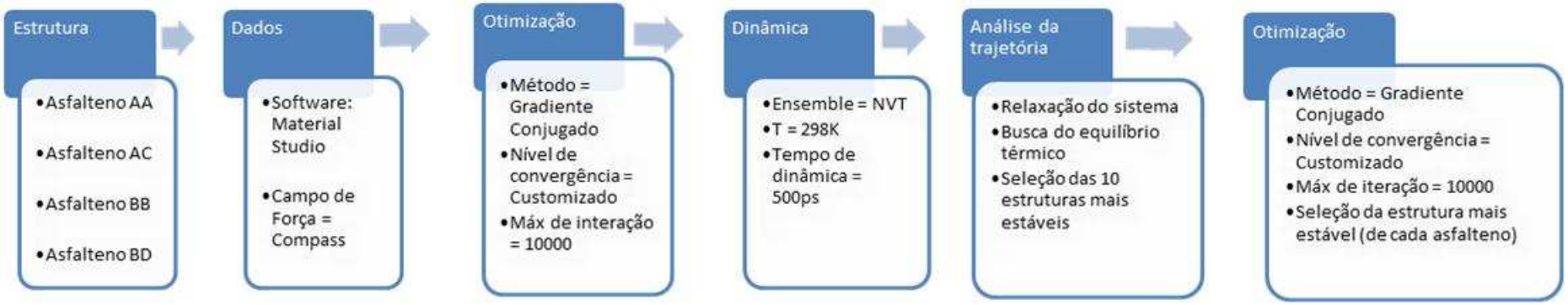


Figura 4.6 - Diagrama de definição da estrutura mais estável de cada tipo de asfalteno

Dando continuidade ao estudo de obtenção da energia de estabilização dos compostos, partiu-se para verificação do sistema inibidor-asfalteno.

Para construção desse sistema, foi realizado o estudo de “docking”. Nesse estudo é possível verificar a afinidade de interação inibidor-asfalteno.

O docking utilizado foi o manual. Os modelos inibidor-asfalteno foram construídos a partir das estruturas mais estáveis, dos asfaltenos e inibidores, selecionadas no procedimento anteriormente descrito. Na aproximação desses compostos, foi considerada uma distância entre as camadas de 3,6 a 4Å, conforme indicação da literatura – Dickie & Yen, 1967; Andersen et al., 2005.

Neste processo, diferentes orientações espaciais do inibidor em relação ao asfalteno foram testadas. A princípio, o procedimento foi realizado para uma estrutura de asfalteno escolhida em relação aos dois inibidores. O resultado fornecerá a posição preferencial do inibidor em relação ao asfalteno.

Definidas as posições mais estáveis, o estudo seguiu para os demais asfaltenos, tendo como vantagem a economia de tempo computacional.

A escolha do asfalteno seguiu o critério de estrutura mais simples, para fins de agilidade dos cálculos. O asfalteno escolhido foi o de denominação BB.

Foram estudados os três tipos de orientações mais citados na literatura, que são: FF (“face-to-face”), FT (“face-to-tail”) e TT (“tail-to-tail”). Ainda na orientação FF, foram testadas diferentes angulações do inibidor em relação ao asfalteno.

Para padronização da angulação do inibidor em relação ao asfalteno, foi adotada a seguinte técnica:

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

Para fins de visualização, a figura 4.7 representa a orientação FF do inibidor em relação ao asfalteno no ângulo de 0°. Neste exem plo, estão representados como inibidor e asfalteno: *p*-nonilanilina e asfalteno BB.

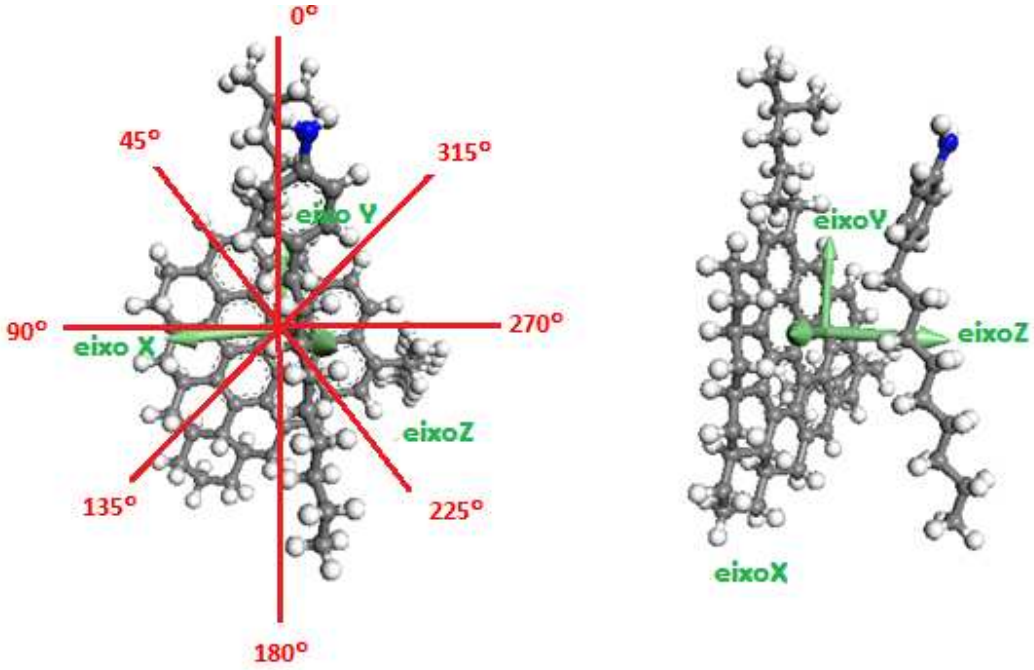


Figura 4.7 - Inibidor em relação ao asfalteno – Posição FF - Rotação 0°

Para o asfalteno selecionado, esse procedimento foi realizado para os dois inibidores. Dessa forma, para cada sistema inibidor-asfaltenoBB, foram estabelecidas 8 orientações FF: 0°, 45°, 90°, 135°, 180°, 225°, 270° e 315°.

A posição FT mencionada está representada segundo ilustração da figura 4.8.

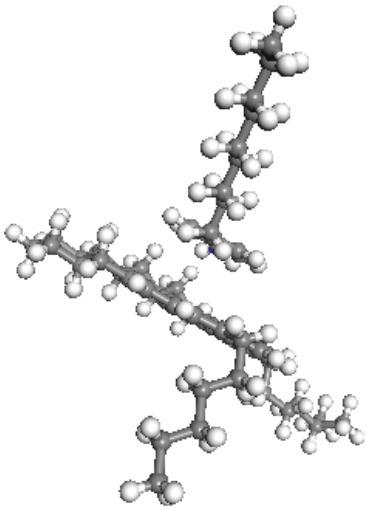


Figura 4.8 - Inibidor em relação ao asfalteno - Posição FT

Na orientação TT, foram testadas 3 posições, que estão representadas nas figuras 4.9 a 4.10.

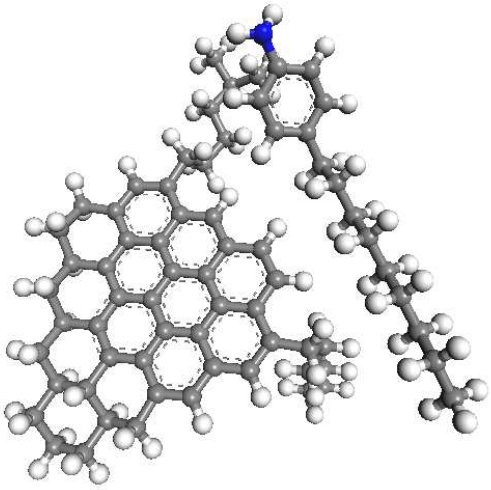


Figura 4.9 - Inibidor em relação ao asfalteno - Posição TT 1

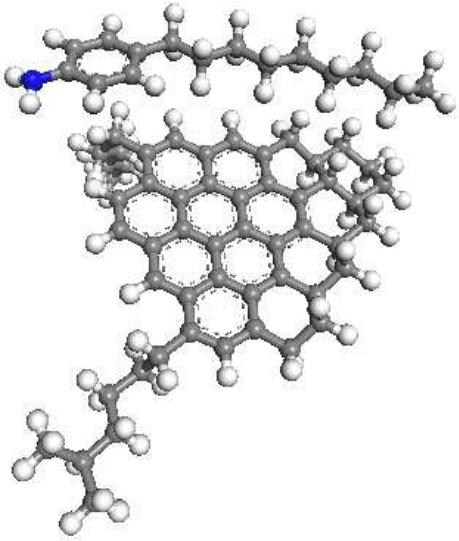


Figura 4.10 - Inibidor em relação ao asfalteno - Posição TT 2

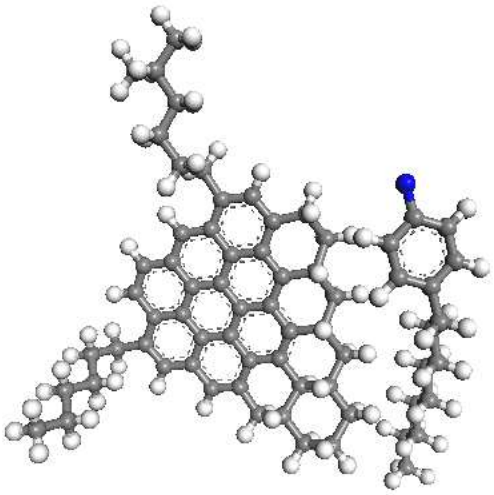


Figura 4.11 - Inibidor em relação ao asfalteno - Posição TT 3

Em suma, foram totalizadas 12 orientações (FF:8, FT:1, TT:3) para os sistemas asfaltenoBB-*p*-nonilanilina e asfaltenoBB-*p*-nonilfenol.

Já, para os demais sistemas inibidor-asfalteno, foi realizado o estudo apenas com a posição preferencial de interação inibidor-asfalteno, indicada pela orientação que apresentou energia mais baixa no sistema asfaltenoBB-inibidor.

Em cada uma destas orientações foram realizados os procedimentos de Otimização – Dinâmica – Análise de trajetória – Otimização final.

No procedimento de otimização, foram adotadas as premissas:

- algoritmo: método de gradiente conjugado;
- nível de convergência: customizado;
- número máximo de interações: 10000.

Após a obtenção da estrutura minimizada, foi realizada a dinâmica molecular, incluída no módulo Discover, a fim de encontrar a melhor conformação espacial.

Às estruturas minimizadas inibidor-asfalteno, foram aplicadas condições periódicas de contorno no “ensemble” NVT, a 298K, com tempo de passo de 1femtosegundo (fs) e tempo de dinâmica de 500 ps.

O estudo seguiu com a análise energética, onde foi verificada a evolução de energia.

Essa análise, foi obtida através do gráfico E(Kcal/mol) x número da estrutura, gerado pelo arquivo de cada estrutura que foi submetida à dinâmica (.xtd), utilizando a função “Analysis” do módulo Discover.

No mapeamento energético, foram descartados os primeiros ps, considerados como tempo de relaxação do sistema e busca de equilíbrio termodinâmico.

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. Esse número foi posteriormente transcrito para verificação da conformação da estrutura e os arquivos gerados foram armazenados.

Para o sistema inibidor-asfalteno, foram selecionadas as 5 estruturas mais estáveis.

As estruturas mais estáveis foram novamente minimizadas por MM. A otimização seguiu o mesmo padrão das condições aplicadas inicialmente ao sistema inibidor-asfalteno.

Os valores das energias, obtidos pela segunda otimização, da análise de docking com tempo de dinâmica de 500ps, foram tabelados e serão apresentadas na seção 5.2.1.

Em resumo, a estruturação da metodologia empregada, para definição da estrutura mais estável do sistema inibidor-asfalteno, é representada pelos diagramas ilustrados nas figuras 4.12 e 4.13.

Definição da estrutura mais estável do sistema inibidor-asfalteno (tempo de dinâmica = 500ps):

Figura 4.12 – Diagrama de definição da estrutura mais estável do sistema asfalteno-*p*-nonilanilina (tempo de dinâmica = 500ps)

Figura 4.13 -Diagrama de definição da estrutura mais estável do sistema asfalteno-*p*-nonilfenol (tempo de dinâmica = 500ps)

O sistema inibidor-asfalteno foi submetido a uma segunda análise, utilizando-se maior tempo de dinâmica (1000ps), de modo a varrer de forma mais profunda o espaço conformacional.

Para essa nova análise, foram selecionadas as estruturas inibidor-asfalteno de orientação mais estável, obtidas na análise de tempo de dinâmica de 500ps.

Sobre estas orientações, foram refeitos os procedimentos de Otimização–Dinâmica – Análise de trajetória – Otimização final. Sendo assim, foi realizado um segundo estudo para 8 estruturas inibidor-asfalteno.

No procedimento de otimização, foram adotadas as premissas:

- algoritmo: método de gradiente conjugado;
- nível de convergência: customizado;
- número máximo de interações: 10000.

Após a obtenção da estrutura minimizada, foi realizada a dinâmica molecular, incluída no módulo Discover, a fim de encontrar a melhor conformação espacial.

Às estruturas minimizadas inibidor-asfalteno de orientação mais estável, foram aplicadas condições periódicas de contorno no “ensemble” NVT, a 298K, com tempo de passo de 1femtosegundo (fs) e tempo de dinâmica de 1000 ps.

O estudo seguiu com a análise energética, onde foi verificada a evolução da energia.

Essa análise, foi obtida através do gráfico E(Kcal/mol) x número da estrutura, gerado pelo arquivo de cada estrutura que foi submetida à dinâmica (.xtd), utilizando a função “Analysis” do módulo Discover.

No mapeamento energético, foram descartados os primeiros ps, considerados como tempo de relaxação do sistema e busca de equilíbrio termodinâmico.

Descartado este 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. Este número foi posteriormente transcrito para verificação da conformação da estrutura e os arquivos gerados foram armazenados.

Para o sistema inibidor-asfalteno, foram selecionadas as 25 estruturas mais estáveis.

As estruturas mais estáveis foram novamente minimizadas por MM. A otimização seguiu o mesmo padrão das condições aplicadas inicialmente ao sistema inibidor-asfalteno de orientação mais estável.

Os valores das energias, obtidos pela segunda otimização, da análise de docking com tempo de dinâmica de 1000ps, foram tabelados e serão apresentadas na seção 5.2.1.

Em resumo, a estruturação da metodologia empregada, para definição da estrutura mais estável do sistema inibidor-asfalteno sob tempo de dinâmica de 1000ps, é representada pelos diagramas ilustrados nas figuras 4.14 e 4.15.

Definição da estrutura mais estável inibidor-asfalteno (tempo de dinâmica = 1000ps):

Figura 4.14 - Diagrama de definição da estrutura mais estável do sistema asfalteno-*p*-nonilanilina (tempo de dinâmica = 1000ps)

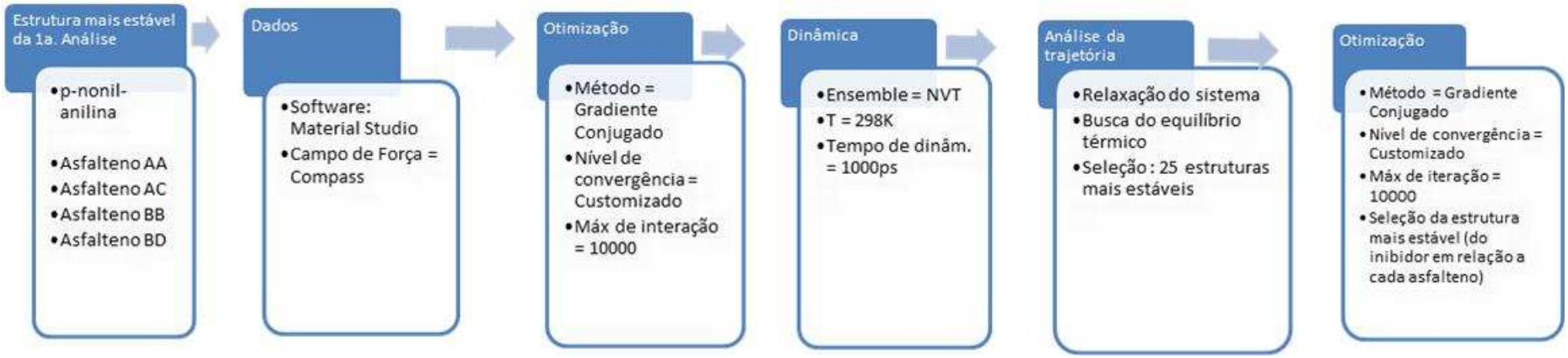


Figura 4.15 - Diagrama de definição da estrutura mais estável do sistema asfalteno-*p*-nonilfenol (tempo de dinâmica = 1000ps)

4.2.2 DFT

As conformações mais estáveis (conformação de menor energia) obtidas pelos métodos clássicos foram submetidas ao cálculo pelo método de funcional de densidade (DFT). O conjunto de base Gaussiana 6-311G(d) foi utilizado para todos os átomos. Esse conjunto de base está entre o que se denomina como bases de valência separada, onde cada camada interna de um orbital atômico é representado por uma única função do tipo gaussianas contraída (CGTF – Contracted Gaussian Type Functions) que é combinação linear de seis gaussianas primitivas; para cada orbital atômico de valência, usa uma CGTF com três primitivas para a parte interna e uma CGTF com uma primitiva duplicada para descrever a parte externa de um orbital de valência, além de seis funções de polarização do tipo d para todos os átomos com exceção do hidrogênio.

