Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química
Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO ENTRE CONSTITUINTES DE PETRÓLEO NÃO-CONVENCIONAL E DE ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C DE MODELOS DE ASFALTENOS

Jackeline da Silva Coelho Oliveira

Orientador: Peter Rudolf Seidl, Ph.D.
Co-orientador: Stanislav Raykov Stoyanov, Ph.D.

Rio de Janeiro
2015

ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO ENTRE CONSTITUINTES DE PETRÓLEO NÃO-CONVENCIONAL E DE ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C DE MODELOS DE ASFALTENOS.

JACKELINE DA SILVA COELHO OLIVEIRA.

TESE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS PARA A OBTENÇÃO DE GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS (*DSc.*).

ESCOLA DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO ENTRE CONSTITUINTES DE PETRÓLEO NÃO-CONVENCIONAL E DE ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C DE MODELOS DE ASFALTENOS.

JACKELINE DA SILVA COELHO OLIVEIRA.

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS (D.Sc.).

Aprovada por:

Prof. Jacques Fernandes Dias, D.Sc.
(IME – UERJ)

Prof. Alexandre Nelson Martiniano Carauta, D.Sc.
(Souza Marques – RIO)

Prof. Cláudio José de Araujo Mota, D.Sc.
(EQ – UFRJ)

Prof.ª Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.
(EQ – UFRJ)

Júlio Cesar Guedes Correia, D.Sc.
(CETEM)

Orientada por:

Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D. (Orientador)
(EQ – UFRJ)

Stanislav Raykov Stoyanov, Ph.D. (Co-Orientador)
(UofA, NINT – Canadá)

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MAIO 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO ENTRE CONSTITUINTES DE PETRÓLEO NÃO-CONVENCIONAL E DE ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C DE MODELOS DE ASFALTENOS.

Oliveira, Jackeline S. C.

Estudo computacional da interação entre constituintes de petróleo não-convencional e de espectros de RMN de ^{13}C de modelos de asfaltenos./ Jackeline da Silva Coelho Oliveira. – Rio de Janeiro, Maio de 2015.

xix, 109 f.: il.

Tese de Doutorado do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2015.

Orientador: Prof. Peter Rudolf Seidl (EQ-UFRJ)
Co-orientador: Stanislav Raykov Stoyanov (UofA, NINT - Canadá)

1. Modelagem Molecular. 2. Asfaltenos. 3. Agregados. 4. RMN.

Dedico essa tese à minha família que não mediu esforços para que esse trabalho fosse finalizado! Obrigado pelo apoio incondicional. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pelo seu maravilhoso amor por mim e pela minha família. Tenho certeza que a Sua poderosa mão sempre esteve sobre mim principalmente nesses últimos anos da minha vida. Agradeço todos os dias por essa nova unção em mim derramada e tantas bênçãos concedidas. O zelo do Senhor me constrange tanto que só me resta agradecer.

Agradeço ao meu esposo, André Gonçalves Oliveira, por me motivar e incentivar a iniciar essa jornada. Obrigado por todo o carinho, dedicação e principalmente pela compreensão. Eu nunca faria voos altos se não soubesse que você está a todo o momento me protegendo de possíveis quedas. Obrigado por sonhar junto comigo. Agradeço a Deus pela sua vida e pelo exemplo de esposo, pai e servo fiel.

Agradeço aos meus filhos que me amam incondicionalmente. Não sei me imaginar vivendo sem vocês. Vocês sempre foram, e sempre serão a prioridade na minha vida.

Agradeço aos meus pais, Gilberto de Jesus Coelho e Marize da Silva Coelho, por todo amor, carinho e apoio incondicionais durante toda minha vida. Se não fossem vocês, nunca teria chegado aonde cheguei.

Agradeço à minha irmã, Michelle da Silva Coelho, pela confiança que sempre depositou em mim. Obrigado por ser uma tia tão dedicada. Espero retribuir tudo isso com os seus filhos.