Inicialmente foi realizado o teste de viabilidade computacional do cálculo de otimização de geometria utilizando o método B3LYP/6-311G(d) para um sistema asfalteno-inibidor. No caso, o sistema escolhido foi o sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina. Sendo verificada a viabilidade, seriam realizados todos os procedimentos de otimização de geometria de todas as estruturas (inibidores, asfaltenos e asfaltenos-inibidores). Não sendo, as estruturas seriam submetidas somente a cálculos de ponto único (single point).

Dependendo dos resultados obtidos pelo funcional B3LYP, outros funcionais, disponíveis no software Gaussian 03, também seriam testados, tais como: MPW91, PW91, SVWN, e BP86.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo se divide nas mesmas bases das seções que compõem o capítulo anterior. No entanto, serão acrescentados subtópicos que servirão de suporte para a análise.

5.1 Modelagem das estruturas

5.1.1 Escolha das estruturas

A confiabilidade dos estudos de modelagem está diretamente relacionada à qualidade das estruturas que são usadas para simular seu comportamento, de modo a refletir com precisão as propriedades desejadas.

Nesse trabalho, as propriedades dos asfaltenos foram modeladas a partir de estruturas "média", obtidas na literatura (Seidl et al., 2003). Essas estruturas representam uma média molecular das características que estão presentes em asfaltenos extraídos de resíduo asfáltico do petróleo pesado de dois importantes campos brasileiros terrestres em produção. Esses campos possuem localização próxima e estão representados em dois blocos de estruturas: AA, AC e BB, BD.

A escolha do petróleo está associada a:

- possuir uma fração asfaltênica considerável (3.9%);

- ter utilização em volumes expressivos nas refinarias nacionais;
- os campos de origem possuirem potenciais reservas de produção.

Já, para a escolha dos inibidores de deposição de asfaltenos a serem estudados foi utilizado como fonte o trabalho experimental publicado por Moreira (1997), que emprega o mesmo óleo em questão e que aponta as matérias ativas *p*-nonilfenol e *p*-nonilanilina como efetivas para este fim. Essas substâncias também foram avaliadas como eficazes em outros estudos para outros tipos de óleo (Silva, 2011; Sahhaf et al., 2002; Silva, 2010).

5.1.2 Representações das estruturas básicas

Nas figuras 5.1 a 5.6 , estão ilustradas as representações das estruturas básicas dos inibidores e asfaltenos, construídos no sofware Material Studio v4.3, conforme procedimento estabelecido na seção 4.1.

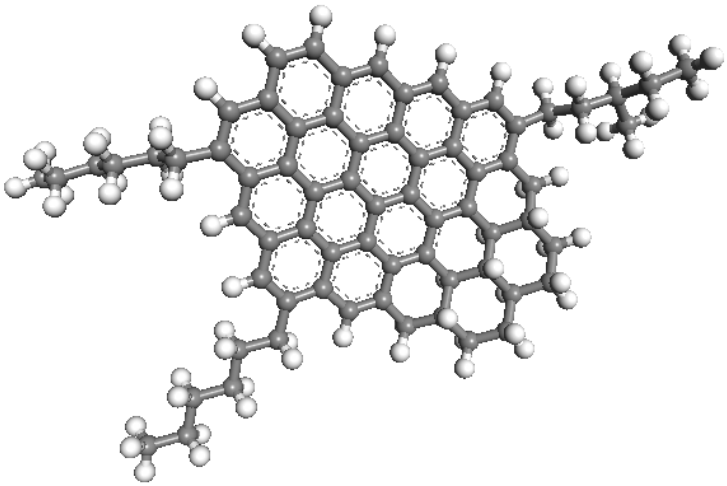


Figura 5.1 - Asfalteno AA

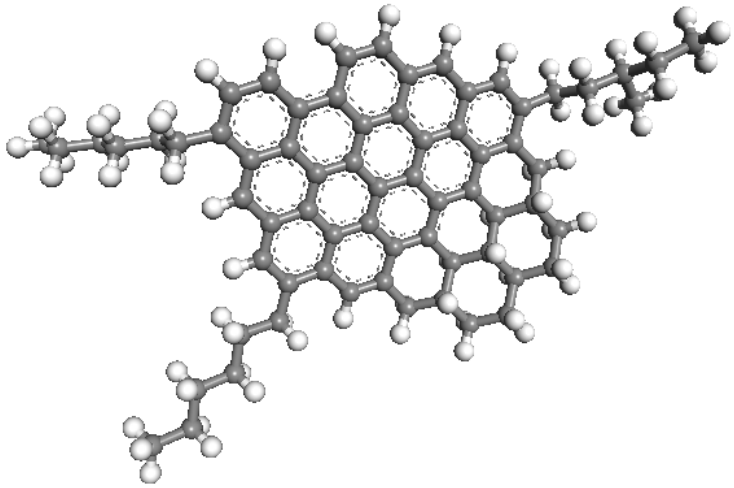


Figura 5.2 - Asfalteno AC

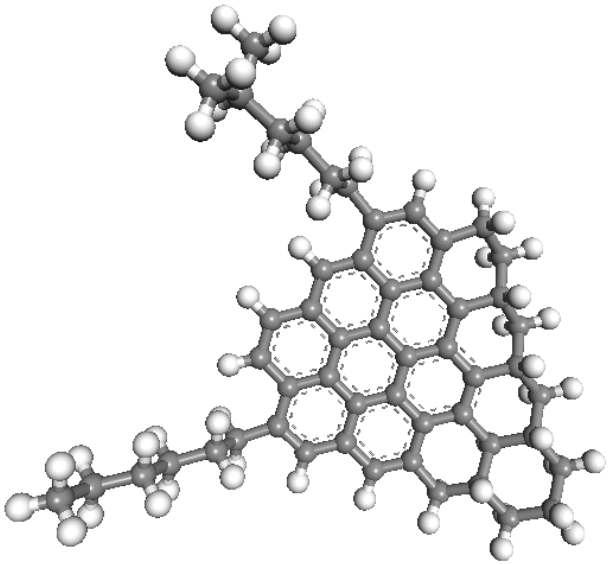


Figura 5.3 - Asfalteno BB

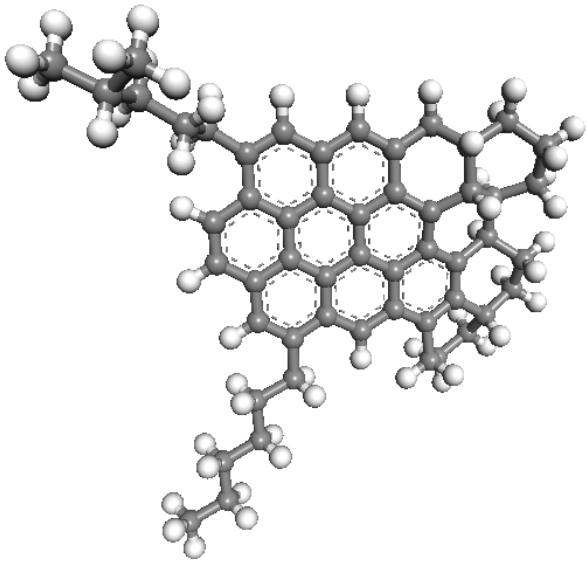


Figura 5.4 - Asfalteno BD

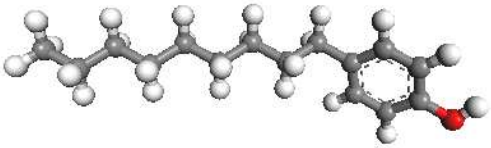


Figura 5.5 - Inibidor *p*-nonilfenol

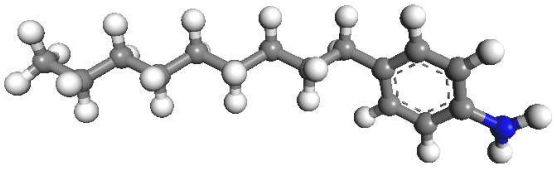


Figura 5.6 - Inibidor *p*-nonilanilina

5.2 Energias de estabilização

5.2.1 Método clássico

Na simulação foi usado o campo de força COMPASS em função da sua utilização em trabalhos recentes citados na literatura e também por apresentar bons resultados para sistemas similares aos estudados.

Dentre as premissas, destaca-se a utilização do algoritmo gradiente conjugado por fornecer resultados bastante refinados para a discussão das estruturas estudadas com o benefício de custo computacional reduzido.

A tabela 5.1 mostra as energias das estruturas mais estáveis para cada inibidor estudado, após a segunda otimização. Os tempos médios de relaxação, para as estruturas em estudo, foram de 25ps. As estruturas em destaque configuram ser as estruturas mais estáveis por apresentarem menor valor de energia. Elas serão usadas no estudo posterior de interação asfalteno-inibidor.

Cada uma das estruturas de inibidor alcançou o mínimo global aplicando o tempo de dinâmica molecular de 100ps.

Tabela 5.1 - Energias relativas em Kcal/mol das estruturas mais estáveis de inibidores (Sofware Material Studio)

Estrutura	E relativa (Kcal/mol)	
	p-nonilanilina	*p*-nonilfenol
Estrutura 1	0,00	0,00
Estrutura 2	0,00	0,00
Estrutura 3	0,00	0,00
Estrutura 4	0,00	1,06
Estrutura 5	0,60	1,06

A tabela 5.2 mostra as energias relativas das estruturas mais estáveis para cada asfalteno estudado, após a segunda otimização, realizada no software Materials Studio. Calcula-se o valor de energia relativa para cada inibidor como sendo o valor da energia absoluta de cada estrutura em relação ao valor de menor energia absoluta.Os tempos médios de relaxação, para as estruturas em estudo,

foram de 30ps. As estruturas em destaque configuram ser as estruturas mais estáveis por apresentarem menor valor de energia. Elas serão usadas no estudo posterior de interação asfalteno-inibidor.

Cada uma das estruturas de asfalteno alcançou o mínimo global aplicado o tempo de dinâmica molecular de 500ps. Para asfaltenos, aplicou-se tempo de dinâmica maior do que ao aplicado aos inibidores por se tratar de uma estrutura mais complexa.

Tabela 5.2 - Energias relativas em Kcal/mol das estruturas mais estáveis dos asfaltenos estudados

Estrutura	E relativa (Kcal/mol)			
	Asfalteno AA	Asfalteno AC	Asfalteno BB	Asfalteno BD
Estrutura 1	0,00	0,12	0,02	0,28
Estrutura 2	0,00	0,00	0,02	0,28
Estrutura 3	0,00	0,00	0,02	0,28
Estrutura 4	0,00	0,00	0,02	0,00
Estrutura 5	0,00	1,33	0,02	0,14
Estrutura 6	0,00	1,33	0,00	0,14
Estrutura 7	0,46	1,33	0,00	0,14
Estrutura 8	0,46	1,33	0,00	0,00
Estrutura 9	0,00	1,33	0,00	0,00
Estrutura 10	0,46	1,33	0,03	0,68

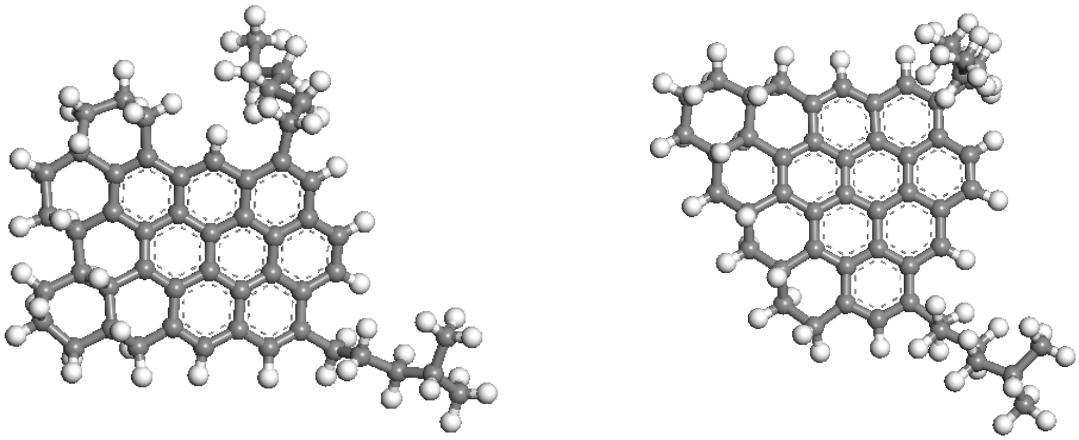
Os tempos utilizados no cálculo da dinâmica foram baseados em indicações da literatura, no campo da modelagem. Neste segmento, estipula-se como mínimo de partida para triagem de estruturas complexas, o tempo de dinâmica de 500ps.

Pelos resultados obtidos, diferenciando os resultados com o tempo de dinâmica de 500 e 1000ps, notou-se que o tratamento via tempo de dinâmica de 1000ps moustrou-se um cálculo austero, podendo-se utilizar menor grau de liberdade tanto para inibidores quanto para asfaltenos. Isso se deve em função das estruturas dos inibidores serem simples e as estruturas dos asfaltenos não possuírem heteroátomos e não possuírem grande número de anéis aromáticos, cadeias alifáticas ou ramificações.

Analisando os valores de energia obtidos, observou-se que, tanto para o mesmo inibidor quanto para o mesmo asfalteno, os valores das energias relativas foram muito próximos (<1,0 kcal/mol). Calcula-se o valor de energia relativa para cada asfalteno como sendo o valor da energia absoluta de cada estrutura em relação ao valor de menor energia absoluta.

Estes resultados mostram que o estudo de dinâmica molecular para as estruturas isoladas não foram significativos.

Percebeu-se também, que entre os isômeros BB e BD, o aumento da energia de 27kcal/mol para o arranjo BD, que apresenta maior proximidade das cadeias alifáticas laterais em função da repulsão eletrostática gerada, conforme ilustrado na figura 5.7.



Asfalteno BD: E= 663,77 kcal/mol Asfalteno BB: E= 636,44 kcal/mol

Figura 5.7 - Energias absolutas dos asfaltenos BB e BD em kcal/mol

Selecionadas as estruturas mais estáveis dos inibidores e dos asfaltenos (estruturas em destaque das tabelas 5.1 e 5.2), foram realizados os dockings manuais para a obtenção das energias dos sistemas inibidor-asfalteno.

Inicialmente, o estudo foi realizado tanto para o sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina quanto para o sistema asfalteno BB-*p*-nonilfenol, com tempo de dinâmica de 500ps, sob as 12 orientações estipuladas, segundo procedimento.

A tabela 5.3 mostra os valores de energia obtidos, após a segunda otimização. Os tempos médios de relaxação, para as estruturas em estudo, foram de 30ps. As estruturas mais estáveis apresentam menor valor de energia são apresentadas nas figuras 5.8, 5.9 e 5.10.

Tabela 5.3 - Energia absoluta (Kcal/mol) do sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina

Asfalteno BB - *p*-nonilanilina	E (Kcal/mol)			
	FF - ROT 0°	FF - ROT 45°	FF - ROT 90°	FF - ROT 135°
Estrutura 1	578,55	578,86	585,72	581,18
Estrutura 2	579,03	580,34	585,72	581,18
Estrutura 3	578,55	580,34	586,32	581,18
Estrutura 4	577,94	578,86	586,32	581,18
Estrutura 5	578,55	580,34	585,13	581,18

Asfalteno BB - *p*-nonilanilina	E (Kcal/mol)			
	FF - ROT 180°	FF - ROT 225°	FF - ROT 270°	FF - ROT 315°
Estrutura 1	578,38	578,13	580,17	578,30
Estrutura 2	578,38	577,64	580,17	577,94
Estrutura 3	578,37	578,13	580,17	581,01
Estrutura 4	578,37	578,13	580,17	577,94
Estrutura 5	578,38	578,13	580,17	577,94

Asfalteno BB – *p*-nonilanilina	E (Kcal/mol)			
	FT	TT 1	TT 2	TT 3
Estrutura 1	580,55	581,29	579,26	599,77
Estrutura 2	581,64	581,29	579,26	599,77
Estrutura 3	581,88	580,23	579,26	599,77
Estrutura 4	581,88	580,23	579,26	599,77
Estrutura 5	581,64	580,23	579,26	599,77

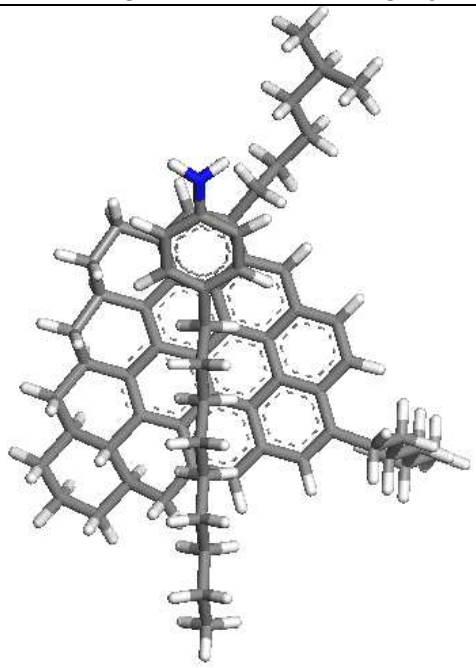
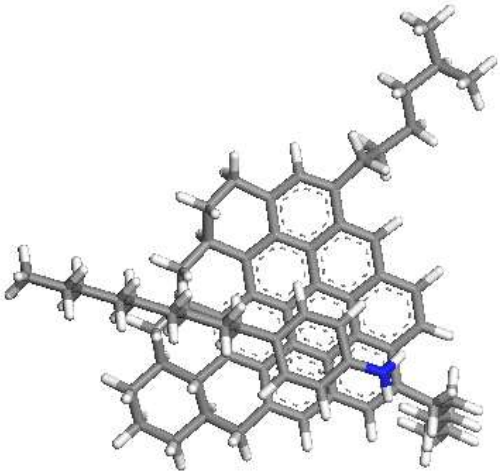
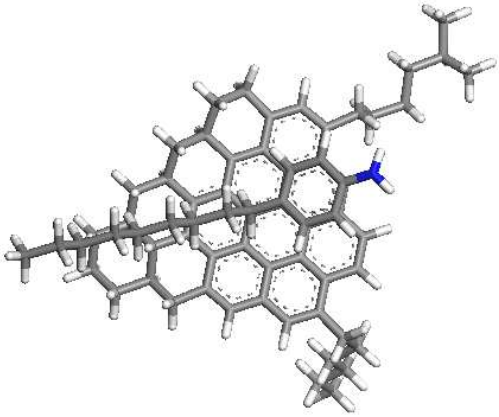
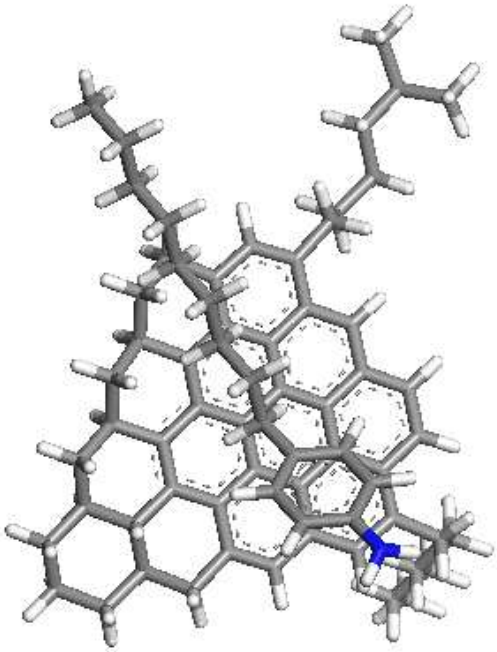
ASF BB-*P*-NONILANILINA – FF ROT 0°	ASF BB-*P*-NONILANILINA – FF ROT 45°
	
$E_{sistema}$ = 577,94 Kcal/mol	$E_{sistema}$ = 578,86 Kcal/mol
ASF BB-*P*-NONILANILINA – FF ROT 90°	**ASF BB-*P*-NONILANILINA – FF ROT 135°**
	
$E_{sistema}$ = 585,13 Kcal/mol	$E_{sistema}$ = 581,18 Kcal/mol

Figura 5.8 - Ilustração dos arranjos mais estáveis do sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina para orientações de 0°, 45°, 90° e 135° na posição FF, com suas respectivas energias absolutas.

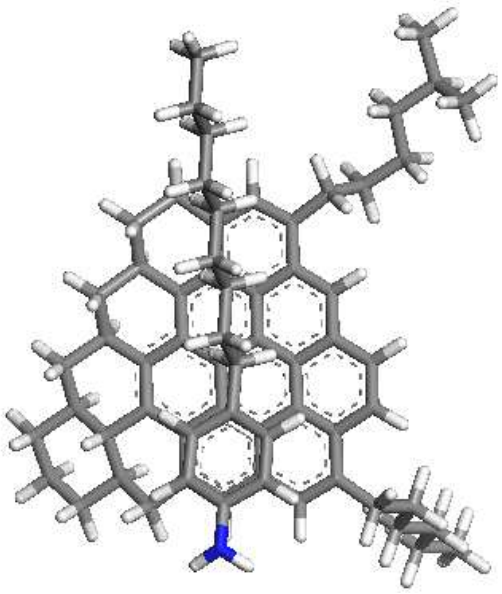
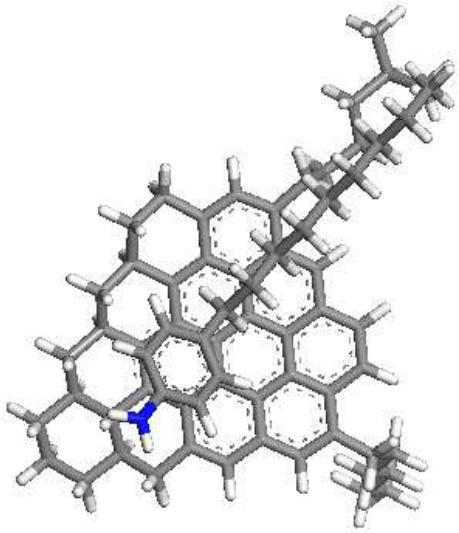
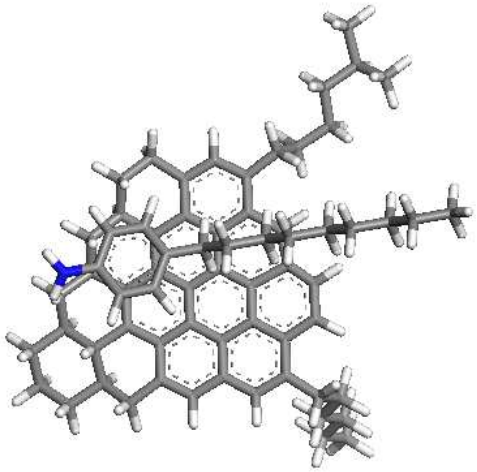
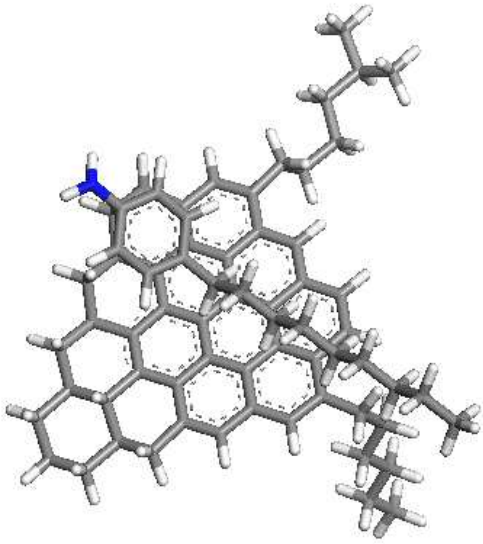
ASF BB-*P*-NONILANILINA – FF ROT 180°	ASF BB-*P*-NONILANILINA – FF ROT 225°
	
$E_{sistema}$ = 578,37 Kcal/mol	$E_{sistema}$ = 577,64 Kcal/mol
ASF BB-*P*-NONILANILINA – FF ROT 270°	**ASF BB-*P*-NONILANILINA – FF ROT 315°**
	
$E_{sistema}$ = 580,17 Kcal/mol	$E_{sistema}$ = 577,94 Kcal/mol

Figura 5.9 - Ilustração dos arranjos mais estáveis do sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina para orientações de 180°,225°,270° e 315° na posição FF, com suas respectivas energias absolutas.

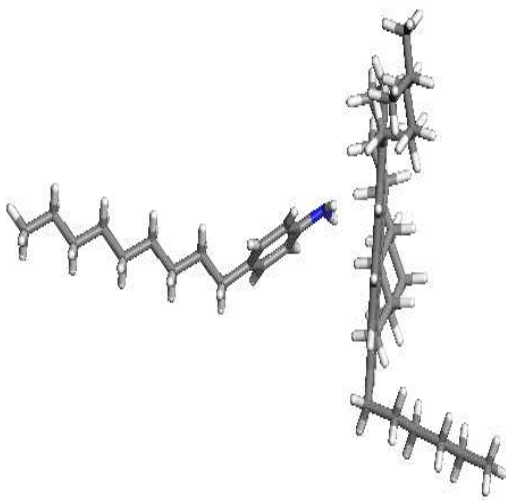
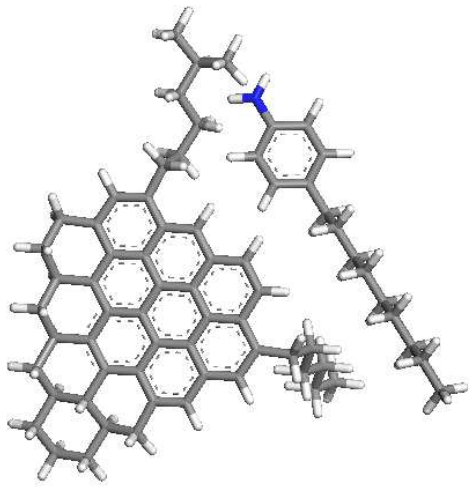
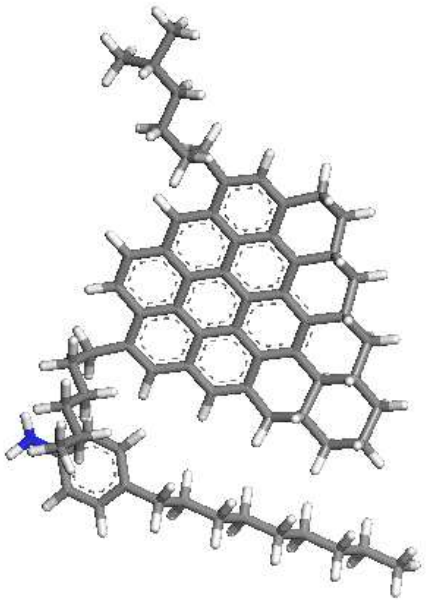
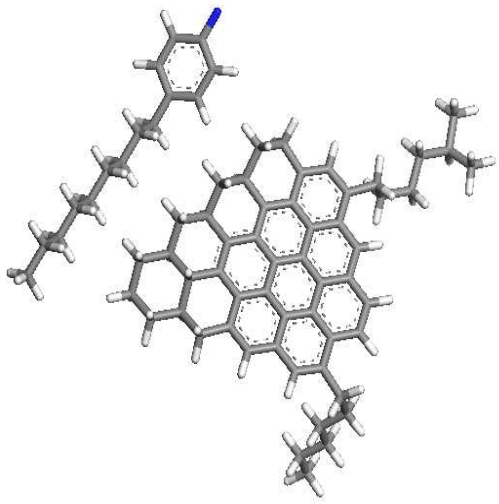
ASF BB-*P*-NONILANILINA – FT	ASF BB-*P*-NONILANILINA – TT 1
	
$E_{sistema}$ = 580,55 Kcal/mol	$E_{sistema}$ = 580,23 Kcal/mol
ASF BB-*P*-NONILANILINA – TT 2	**ASF BB-*P*-NONILANILINA – TT 3**
	
$E_{sistema}$ = 579,26 Kcal/mol	$E_{sistema}$ = 599,78 Kcal/mol

Figura 5.10 - Ilustração dos arranjos mais estáveis do sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina para orientações FT, TT 1, TT 2 e TT 3, com suas respectivas energias absolutas.

Da mesma forma, procedimento semelhante foi estabelecido ao sistema asfalteno BB- *p*-nonilfenol.

Os valores de energia obtidos, após a segunda otimização, serão mostrados na tabela 5.4. Os tempos médios de relaxação, para as estruturas em estudo, foram de 30ps. As estruturas em destaque configuram ser as estruturas mais estáveis por apresentarem menor valor de energia.

Tabela 5.4- Energia absoluta do sistema asfalteno BB-*p*-nonilfenol (Kcal/mol)

Asfalteno BB - *p*-nonilfenol	E (Kcal/mol)			
	FF ROT 0°	FF ROT 45°	FF ROT 90°	FF ROT 135°
Estrutura 1	584,43	581,88	584,11	583,25
Estrutura 2	584,43	581,88	584,11	583,25
Estrutura 3	584,43	581,83	584,11	583,25
Estrutura 4	584,43	581,83	584,11	583,25
Estrutura 5	585,29	581,88	584,11	581,92

Asfalteno BB - *p*-nonilfenol	E (Kcal/mol)			
	FF ROT 180°	FF ROT 225°	FF ROT 270°	FF ROT 315°
Estrutura 1	583,63	581,65	583,21	585,95
Estrutura 2	583,63	581,59	583,21	585,95
Estrutura 3	583,63	584,02	583,21	585,95
Estrutura 4	583,63	584,02	583,56	585,15
Estrutura 5	583,63	584,02	583,21	585,56

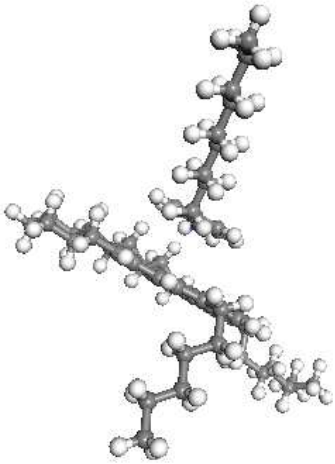
Asfalteno BB - *p*-nonilfenol	E (Kcal/mol)			
	FT	TT 1	TT 2	TT 3
Estrutura 1	584,33	584,52	585,12	590,43
Estrutura 2	584,33	584,52	585,12	590,43
Estrutura 3	584,33	584,52	585,12	590,43
Estrutura 4	584,33	584,52	585,12	590,43
Estrutura 5	584,33	584,52	585,12	590,43

A análise das tabelas 5.3 e 5.4 mostra que não há mudança significativa nas energias relativas das diferentes estruturas em uma dada orientação.

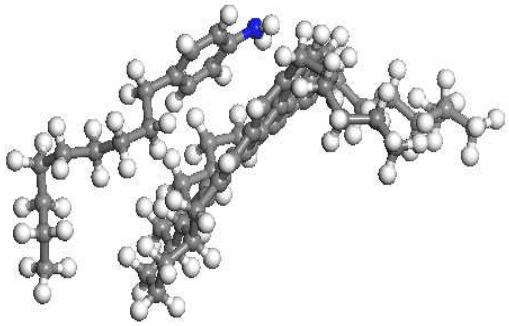
Verificou-se que dentre as 12 orientações estabelecidas, a interação preferencial inibidor-asfalteno ocorre quando a posição do inibidor fica relativamente

paralela ao plano do asfalteno, sob rotação de 45° em relação ao eixo fixado sobre o asfalteno.

Pode também ser visualizado pelas figuras 5.11 a 5.14 que a posição do inibidor paralela ao plano do asfalteno é a posição preferencial. Essas figuras apresentam o arranjo inicial do inibidor em relação ao asfalteno nas posições FT e TT antes da otimização de geometria. Percebe-se, no entanto, que após a otimização de geometria, que todos os sistemas nas posições FT e TT convergiram para a posição FF, indicando que a posição do inibidor paralela ao asfalteno é a preferencial.

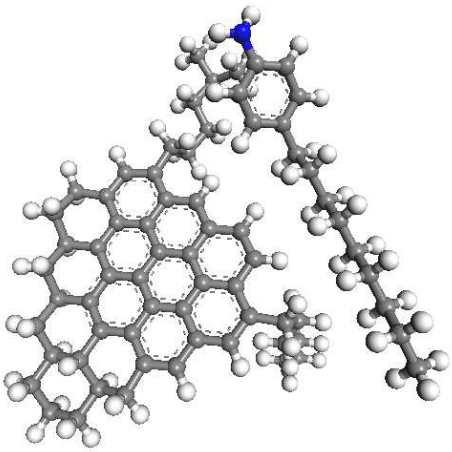


Sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina
Posição FT (antes da otimização)

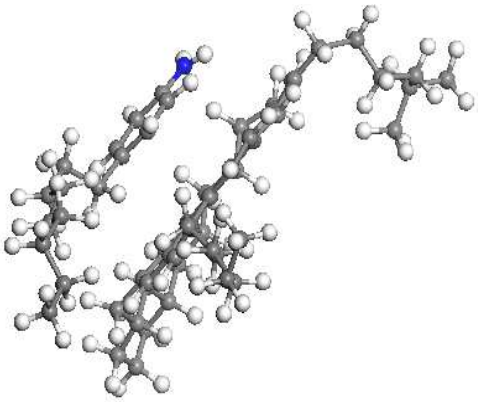


Sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina
Posição FF (depois da otimização)

Figura 5.11- Arranjo do sistema BB-*p*-nonilanilina (posição FT) antes e depois da otimização de geometria

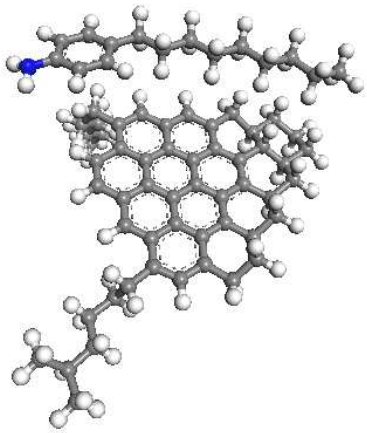


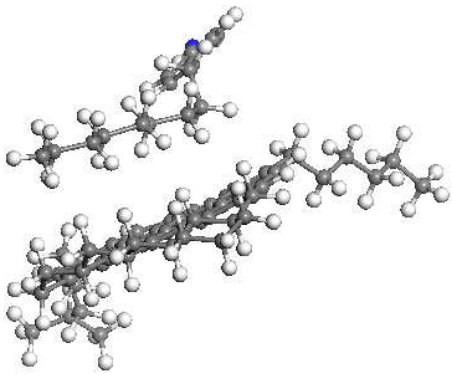
Sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina
Posição TT1 (antes da otimização)



Sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina
Posição FF (depois da otimização)

Figura 5.12 - Arranjo do sistema BB-*p*-nonilanilina (posição TT1) antes e depois da otimização de geometria

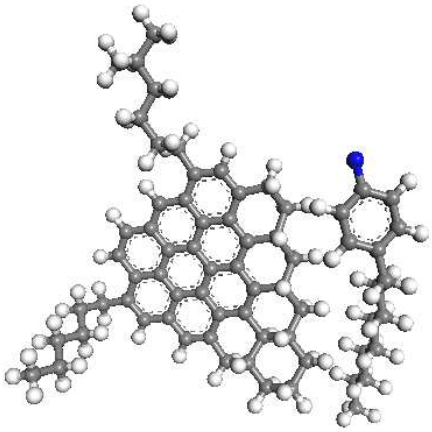


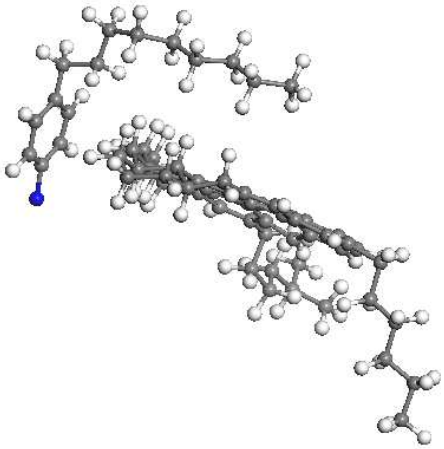


Sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina
Posição TT2 (antes da otimização)

Sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina
Posição FF (depois da otimização)

Figura 5.13 - Arranjo do sistema BB-*p*-nonilanilina (posição TT2) antes e depois da otimização de geometria





Sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina
Posição TT3 (antes da otimização)

Sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina
Posição FF (depois da otimização)

Figura 5.14 - Arranjo do sistema BB-*p*-nonilanilina (posição TT3) antes e depois da otimização de geometria

Deu-se continuidade ao trabalho e sob as orientações FF preferencias, foi verificada a interação do sistema inibidor-asfalteno para os demais asfaltenos.

Os valores das energias absolutas dos demais sistemas inibidor-asfalteno estão representados nas tabelas 5.5 a 5.10, fragmentadas por sistema.

Tabela 5.5 - Energia absoluta do sistema asfalteno AA-*p*-nonilanilina (Kcal/mol)

Asf AA - *p*-nonilanilina	E (Kcal/mol)			
	ROT 45°	ROT 135°	ROT 225°	ROT 315°
Estrutura 1	1071,73	1074,11	1076,05	1071,57
Estrutura 2	1072,02	1074,11	1076,05	1071,62
Estrutura 3	1074,07	1074,11	1076,05	1071,62
Estrutura 4	1074,49	1074,11	1076,05	1071,57
Estrutura 5	1074,49	1074,11	1076,05	1071,62

Tabela 5.6 - Energia absoluta do sistema asfalteno AA-*p*-nonilfenol (Kcal/mol)

Asf AA - *p*-nonilfenol	E (Kcal/mol)			
	ROT 45°	ROT 135°	ROT 225°	ROT 315°
Estrutura 1	1076,54	1075,26	1078,61	1076,21
Estrutura 2	1076,22	1075,62	1077,28	1076,21
Estrutura 3	1076,22	1075,26	1077,28	1076,21
Estrutura 4	1076,22	1075,26	1077,28	1076,21
Estrutura 5	1076,22	1075,26	1077,28	1076,21

Tabela 5.7 - Energia absoluta do sistema asfalteno AC-*p*-nonilanilina (Kcal/mol)

Asf AC - *p*-nonilanilina	E (Kcal/mol)			
	ROT 45°	ROT 135°	ROT 225°	ROT 315°
Estrutura 1	982,32	982,18	981,47	982,61
Estrutura 2	982,32	982,18	981,47	982,61
Estrutura 3	982,32	982,18	981,47	982,61
Estrutura 4	980,83	982,18	981,47	982,61
Estrutura 5	980,83	982,18	981,47	982,61

Tabela 5.8 - Energia absoluta do sistema asfalteno AC-*p*-nonilfenol (Kcal/mol)

Asf AC - *p*-nonilfenol	E (Kcal/mol)			
	ROT 45°	ROT 135°	ROT 225°	ROT 315°
Estrutura 1	985,04	986,50	985,88	986,76
Estrutura 2	985,04	986,50	985,88	986,76
Estrutura 3	985,04	986,50	985,88	986,76
Estrutura 4	985,04	986,50	985,88	986,86
Estrutura 5	985,04	986,50	985,88	986,76

Tabela 5.9 - Energia absoluta do sistema asfalteno BD-*p*-nonilanilina (Kcal/mol)

Asf BD - *p*-nonilanilina	E (Kcal/mol)			
	ROT 45°	ROT 135°	ROT 225°	ROT 315°
Estrutura 1	607,58	603,39	607,92	602,20
Estrutura 2	607,58	603,39	607,92	602,20
Estrutura 3	607,58	603,39	607,92	602,81
Estrutura 4	607,58	603,39	607,92	602,20
Estrutura 5	607,58	603,39	607,92	602,20

Tabela 5.10 - Energia absoluta do sistema asfalteno BD-*p*-nonilfenol (Kcal/mol)

Asf BD - *p*-nonilfenol	E (Kcal/mol)			
	ROT 45°	ROT 135°	ROT 225°	ROT 315°
Estrutura 1	610,15	610,78	612,06	604,07
Estrutura 2	610,16	610,78	612,06	604,07
Estrutura 3	610,16	610,78	612,06	604,07
Estrutura 4	610,16	610,78	612,06	604,07
Estrutura 5	610,16	610,78	610,97	604,07

Foi definido para cada sistema a orientação mais estável. Esta orientação se encontra em destaque nas tabelas acima. A estrutura sob esta orientação se caracteriza por deter o menor valor de energia para o sistema. Para verificar a variação de energia das demais orientações, deve-se calcular o valor da energia absoluta de cada estrutura em relação ao valor da estrutura de menor energia absoluta. Isto é realizado uma vez, que na dinâmica molecular, este valor de energia não tem significado físico, conforme explicado no capítulo 2.

Para as estruturas mais estáveis foi realizada uma nova dinâmica sob o tempo de 1000ps, aumentando o universo de análise para explorar as conformações que a molécula pode assumir mediante suas variações de movimento.

As tabelas 5.11 a 5.14 mostram os valores de energia obtidos mediante a dinâmica de 1000ps, após a segunda otimização. As estruturas em destaque configuram ser as estruturas mais estáveis por apresentarem menor valor de energia. Elas serão ilustradas posteriormente nas figuras 5.15 e 5.16.

A estrutura de partida do sistema asfalteno AA-*p*-nonilanilina foi a estrutura 1, sob orientação de 315°. Já a estrutura de partida do sistema AA-*p*-nonilfenol foi a estrutura 5, sob orientação de 135°.

Tabela 5.11 - Energia absoluta do sistema asfalteno AA-inibidor (Kcal/mol) - tdin = 1000ps

Estrutura	E (Kcal/mol)	
	Asfalteno AA-*p*-nonilanilina	Asfalteno AA-*p*-nonilfenol
Estrutura 1	1071,76	1075,37
Estrutura 2	1071,76	1075,37
Estrutura 3	1071,76	1075,37
Estrutura 4	1071,76	1075,37
Estrutura 5	1071,76	1075,37
Estrutura 6	1071,76	1075,37
Estrutura 7	1071,92	1075,04
Estrutura 8	1071,76	1075,04
Estrutura 9	1071,76	1075,04
Estrutura 10	1071,76	1075,04
Estrutura 11	1071,76	1075,04
Estrutura 12	1073,78	1075,04
Estrutura 13	1073,78	1078,64
Estrutura 14	1073,78	1078,64
Estrutura 15	1073,78	1078,64
Estrutura 16	1073,78	1078,64
Estrutura 17	1073,78	1078,64
Estrutura 18	1071,62	1078,64
Estrutura 19	1071,23	1075,04
Estrutura 20	1071,62	1075,04
Estrutura 21	1071,23	1079,96
Estrutura 22	1071,23	1074,69
Estrutura 23	1071,23	1077,90
Estrutura 24	1072,08	1075,04
Estrutura 25	1071,76	1075,04

A estrutura de partida do sistema asfalteno AC-*p*-nonilanilina foi a estrutura 4, sob orientação de 45°. Já a estrutura de partida do sistema AC-*p*-nonilfenol foi a estrutura 4, sob orientação de 45°.

Tabela 5.12 - Energia absoluta do sistema asfalteno AC-inibidor (Kcal/mol) - tdin = 1000ps

Estrutura	E (Kcal/mol)	
	Asfalteno AC-*p*-nonilanilina	Asfalteno AC-*p*-nonilfenol
Estrutura 1	979,76	982,59
Estrutura 2	980,39	982,59
Estrutura 3	980,39	982,59
Estrutura 4	980,39	982,59
Estrutura 5	980,39	982,59
Estrutura 6	980,39	982,59
Estrutura 7	980,21	982,59
Estrutura 8	980,21	984,51
Estrutura 9	980,21	981,67
Estrutura 10	980,21	982,79
Estrutura 11	981,72	981,67
Estrutura 12	980,21	982,79
Estrutura 13	980,03	981,67
Estrutura 14	980,03	982,59
Estrutura 15	980,03	981,67
Estrutura 16	980,03	981,67
Estrutura 17	980,03	982,59
Estrutura 18	980,03	982,59
Estrutura 19	978,58	982,59
Estrutura 20	978,58	982,59
Estrutura 21	978,58	982,67
Estrutura 22	979,92	982,59
Estrutura 23	979,46	982,67
Estrutura 24	979,46	982,59
Estrutura 25	979,46	983,49

A estrutura de partida do sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina foi a estrutura 2, sob orientação de 225°. Já a estrutura de partida do sistema BB-*p*-nonilfenol foi a estrutura 2, sob orientação de 225°.

Tabela 5.13 - Energia absoluta do sistema asfalteno BB-inibidor (Kcal/mol) - tdin = 1000ps

Estrutura	E (Kcal/mol)	
	Asfalteno BB-*p*-nonilanilina	Asfalteno BB-*p*-nonilfenol
Estrutura 1	578,39	583,47
Estrutura 2	577,89	583,47
Estrutura 3	577,89	583,47
Estrutura 4	577,71	583,47
Estrutura 5	577,71	583,47
Estrutura 6	577,71	583,47
Estrutura 7	577,71	583,47
Estrutura 8	577,71	581,08
Estrutura 9	580,05	581,08
Estrutura 10	579,10	581,08
Estrutura 11	580,05	583,47
Estrutura 12	580,05	582,69
Estrutura 13	580,14	582,69
Estrutura 14	581,99	582,84
Estrutura 15	581,99	582,69
Estrutura 16	579,10	582,84
Estrutura 17	581,99	579,86
Estrutura 18	579,10	579,86
Estrutura 19	579,10	579,86
Estrutura 20	579,10	579,86
Estrutura 21	579,10	582,30
Estrutura 22	579,10	582,26
Estrutura 23	579,42	582,26
Estrutura 24	579,42	579,86
Estrutura 25	579,42	579,86

A estrutura de partida do sistema asfalteno BD-*p*-nonilanilina foi a estrutura 2, sob orientação de 315°. Já a estrutura de partida do sistema BD-*p*-nonilfenol foi a estrutura 1, sob orientação de 315°.

Tabela 5.14 - Energia absoluta do sistema asfalteno BD-inibidor (Kcal/mol) - tdin = 1000ps

Estrutura	E (Kcal/mol)	
	Asfalteno BD-*p*-nonilanilina	Asfalteno BD-*p*-nonilfenol
Estrutura 1	602,11	603,12
Estrutura 2	602,11	603,12
Estrutura 3	602,26	603,12
Estrutura 4	602,11	603,12
Estrutura 5	613,44	603,12
Estrutura 6	602,11	605,19
Estrutura 7	602,26	605,19
Estrutura 8	602,26	605,19
Estrutura 9	602,11	605,19
Estrutura 10	602,92	605,19
Estrutura 11	602,92	606,65
Estrutura 12	602,92	606,65
Estrutura 13	602,92	602,89
Estrutura 14	602,92	602,89
Estrutura 15	603,40	606,65
Estrutura 16	602,92	606,65
Estrutura 17	603,40	602,71
Estrutura 18	603,28	600,55
Estrutura 19	603,28	601,63
Estrutura 20	603,28	604,54
Estrutura 21	603,40	604,54
Estrutura 22	603,28	601,63
Estrutura 23	603,28	600,55
Estrutura 24	603,28	601,63
Estrutura 25	602,26	600,55

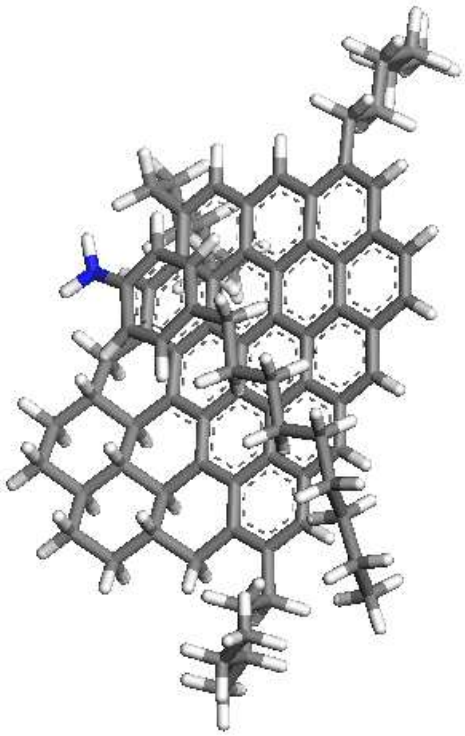
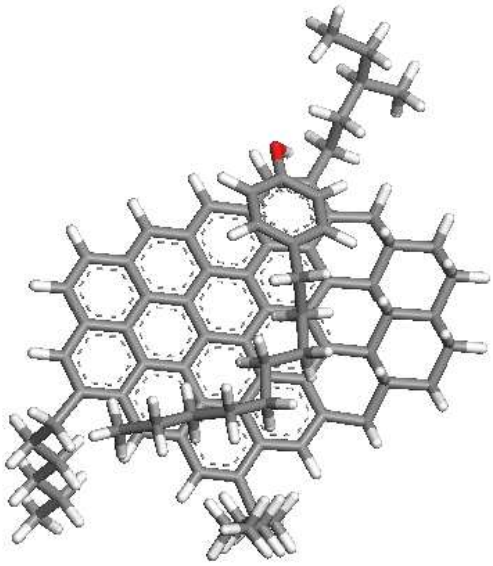
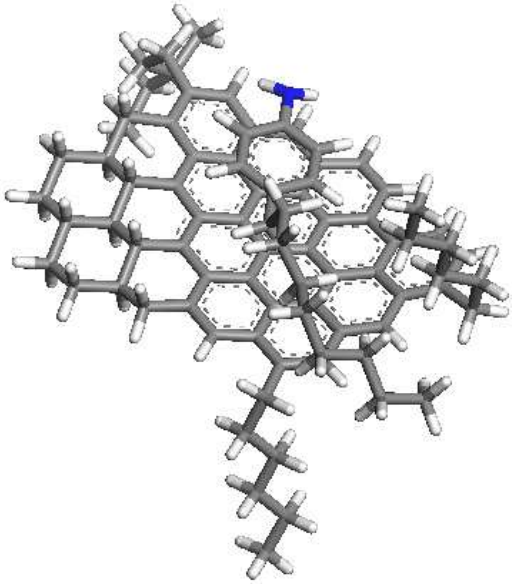
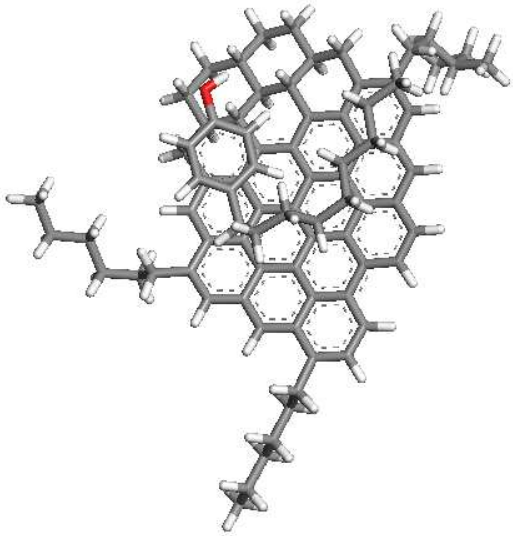
ASFALTENO AA-*P*-NONILANILINA	ASFALTENO AA-*P*-NONILFENOL
	
$E_{sistema}$ = 1071,23 Kcal/mol	$E_{sistema}$ = 1074,69 Kcal/mol
ASFALTENO AC-*P*-NONILANILINA	**ASFALTENO AC-*P*-NONILFENOL**
	
$E_{sistema}$ = 978,58 Kcal/mol	$E_{sistema}$ = 981,67 Kcal/mol

Figura 5.15 - Ilustração dos arranjos mais estáveis do sistema inibidor-asfalteno (asfaltenos AA e AC), com suas respectivas energias absolutas.

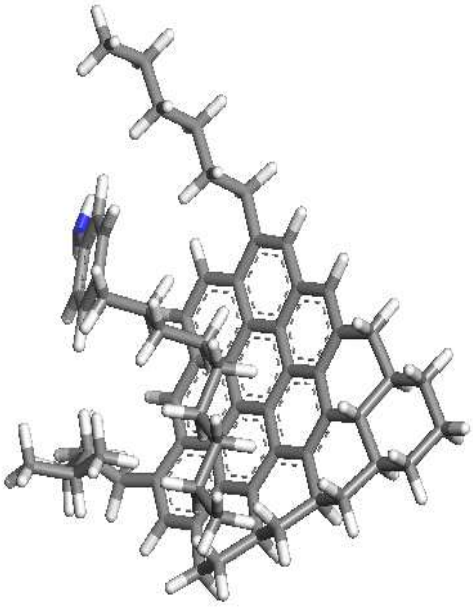
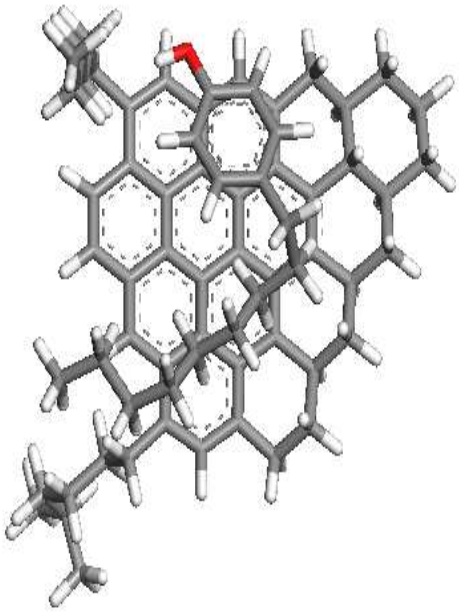
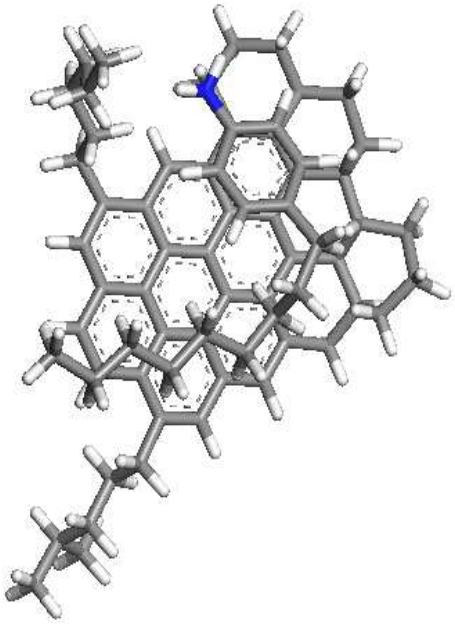
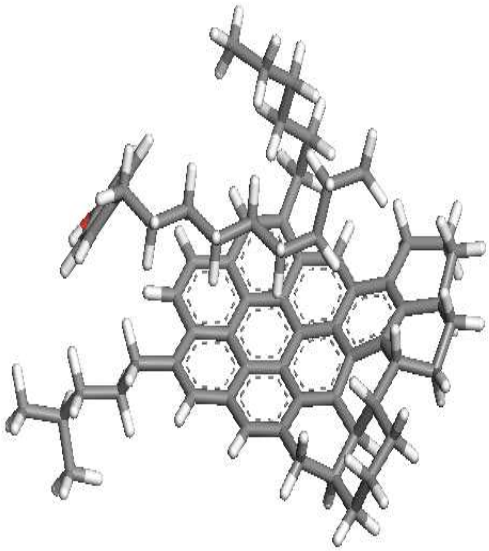
ASFALTENO BB-*P*-NONILANILINA	ASFALTENO BB-*P*-NONILFENOL
	
$E_{sistema}$ = 577,71 Kcal/mol	$E_{sistema}$ = 579,86 Kcal/mol
ASFALTENO BD-*P*-NONILANILINA	**ASFALTENO BD-*P*-NONILFENOL**
	
$E_{sistema}$ = 602,11 Kcal/mol	$E_{sistema}$ = 600,55 Kcal/mol

Figura 5.16 - Ilustração dos arranjos mais estáveis do sistema inibidor-asfalteno (asfaltenos BB e BD), com suas respectivas energias absolutas.

Obtidas as energias das estruturas mais estáveis de cada inibidor e asfalteno, foram calculadas as energias de estabilização do sistema inibidor-asfalteno, de acordo com a seguinte expressão:

$$\Delta E = E_{sist\ inibidor\text{-}asfalteno} - [(E_{inibidor}) + (E_{asfalteno})]$$

Tabela 5.15 - Energias de estabilização em Kcal/mol para as estruturas mais estáveis de inibidor e asfaltenos

Sistema	$E_{inibidor}$ (Kcal/mol)	$E_{asfalteno}$ (Kcal/mol)	$E_{sist\ inibidor\text{-}asfalteno}$ (Kcal/mol)	ΔE (Kcal/mol)
AA -*p*-nonilanilina	-40,774459	1133,29529	1071,22637	-21,29446
AA - *p*-nonilfenol	-37,234312	1133,29529	1074,68628	-21,37470
AC - *p*-nonilanilina	-40,774459	1040,47577	978,57705	-21,12426
AC - *p*-nonilfenol	-37,234312	1040,47577	981,67312	-21,56834
BB - *p*-nonilanilina	-40,774459	636,436064	577,70651	-17,95509
BB - *p*-nonilfenol	-37,234312	636,436064	579,85824	-19,34352
BD -*p*-nonilanilina	-40,774459	663,768154	602,10932	-20,88438
BD - *p*-nonilfenol	-37,234312	663,768154	600,55297	-25,98088

A fim de melhor visualização, os valores de energia de estabilização do sistema inibidor-asfalteno apresentados na tabela 5.15 serão representados graficamente conforme figura 5.17.

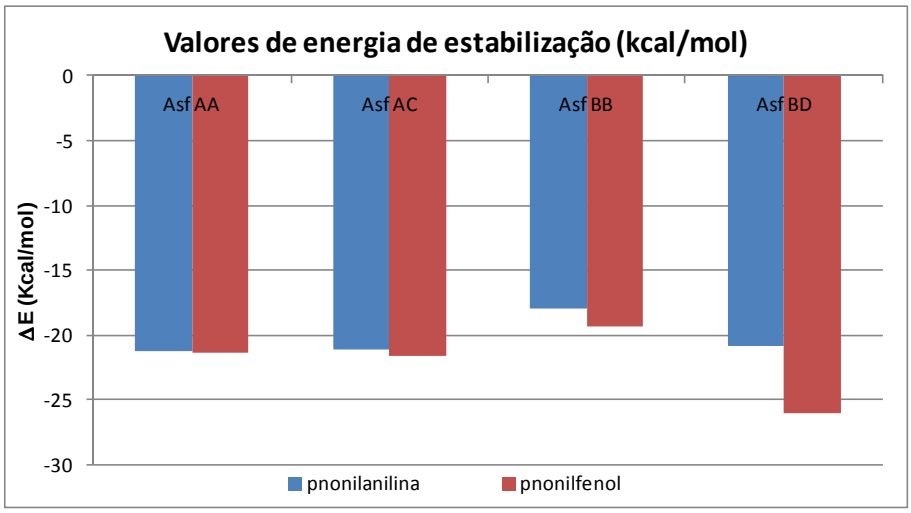


Figura 5.17 - Valores de energia de estabilização (ΔE, Kcal/mol) do sistema inibidor-asfalteno

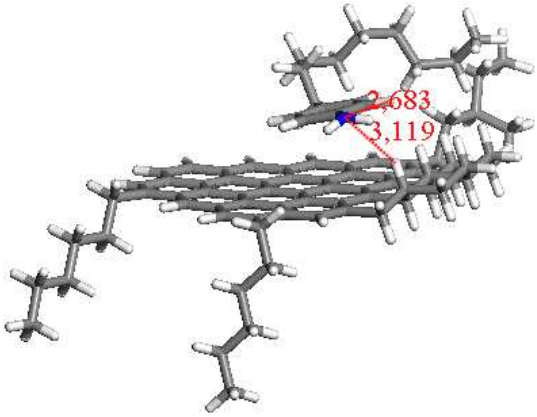
As energias de estabilização obtidas durante o estudo (figura 5.17) mostraram que a interação inibidor-asfalteno é energeticamente favorável ($\Delta E < 0$), conforme trabalhos experimentais, reportados na literatura (Moreira, 1997).

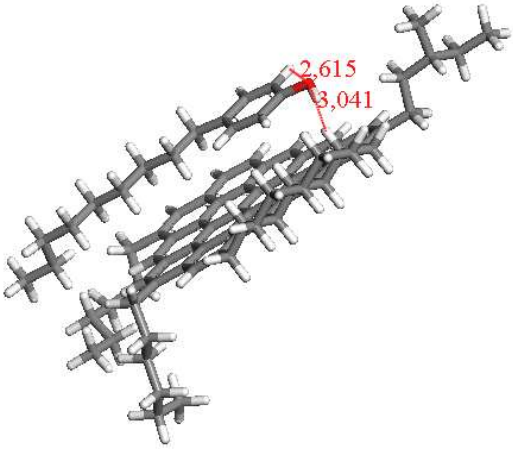
As energias de estabilização são bem consideráveis, sendo da ordem de -20 kcal/mol. Porém, não são suficientes para a separar dois monômeros de asfaltenos, que em estudo anterior, aplicado o mesmo método e condições para o mesmo sistema, foi estimada em torno de -80 kcal/mol (Carauta et. al., 2005). Entretanto, a ação desses inibidores deve atuar no processo de desagregação entre dímeros, trímeros ou tetrâmeros.

Uma análise do mesmo inibidor com diferentes asfaltenos mostra que a interação mais forte para o *p*-nonilfenol acontece com o asfalteno BD. Já a *p*-nonilanilina tem efeito similar entre os asfaltenos AA, AC e BD, sendo mais fracamente ligada ao asfalteno BB. Deste modo, pode-se dizer que dependendo do tipo de petróleo, ou seja, do tipo de estrutura do asfalteno, esses efeitos podem ser diferentes.

Não foi observada a formação de ligação de hidrogênio intermolecular. Todas as distâncias medidas entre os heteroátomos (O, N) dos inibidores e os hidrogênios mais próximos dos asfaltenos no sistema inibidor-asfaltenos são próximos a 3,0 Å, como pode ser observado nas figuras 5.18 a 5.21.

A ligação de hidrogênio intramolecular foi observada para ambos os inibidores sendo mais caracterizada para o *p*-nonilfenol com 2,6 Å do que para a *p*-nonilanilina com 2,7 Å. Dessa maneira, não é possível atribuir qualquer contribuição para o processo de estabilização do sistema inibidor-asfalteno à presença de ligação de hidrogênio. A presença do heteroátomo realmente tem relevância haja vista as diferenças de resultados entre os dois inibidores. Porém, a extensão desses efeitos necessita de uma melhor investigação, utilizando métodos de cálculos de um nível mais elevado.

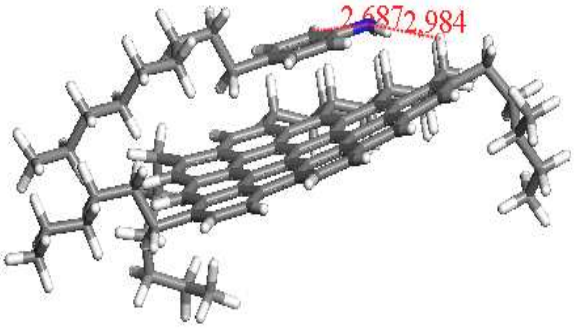


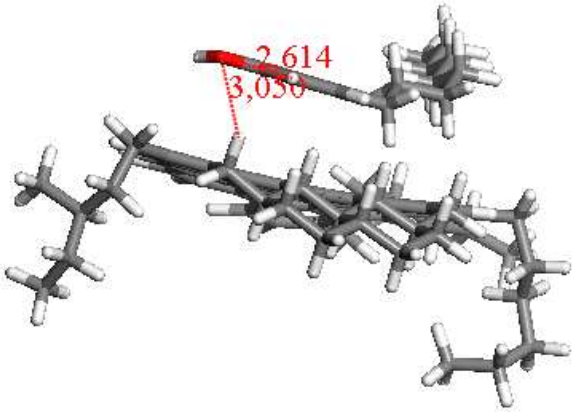


Sistema Asfalteno AA-*p*-nonilanilina

Sistema Asfalteno AA-*p*-nonilfenol

Figura 5.18 - Distâncias medidas entre os heteroátomos (O, N) dos inibidores e os hidrogênios mais próximos dos asfaltenos no sistema asfalteno AA-inibidores

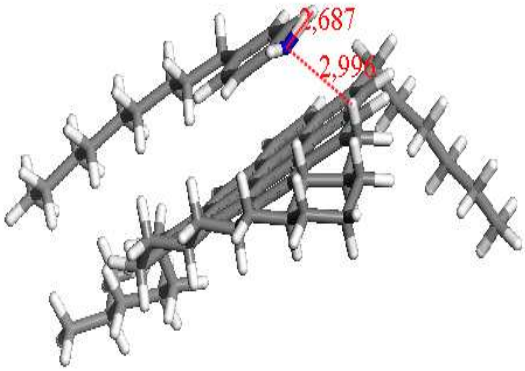


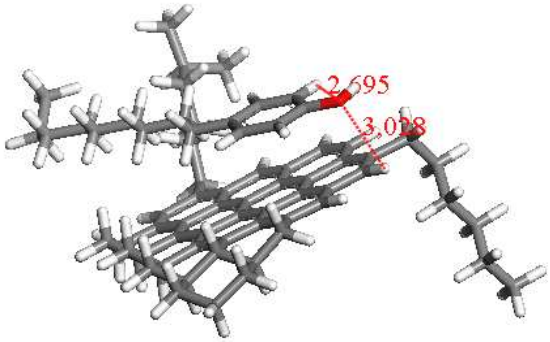


Sistema Asfalteno AC-*p*-nonilanilina

Sistema Asfalteno AC-*p*-nonilfenol

Figura 5.19 - Distâncias medidas entre os heteroátomos (O, N) dos inibidores e os hidrogênios mais próximos dos asfaltenos no sistema asfalteno AC-inibidores

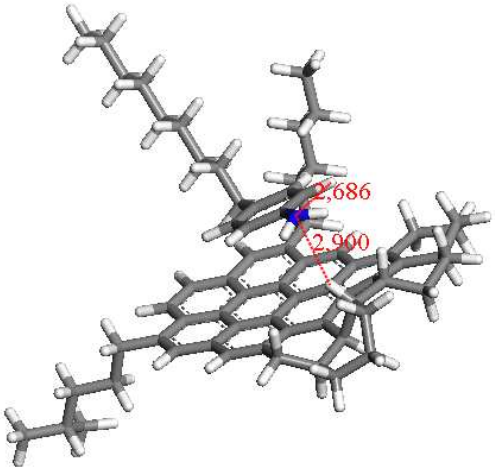




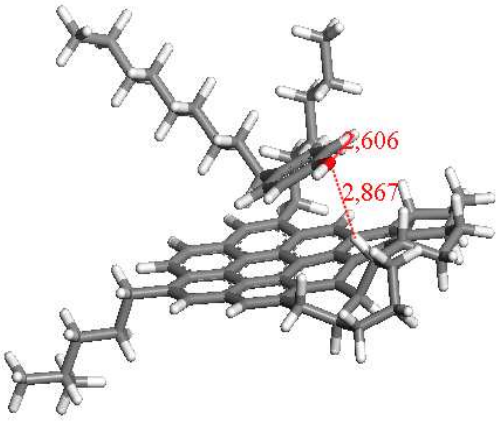
Sistema Asfalteno BB-*p*-nonilanilina

Sistema Asfalteno BB-*p*-nonilfenol

Figura 5.20 - Distâncias medidas entre os heteroátomos (O, N) dos inibidores e os hidrogênios mais próximos dos asfaltenos no sistema asfalteno BB-inibidores



Sistema Asfalteno BD-*p*-nonilanilina



Sistema Asfalteno BD-*p*-nonilfenol

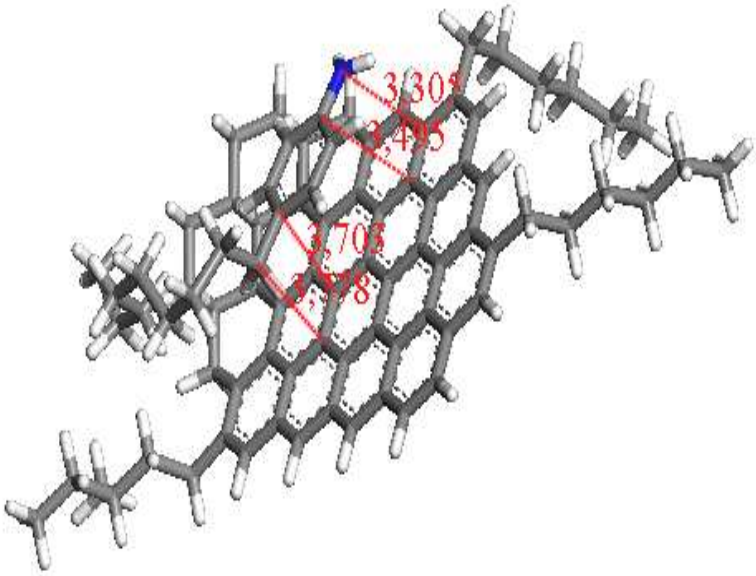
Figura 5.21 - Distâncias medidas entre os heteroátomos (O, N) dos inibidores e os hidrogênios mais próximos dos asfaltenos no sistema asfalteno BD-inibidores

De uma forma geral, a conformação com menor energia de estabilização aponta o inibidor *p*-nonilfenol como o que realiza interação mais forte.

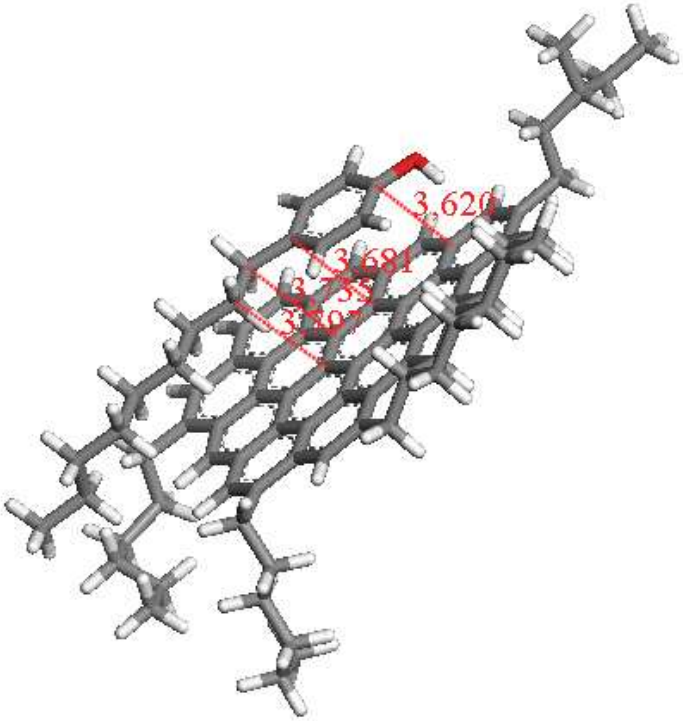
A partir dos dados da tabela 5.15 foi possível verificar que sempre os monômeros de menor energia formam o sistema inibidor-asfalteno com menor energia de interação. Este comportamento ocorre devido às interações π-π geradas nas nuvens aromáticas.

Analisando o sistema inibidor-asfalteno, conforme ilustrado nas figuras 5.22 a 5.25, verifica-se que a distância asfalteno e inibidor aumenta na direção núcleo aromático do inibidor para o extremo da molécula, em relação ao núcleo aromático do asfalteno. Isso mostra que a parte que interage mais fortemente nas moléculas do inibidor é o anel aromático, e que existe repulsão entre a cadeia alifática do inibidor e os anéis naftênicos do asfalteno, interferindo no processo de agregação.

Observa-se que as distâncias entre asfalteno e inibidor encontram-se entre os valores ditados na literatura, que normalmente estão entre 3 e 4 Å, considerados como valores mínimos para que se possa afirmar que exista uma interação entre os monômeros.

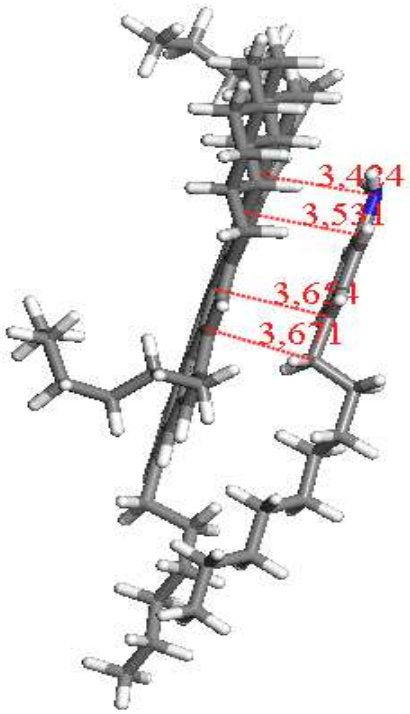


Sistema Asfalteno AA-*p*-nonilanilina

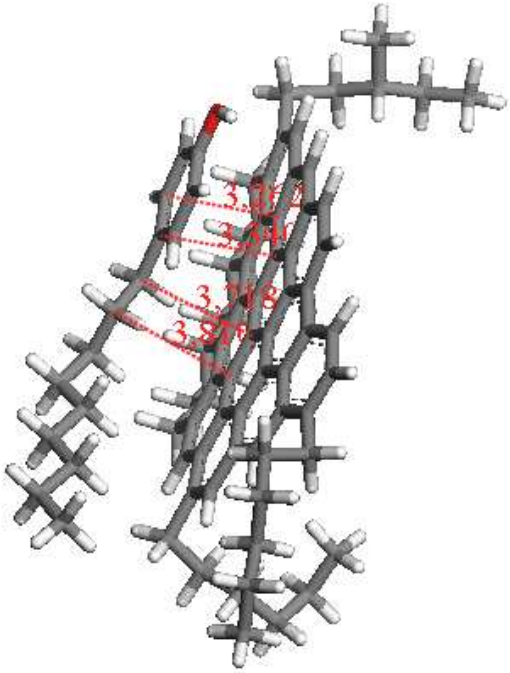


Sistema Asfalteno AA-*p*-nonilfenol

Figura 5.22 - Distâncias médias asfaltenoAA-inibidor

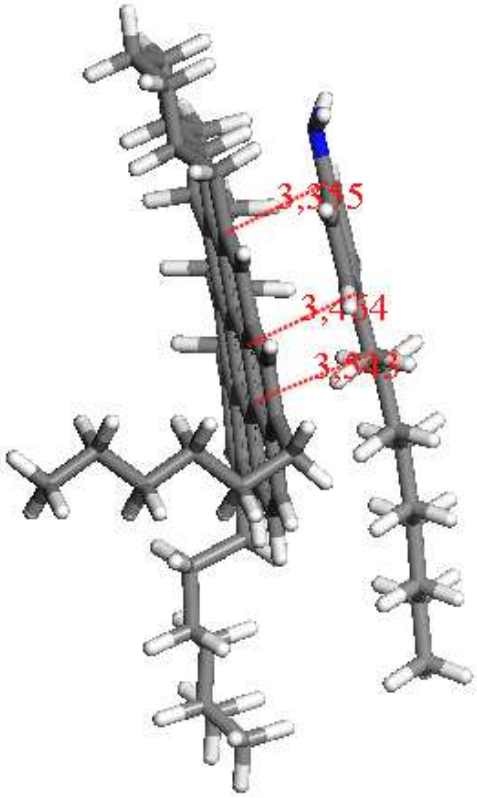


Sistema Asfalteno AC-*p*-nonilanilina

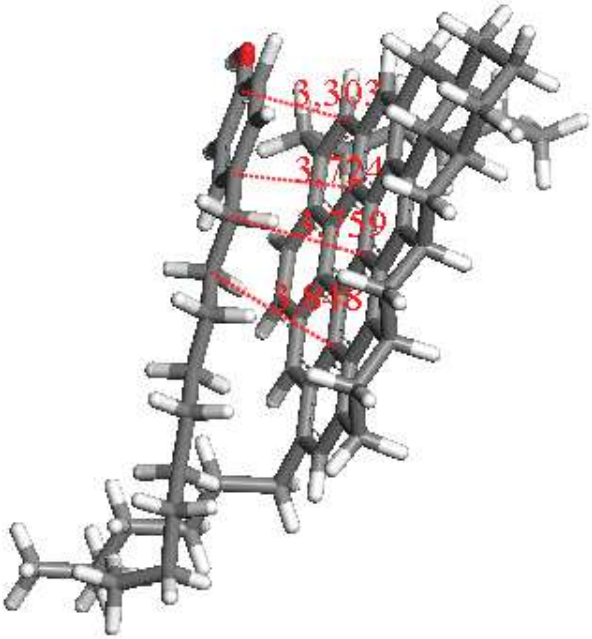


Sistema Asfalteno AC-*p*-nonilfenol

Figura 5.23- Distâncias médias asfaltenoAC-inibidor

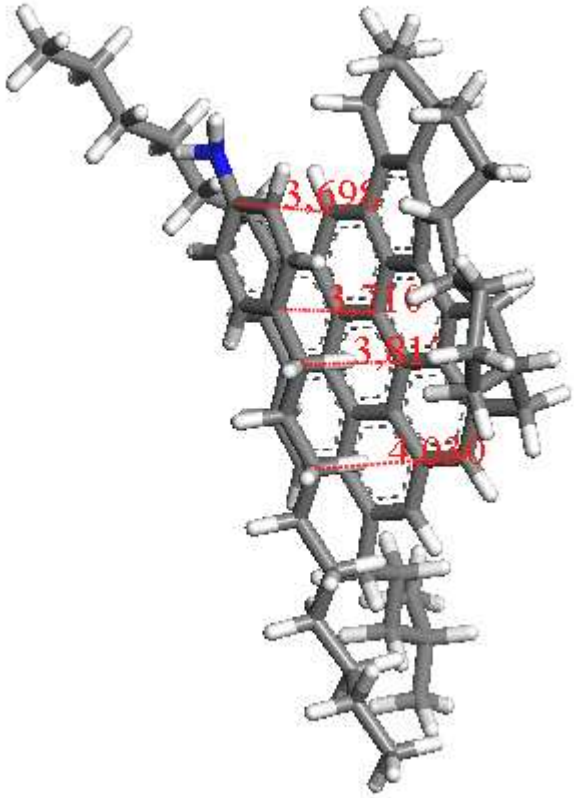


Sistema Asfalteno BB-*p*-nonilanilina

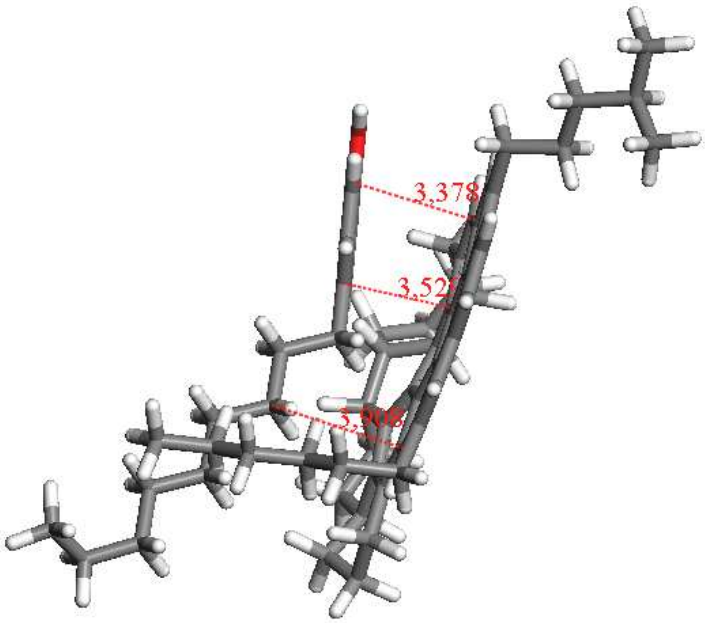


Sistema Asfalteno BB-*p*-nonilfenol

Figura 5.24 - Distâncias médias asfaltenoBB-inibidor



Sistema Asfalteno BD-*p*-nonilanilina



Sistema Asfalteno BD-*p*-nonilfenol

Figura 5.25 - Distâncias médias asfaltenoBD-inibidor

5.2.2 Métodos Quânticos

O objetivo de utilizar um método quântico no estudo da interação asfalteno-inibidor é buscar um método que descreva as propriedades eletrônicas presentes no processo de interação, que são de importância considerável para esse sistema.

Em função dos métodos ab initio com correlação eletrônica, correlação necessária para a descrição das interações de van der Waals, serem conhecidos por seu elevado custo computacional, a utilização dos mesmos foi descartada neste trabalho.

Entretanto, por apresentar custo computacional mais baixo e descrever bem a correlação eletrônica através dos funcionais de troca e correlação, os métodos de funcional de densidade foram escolhidos.

Há na literatura, uma discussão sobre a confiabilidade da descrição das interações fracas pelo métodos de funcional de densidade. Koch e Holthausen (Kock & Holthausen, 2001, cap. 12) fazem uma discussão extensa sobre a acuracidade de diversos funcionais na descrição de ligações de hidrogênio e de outros sistemas fracamente ligados. Há controvérsias sobre a confiabilidade do uso desses métodos para a descrição de sistemas fracamente ligados. Alguns autores questionam, inclusive, a utilização do DFT para a descrição de ligação de hidrogênio, apesar da maior parte dos estudos afirmar que os funcionais podem sim fazer descrições aceitáveis desses sistemas, porém com uma tendência em subestimar os valores da contribuição energética devido a essas forças (Kock & Holthausen, 2001, cap. 12, pág 232). Resultados com funcional PW91 e PBE para dímeros de gases nobres (He_2 e Ne_2), a partir do Ar, mostraram razoável acordo com os dados experimentais (Kock & Holthausen, 2001, cap. 12, pág 234).

Cálculos de nível superior da estrutura eletrônica têm tido aplicação limitada a modelagem de asfaltenos, principalmente em função da aplicação do método a sistemas grandes e da dificuldade em descrever interações de van der Walls.

No entanto, várias correções têm sido implementadas, tais como: a inclusão empírica de termos de van der Waals na energia de interação (DFT-D) e a inclusão de potenciais de correção de dispersão centrados em átomos de carbono. Vale, entretanto, citar outras correções utilizadas, porém de alto custo computacional, tais

como: a teoria da perturbação intermolecular de simetria adaptada (SAPT) e DFT acoplado-perturbado dependente do tempo (DFT-TD). (Costa et. al., 2012)

O uso do funcional WB97Xd (Grimme, 2004), implementado no programa Gaussian 09, utiliza termos empíricos de correção para forças de dispersão e prediz corretamente interações de empilhamento π-π. Esse modelo foi utilizado para estudar compostos modelos de asfaltenos e apresentou bons resultados (Costa et. al., 2012).

A utilização da Teoria do Funcional de Densidade, no presente trabalho, buscou realizar alguns testes com alguns potenciais de correlação e troca presentes no programa Gaussian 03, entre eles o PW91, que apresentou bons resultados para dímeros de gases nobres, e sem a utilização de grandes recursos computacionais, já que foi utilizado um microcomputador pessoal com processador Core(TM) 2 QUAD de 2,40 GHz e 4 GB de memória RAM. Além disso, não está sendo utlizado compostos modelos e sim estruturas médias de asfaltenos obtidas de dados experimentais e inibidores que possuem grupos polares presentes em suas estruturas. Este trabalho procurou também verificar a capacidade de cálculo para um sistema real, dispondo de recurso computacional reduzido e utilizando um programa disponível (Gaussian 03).

Este trabalho se faz necessário pois os estudos computacionais necessitam de validação quantitativa contra resultados experimentais. E isto é extremamente desafiador considerando a complexidade da estrutura dos asfaltenos e de suas interações.

5.2.2.1 DFT

O funcional híbrido B3LYP - que consiste no funcional de troca de Becke modificado por três parâmetros semi-empíricos e do funcional de correlação de Lee, Yang e Parr - foi escolhido inicialmente devido ao seu, já reconhecido, excelente desempenho, e ao custo computacional relativamente mais baixo comparado aos métodos Hartree-Fock com correlação eletrônica.

A tentativa de realizar um cálculo de otimização de geometria utilizando o método B3LYP/6-311G(d) foi infrutífera. Passados cinco dias, apenas um ciclo de geometria havia sido concluído. Foram então assumidas as conformações mais

estáveis obtidas pelo método clássico (mecânica/dinâmica molecular) e cálculos de ponto único (single point) foram realizados.

Os resultados são mostrados na tabela 5.16.

Tabela 5.16- Energias obtidas pelo cálculo de ponto único

	E(hartree)
p-nonilanilina	-641,562238
p-nonilfenol	-661,431168
Asfalteno AA	-2707,955136
Asfalteno AC	-2631,701682
Asfalteno BB	-2053,345809
Asfalteno BD	-2053,304351

Obtidas as energias das estruturas mais estáveis de cada inibidor e asfalteno, foram calculadas as energias de estabilização do sistema inibidor-asfalteno, de acordo com a seguinte expressão:

$$\Delta E = E_{\text{sist inibidor-asfalteno}} - [(E_{\text{inibidor}}) + (E_{\text{asfalteno}})]$$

Tabela 5.17 - Energias de estabilização em Kcal/mol para as estruturas mais estáveis de inibidor e asfaltenos pelo método B3LYP/6-311G(d)

Sistema	Esist inibidor-asfalteno (hartree)	ΔE(hartree)	ΔE(kcal/mol)
AA – *p*-nonilfenol	-3369,373571	0,012733	7,99
AA – *p*-nonilanilina	-3349,496886	0,020488	12,86
AC – *p*-nonilfenol	-3293,125695	0,007155	4,49
AC – *p*-nonilanilina	-3273,248387	0,015533	9,75
BB – *p*-nonilfenol	-2714,763740	0,013236	8,31
BB – *p*-nonilanilina	-2694,888824	0,019222	12,06
BD – *p*-nonilfenol	-2714,731289	0,004230	2,65
BD – *p*-nonilanilina	-2694,858674	0,007915	4,97

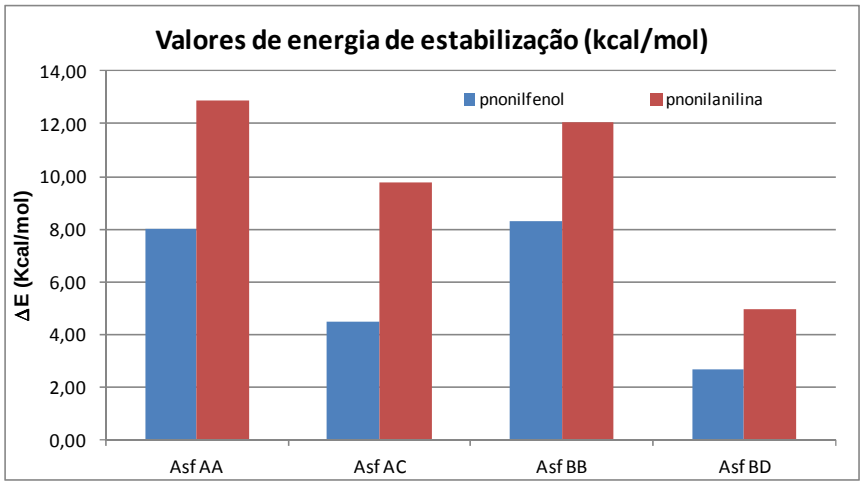


Figura 5.26 - Valores de energia de estabilização (ΔE, Kcal/mol) do sistema inibidor-asfalteno pelo método B3LYP/6-311G(d)

Todos os resultados calculados para a energia de estabilização para cada um dos sistemas asfalteno-inibidor, ΔE, foram positivos. Isso demonstra que o funcional B3LYP não é adequado para descrever interações que envolvam forças de van der Waals.

Seguindo a exploração do método DFT, foram testados outros funcionais híbridos tais como: PW91, MPW91, BP86 e o SVWN. Diante dos resultados com o funcional B3LYP, e, para otimizar o trabalho, foi selecionado apenas um sistema para a realização dos cálculos. Realizou-se, portanto cálculos, para o sistema asfalteno BB-*p*-nonilanilina, e os respectivos constituintes: asfalteno BB e inibidor *p*-nonilanilina. O sistema foi escolhido por se tratar de um sistema mais simples e por apresentar menor valor de energia segundo cálculo de dinâmica molecular.

Os resultados são apresentados na tabela 5.18.

Tabela 5.18 - Energias de estabilização em kcal/mol para as estruturas mais estáveis de inibidor e asfalteno pelos funcionais MPW91, PW91, BP86 e SVWN.

Funcional	*p*-nonilanilina	Asfalteno BB	Sist AsfBB-*p*-nonilanilina	ΔE (hartree)	ΔE(kcal/mol)
MPW91	-641,431805	-2053,019849	-2694,434391	0,017263	10,83
PW91	-641,257690	-2052,496201	-2693,750908	0,002983	1,87
BP86	-641,530112	-2053,288770	-2694,797105	0,021777	13,67
SVWN	-637,976570	-2041,805476	-2679,810959	-0,028913	-18,14

Os funcionais MPW91, PW91 e BP86 calcularam energias de estabilização positivas, tendência similar a apresentada pelo funcional B3LYP. Já o funcional SVWN calculou energia de estabilização negativa e da ordem de grandeza da calculada pelo campo de força COMPASS.

A partir desse resultado para o funcional SVWN, foi realizado um cálculo com o inibidor *p*-nonilfenol. O resultado é mostrado na tabela 5.19.

Tabela 5.19 - Energia de estabilização em kcal/mol para as estruturas mais estáveis de inibidor *p*-nonilfenol e asfalteno BB pelo funcional SVWN

Funcional	*p*-nonilfenol	Asfalteno BB	Sist AsfBB-*p*-nonilfenol	ΔE (hartree)	ΔE(kcal/mol)
SVWN	-657,770189	-2041,805476	-2699,607774	-0,032109	-20,15

Mais uma vez o resultado foi concordante (e de igual magnitude) com o calculado com o campo de força COMPASS, indicando inclusive a maior interação do asfalteno BB com o inibidor *p*-nonilfenol comparado ao inibidor *p*-nonilanilina, resultado também encontrado pelo cálculo de mecânica molecular.

Estes resultados parecem indicar que funcionais, com a aproximação por densidade de spin local (LSDA – Local Spin-Density Approximation), como o SVWN, podem ser utilizados para cálculos de sistemas similares aos desse trabalho. Já os funcionais baseados na aproximação por gradiente generalizado (GGA – Generalized Gradient Approximation), tais como o BP86, PW91 e MPW91, efetivamente não descrevem os sistemas fracamente ligados. O funcional híbrido B3LYP possui no funcional de correlação LYP uma aproximação local e não local, sendo a aproximação local baseada no funcional VWN. Como esse funcional também não descreveu bem as energias de dispersão, parece que o determinante apropriado para essa descrição é o funcional de troca de Slater (S). No entanto, mais cálculos necessitam ser realizados para verificar ratificar ou não esses resultados.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES

O estudo das orientações possíveis dos inibidores em relação ao asfalteno mostrou que a interação preferencial inibidor-asfalteno ocorre quando a posição do inibidor fica relativamente paralela ao plano do asfalteno, sob rotação de 45° em relação ao eixo cartesiano fixado sobre o asfalteno (podendo o ângulo ser de 45°, 135°, 225° ou 315°), com o anel aromático do inibidor paralelo ao plano do núcleo aromático central do asfalteno. Inclusive, todos os sistemas nas posições FT e TT convergiram para a posição FF, indicando que a posição do inibidor paralela ao asfalteno é a preferencial.

As energias de estabilização obtidas durante o estudo, por meio de métodos de mecânica molecular, mostraram que a interação inibidor-asfalteno é energeticamente favorável ($\Delta E < 0$), conforme trabalhos experimentais, reportados na literatura (Moreira, 1997).

As energias de estabilização são bem consideráveis, sendo da ordem de -20 kcal/mol. Porém, não são suficientes para a separar dois monômeros de asfaltenos, cuja energia de estabilização está em torno de -80 kcal/mol, aplicado o método de dinâmica molecular, sob as mesmas condições (Carauta et. al., 2005). Entretanto, a ação desses inibidores deve atuar no processo de desagregação entre dímeros, trímeros ou tetrâmeros.

Uma análise do mesmo inibidor com diferentes asfaltenos mostra que a interação mais forte para o *p*-nonilfenol acontece com o asfalteno BD. Já a *p*-

nonilanilina tem efeito similar entre os asfaltenos AA, AC e BD, sendo mais fracamente ligada ao asfalteno BB. Deste modo, pode-se dizer que dependendo do tipo de petróleo, ou seja, do tipo de estrutura do asfalteno, esses efeitos podem ser diferentes.

Não foi observada a formação de ligação de hidrogênio intermolecular. Todas as distâncias medidas entre os heteroátomos (O, N) dos inibidores e os hidrogênios mais próximos dos asfaltenos no sistema inibidor-asfaltenos são próximos a 3,0 Å.

A ligação de hidrogênio intramolecular foi observada para ambos os inibidores sendo mais caracterizada para o *p*-nonilfenol com 2,6 Å do que para a *p*-nonilanilina com 2,7 Å. Dessa maneira, não é possível atribuir qualquer contribuição para o processo de estabilização do sistema inibidor-asfalteno à presença de ligação de hidrogênio. A presença do heteroátomo tem relevância nos sistemas BB e BD, sendo mais significativa no sistema BD (5,0 kcal/mol). Porém, a extensão desses efeitos necessita de uma melhor investigação, utilizando métodos de cálculos de um nível mais elevado.

De uma forma geral, a conformação com menor energia de estabilização aponta o inibidor *p*-nonilfenol como o que realiza interação mais forte.

Observa-se também que as distâncias entre asfalteno e inibidor encontram-se entre os valores ditados na literatura, que normalmente estão entre 3 e 4 Å, considerados como valores mínimos para que se possa afirmar que exista uma interação entre os monômeros.

O uso de cálculos teóricos para estudar o sistema inibidor-asfalteno por meio do método clássico de mecânica molecular (MM) e dinâmica molecular (DM), utilizando o campo de força COMPASS foi validado, neste trabalho, como capaz de descrever com precisão a interação asfalteno-inibidor e prever com eficiência o seu processo associativo, apresentando resultados confiáveis.

O método quântico de DFT com os funcionais B3LYP, MPW91, PW91 e BP86, que possuem aproximação por gradiente generalizado (GGA), não se mostraram adequados para descrever interações que envolvam forças de dispersão. No entanto, o funcional SVWN, que possui a aproximação por densidade de spin-local, mostrou resultados concordantes aos calculados e validados pelo campo de força COMPASS.

CAPÍTULO 7

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para próximos trabalhos a continuidade dos cálculos quânticos por densidade de spin local para os demais sistemas, que não foram analisados. Acrescido a isso, propõe-se alterações de base para a exploração do método DFT, considerando a mudança da premissa recurso computacional limitado (podendo ser apoiado por um recurso computacional mais robusto) e programa disponível (podendo-se utilizar funcionais disponíveis em programas mais recentes de cálculo quântico).

Inserido ao contexto do estudo de interação asfalteno-inibidor de agregação, pode-se estudar o comportamento do sistema envolvendo moléculas de asfalteno, inibidor e solvente, sob condições de variação de temperatura. Além disso, pode-se verificar o comportamento do inibidor frente a agregados de asfaltenos (dímeros, trímeros, tetrâmetros).

CAPÍTULO 8

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, S.; CASTRO, A.; NEGRIN, J.; FERNÁNDEZ, A.; ESCOBAR, G.; PISCITELLI., V. **Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties**: The Rosary-Type Structure. Energy Fuels, v. 21, n. 4, 2007. 2165-2175 p.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer simulation of liquids**, Oxford University Press, New York, 1987.

ALLINGER, N. L.; YUH, Y. H.; LII, J. H. Molecular Mechanics. **The MM3 force field for hydrocarbons.** J. Am. Chem. Soc., v. 111, n. 23, 1989. 8551-8566 p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **Standard terminology relating to petroleum, petroleum products and lubricants.** West Conshohocken, EUA: ASTM D4175, 2002.

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

ARFKEN, G. **Mathematical methods for physicists**, Academic Press, Orlando, FL, 3rd ed., 1985.

ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular quantum mechanics**. Oxford:Oxford, 1997. 545 p.

BADRE, S.; GONÇALVES, C. C.; NORINAGA, K.; GUSTAVSON, G.; MULLINS, O. C. **Molecular size and weight of asphalthene and solubility fractions from coals, crude oil and bitumen**, Fuel 85, 2006. 1-11 p.

BARREIRO, E. J. et al. **Modelagem molecular**: Uma ferramenta para o planejamento reacional de fármacos em química medicinal. Química Nova, v. 20, n. 3, 1997. 300-310 p.

BAUGET, F.; LANGEVIN, D.; LENORMAND, R. **Effects of Asphaltenes and Resins on Foamability of Heavy Oil**. Paper SPE-2001 (71504) Presented at SPE Annual Techinal Conference and Exhibition in New Orleans, Lousiana; 2001.

BURKERT, U,; ALLINGER, N. L. **Molecular Mechanics**, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, D.C., 1982. 64-72 p.

CALEMMA, V; IWANSKI, P.; NALI, M.; SCOTT, R.; MONTANARI, L. **Structural caracterization of asphaltenes of different origens**. Energy Fuels, v. 9, n. 2, 1995. 225-230 p.

CARAUTA, A. SEIDL, P. R.; CHRISMAN, E.; CORREIA, J.; MENECHINI, P.; SILVA, D.; LEAL, K.; MENEZES, S.; DE SOUZA, W.; TEIXEIRA, **M. modeling solvent effects on asphaltene dimers**. Energy Fuels, v. 19, n. 4, 2005b. 1245-1251 p.

CARAUTA, A. N. M. ; SEIDL, P. R. ; CORREIA, J. **Conformational search and dimerization study of average structure asphaltene**. Journal of Molecular Structure. Theochem, v. 755, 2005. 1-8p.

CARVALHO, N.C.F.; MOURA, L.G.M; SANTOS, M.F.P; ZÍLIO, E.L; ROLEMBERG, M.P.; RAMOS, A.C. **Desenvolvimento de Índices para Estabilidade de Petróleos**; Sociedade Brasileira de Química; 31a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

CENTER FOR MOLECULAR MODELING. **CMM:** Universal Molecular Modeling Software List. Disponível em: <http://cmm.cit.nih.gov/modeling/software.html>. Acesso em: 16 jan. 2012.

CHANG, C & FOGLER, H. S. **Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles**. Langmuir, 10, 1994. 1749-1757 p.

COSTA, L, M.; STOYANOV, R. S.; GUSAROV, S.; TAN, X.; GRAY, M. R.; STRYKER, J. M.; TYKWINSKI, R.; CARNEIRO, J.W. de M.; SEIDL, P.R.; KOVALENKO, A. **Density Functional Theory Investigation of the Contibutions of π-π Stacking and Hydrogen-Bonding Interactions to the Aggregation of Model Asphaltene Compounds.** Energy & Fuels, 2012, 26, 2727-2735 p.

CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry**: theories and models. 2nd ed. Chichester: Wiley, 2004. 596 p.

D. C. Rapaport, **The art of molecular dynamics simulation**, Cambridge University Press, The Edinburgh Building, Cambridge CB2 2RU, UK, 2001.

DEO, M. D.; OH, K.; RING, T. A., **Asphaltenes aggregation in organic solvents**. Journalof Colloid and Interface Science, 2004. 212-219, 271p.

DICKIE, J. P., YEN, T. F. **Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental methods. Anal. Chem**., v. 39, n. 14, 1967. 1847-1852 p.

ERCOLESSI, F. **A Molecular Dynamics Primer**, 1997. Disponível em: < http://www.freescience.info/books.php?id=225>. Acesso em: 09 fev. 2012.

FARAH, M.A. **Caracterização do Petróleo e Seus Produtos** – Petróleo e Combustíveis. Apostila do Curso de Formação de Engenheiros de processamento da Petrobrás, 2006. 26 p.

FLETCHER, R. **Practical Methods of Optimization**, Wiley, Chichester, 1980.

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

FREIRE, J. A, **Desenvolvimento de um visualizador/editor 3D de moléculas**, 2002, 3p. Monografia de Graduação, Departamento de Ciências da Computação, Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, 2002.

GAUTHIER T.; DANIAL-FORTAIN P.; MERDRIGNAC I.; GUIBARD I.; QUOINEAUD, A. **Studies on the evolution of asphaltene structure during hydroconversion of petroleum residues**. Catalysis today 130, 2008. 429-438 p.

GONZÁLEZ, G. & MIDDEA, A. **Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles**. Colloids and Surfaces. 1991. 52, 207-217 p.

GRIMME, S. **Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections.** J. Comput. Chem. 2004, 25, 1463.

GUIGARD, S. E.; STIVER,W. H. **A density-dependent solute solubility parameter for correlating solubilities in supercritical fluids**. Ind. Eng. Chem. Res. 1998. 37, 3786-3792 p.

GUND, P. et al, **Three-dimensional molecular modeling and drug design**, Science v. 208, 1980.1425 p.

HAILE, J. M. **Molecular dynamics simulation** - Elementary Methods, John Willey & Sons, Inc., New York, 1992.

HENRIQUES, C. B.; WINTER, A.; KOROISHI, E. T.; MACIEL F.; R.;BUENO, M. I. S. M. **Estudo da influência dos particulados no fenômeno de agregação dos asfaltenos por espectrometria de varredura óptica.** Quím. Nova vol.34 no.3, São Paulo, 2011.

HESTENES, M. R.; STIEFEL, E. **J. Res. Nat. Bur**. Stand. 49(6), 1952. 409 p.

HIRSCHBERG, A.; DEJONG, L. N. J.; SCHIPPER, B. A.; MEIJER, J. G. **Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation**. Society of Petroleum Engineers Journal, 1984. 283-293 p.

HOLTJE, H. D.; SIPPL, W.; ROGNAN, D.; FOLKERS, G. **Molecular modeling**: basic principles and applications, Wiley-VCH, Darmstadt, 2 ed, 2003.

JORGENSEN, W. L.; TIRADO-RIVES, J. **The OPLS potential functions for proteins**: energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. J. Am. Chem. Soc., v. 110, n. 6, 1988.1657-1666 p.

JOSHI, N. B.; MULLINS, O. C.; JAMALUDDIN, A.; CREEK, J.; MCFADDEN, J. **Asphaltene precipitation from live crude oil**. Energy Fuels, v. 15, n. 4, 2001. 979-986 p.

JUYAL, P.; MERINO-GARCIA, D.; E ANDERSEN, S. **Effect on molecular interactions of chemical alteration of petroleum asphaltenes**. Energy Fuels, v. 19, n. 4, 2005. 1272-1281 p.

KILPATRICK, P. K.; SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L. **Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions**. J. Colloid Interface Sci., v. 267, n. 1, 2003. 178-193 p.

KOCK, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A chemist's guide to density functional theory**. Wiley-VCH, 2ed, 2001.

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

KREYSZIG, E. **Advanced engineering mathematics**, 7th ed., John Wiley, New York, 1993.

LEACH, A. R. **Molecular modelling**: principles and applications. 1ed., Longman, Cingapura; Karplus & Petsko, Nature, 1998. 595 p.

_____._____. 2ed., Longman, Cingapura; Karplus & Petsko, Nature, 2001. 347, 631 p.

LECHUGA, F. C.; SEIDL, P. R.; GUIMARAES, M. J. O. C.; LUCAS, E. F. **Avaliação econômica de tratamentos de inibição de deposição orgânica**, Rio Oil & Gas Expo and Conference, RJ, 2008.

LEEUWEN, R. V.; **Kohn-Sham potentials in density funcional theory,** Vrije Universiteit te Amsterdam, 1994.

LEITE, L.; SILVA, P. D. E. A.; BORGES, P.; RIBEIRO, R. C. C. **Comportamento mecânico de misturas asfálticas quanto ao deslocamento**. Relatório técnico, CENPES. Rio de Janeiro, 2003.

LENTHE, E. V. **The Zora Equation**, Vrije Universiteit te Amsterdam, 1996.

LEÓN, O.; ROGEL, E.; CONTRERAS, E. **Amphiphile adsorption on asphaltenes particles**: Adsorption isotherms and asphaltene stabilization. Colloids Surf., A, v. 189, n.1-3, 2001. 123-130 p.

LEÓN, O.; ROGEL, E.; ESPIDEL, J.; TORRES, G. **Asphaltenes**: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. Energy Fuels, v.14, n.1, 2000. 6-1 p.

LINO,M.; TAKANOHASHI,T.; MULLINS, O.C.; SHEU, E.Y. **Molecular ands colloidal structure of coal asphaltene and other heavy solvent soluble components in Structure and Dynamics of Asphaltenes**; 4 Eds, Plenun: New York, 1998. 145-201 p.

KOCH, W. AND HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory.** Wiley-VCH and John Wiley & Sons, Weinheim, 2001.

MOREIRA, L. F. B. **Estabilização de macromoléculas asfaltênicas por compostos fenólicos**, 1997. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

MORSE, H. M.; FESHBACH, H. **Methods of theoretical physics**, Part I, McGraw-Hill, New York,1953.

MOURA, L. G. M. **Obtenção da massa molar de asfaltenos através de osmometria de pressão de Vapor**. 2007. Dissertação de mestrado - Programa de pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2007.

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

MULLINS, O. C.; GROENZIN, H.; BUCH, L.; GONZALEZ, E. B.; ANDERSEN, S. I.; GALEANA, C. L. **Molecular size of asphaltene fractions obtained from residumm hydrotreatment fuel**, v. 82, n. 9, 2003. 1075-1084 p.

MURGICH, J. R.; ARAY, Y. J. **Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins**. Energy Fuels, v.10, n. 1, 1996. 68-76 p.

NIELSEN, B. B.; SVRCEK, W. Y.; MEHROTRA, A. K. **Effects of temperature and pressure on asphaltene particle size distributions in crude oils diluted with n-pentane**. Ind. Eng. Chem. Res, v. 33, n. 5, 1994. 1324-1330 p.

NORMURA, M.; ARTOCK,I.; SU,Y.; HIROSE, Y.; HOSOKWA, M.; MURATA, S., **Structure and reactivity of Petroleum-Derived asphaltene**.Energy & Fuels, 13 (92), 1999. 287-296 p.

OLIVEIRA, J.S.C. **Aplicação da modelagem molecular no estudo de associação de asfaltenos**, Instituto de Química, IQ, Universidade Federal Fluminense, 2010.

PASCUTTI, P. G. **Introdução à modelagem e dinâmica molecular**. In: Pedro G Pascutti. (Org), v. 1, 2002. 1-38 p.

PFEIFFER J.; SAAL, R. **Asphaltic Bitumen as Colloid System**. J. Phys. Chem., v. 44, n. 2, 1940. 139-149 p.

RAPAPORT, D. C. **The Art Of Molecular Dynamics Simulation**, Cambridge University Press, The Edinburgh Building, Cambridge CB2 2RU, UK, 2001.

RODRIGUES, C. R. **Modelagem Molecular**. Química nova na escola, Edição especial, Universidade Federal de Minas Gerais, fevereiro de 2001.

ROGEL, E. **Simulation of interactions in asphaltene aggregates**. Energy Fuels, v. 14, n. 3, 2000. 566-574 p.

ROGEL, E.; LEÓN, O.; ESPIDEL, Y.; GONZÁLEZ, Y. **Asphaltene stability in crude oils**, SPE Production & Facilities, 2001.

SAHHAF, T. A. A.; FAHIM, M. A.; ELKILANI, A. S. **Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, desasphalted oil and surfactants**, Fluid Phase Equilibria, 2002. 194-197, 1045-1057 p.

SANTOS, H. F. **Introdução à estrutura da matéria**. Cadernos temáticos de química nova na escola, Universidade Federal de Minas Gerais, 2001.

SEIDL, P. R.; LEAL, K. Z.; CHRISMAN, E. C. A. N.; MENEZES, S. M. C.; SOUZA, W. F.; TEIXEIRA, M. A. G. **Prepr. Pap. -Am. Chem. Soc.**, Div. Pet. Chem. 48 (3), 2003. 145 p.

SILVA, F. C.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R. **Deposição, Remoção e Inibição de Asfaltenos**: Estudo de Prospecção Tecnológica. Rio Oil & Gás, 2010.

_____. **Inibidores Estabilizantes de Asfaltenos**, 2011. Trabalho publicado na jornada de iniciação científica. Escola de química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

SPEIGHT, J. G. **Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation**. J. Pet. Sci. Eng, v. 22, n. 1-3, 1999. 53-66 p.

_____. **The chemical and physical structure of petroleum**: effects on recovery operations. Journal of petroleum science and enginnering, v22, 1999. 3 p.

_____. **The concept of asphaltene**, Fuel Science and Technology, Volume 14, 1996. 1-12 p.

_____. **Handbook of petroleum analysis**. John Wiley and Sons: New York, 2001. 343-368 p.

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

TE VELTE, G.; BICKELHAUPT, F.M.; BAERENDS, E. J.; GUERRA, C. F.; VAN GISBERGEN, S. J. A.; SNIJDERS, J. G.; ZIEGLER, T.; **DFT molecular dynamics**, Journal of Chemical Theory and Computation, 22, 2001. 931 p.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. Springer Verlag, Berlin, 2nd ed, 1984. 699 p.

TREJO, F.; ANCHEYTA, J., MORGAN, T. J.; HEROD, A., KANDIYOTI, R. **Characterization of asphaltenes from hydrotreated products by sec, LDMS, MALDI, NMR, and XRD**, Energy & Fuels, 21, 2007. 2121-2128 p.

_____. **Characterization of asphaltene fractions from hydrotreated maya crude oil**, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 2007. 7571-7579 p.

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

GUNSTEREN, W. F.; BERENDSEN, H. J. C.; FRENKEL, D. SMIT, B. **Understanding Molecular Simulations**: from Algorithms to Applications, Academic Press, London, 2nd edn., 2002.

WEINER, S. J. et al. **A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins**. J. Am. Chem. Soc., v. 106, n. 3, 1984. 765-784 p.

WIEHE, I. A. **Process Chemistry of petroleum Macromolecules**, Boca Raton, FL, CRC press., chapter 1, 2, 3, 5, 7. Taylor and Francis Group, 2008.

YARRANTON H. W.; HUSSEIN H. E MASLIYAH. J. H. **Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations**. J. Colloid Interface Sci., v. 228, n. 1, 2000b. 52-63 p.

YASAR, M.; AKMAZ, S.; ALI GURKAYNAK, M. **Investigation of glass transition temperatures of turkish asphaltenes**, Fuel 86, 2007. 1737–1748 p.

YEN, T. F. **Present status of the structure of petroleum heavy ends and its significance to various technical applications**, Am. Chem. Meet. Reprints F, 1961. 102-114 p.