Agradeço ao meu orientador Peter Rudolf Seidl, que de tão bom grado me aceitou como sua aluna e não mediu esforços para me ajudar durante esses cinco anos de caminhada. Que Deus possa te abençoar e te retribuir em dobro todas as benções que eu recebi por seu intermédio.

Agradeço ao meu orientador Stoyanov Raykov Stanislav que sempre esteve pronto a me ensinar e não mediu esforços para me ajudar a realizar todos os cálculos computacionais. Obrigado por confiar em mim! Obrigado por todo o apoio que tive no período em que estive no Canadá.

Agradeço ao professor Leonardo Moreira Costa por todo o apoio durante esses cinco anos. Suas contribuições foram fundamentais para o bom andamento dessa tese. Que o Senhor te retribua em dobro todo o bem que você me proporcionou.

Agradeço ao professor Frederico Wanderley Tavares por abrir as portas do seu laboratório, com toda a alegria, para que eu pudesse ficar bem acomodada durante esses cinco anos. Obrigado pela hospitalidade e por toda sua generosidade. Tenho certeza que o Senhor te recompensará por todos os benefícios que me tem feito.

Agradeço ao National Institute for Nanotechnology (NINT) e a universidade de Alberta (Canadá) que me acolheu durante o período do meu doutorado-sanduiche.

Agradeço ao professor Andriy Kovalenko, pelo apoio e suporte nos cálculos de modelagem molecular.

Agradeço ao professor Stanislav, professor Andriy e ao governo canadense por permitir o uso do cluster Western Canada Reserch Grid (WestGrid), sem o qual seria impossível a realização desses de cálculos em tempo hábil.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro necessário para o desenvolvimento dessa tese.

ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO ENTRE CONSTITUINTES DE PETRÓLEO NÃO-CONVENCIONAL E DE ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C DE MODELOS DE ASFALTENOS.

Resumo da Tese de *DSc*. Apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Brasil.

Jackeline da Silva Coelho Oliveira

Orientadores: Prof. Peter Rudolf Seidl, PhD e Stanislav Raykov Stoyanov , PhD.

Petróleos não-convencionais são os óleos pesados, extrapesados e ultrapesados explorado e produzido fora das condições tecnológicas usuais, a custos mais elevados e em áreas remotas de dificil acesso. Foi utilizado nesta tese o método da teoria do funcional da densidade (ωB97X-D/6-31G (d, p)) para estudar as contribuições dos efeitos estéricos e interações de dispersão em uma série de dímeros de hidrocarbonetos contendo: anéis aromáticos fundidos, naftênicos e heteroátomos. O comportamento de agregação destas moléculas foi analisado em termos de geometria otimizada, cargas atômicas, interação entálpica (ΔH), e energia livre de Gibbs (ΔG^{298}). Esta análise permitiu avaliar a contribuição de cada tipo de força envolvida no processo de agregação. Foi possível observar a grande importância da interação *π-stacking* no processo de associação entre os compostos e em segundo lugar as interações não covalentes. Os átomos de hidrogênio dos anéis naftênicos têm um papel chave na orientação dos monômeros em agregados de dímero. A interação entre os átomos de hidrogênio dos anéis naftênicos pertencentes aos monômeros adjacentes provocam a repulsão estérica entre eles, enquanto que a interação de átomos de hidrogênio naftênicos com as nuvens π dos anéis aromáticos em moléculas adjacentes provocam atração. Os átomos de hidrogênio naftênicos causam desvio na configuração do monômero levando para uma configuração final do dímero para paralelo deslocado (PD). Estes resultados refletem a importância dos anéis naftênicos e suas interações estéricas na determinação da relação entre as estruturas dos constituintes de petróleos não convencionais e a sua tendência para se agregar e causar incrustações. Experimentalmente tem-se empregado uma variedade de técnicas espectroscópicas para caracterizar asfaltenos, mas suas estruturas

permanecem em grande parte ilusória devido à sua complexidade. A espectroscopia de Carbono-13 de ressonância magnética nuclear (^{13}C RMN) contribuiu extensivamente para caracterização do asfalteno. No entanto, a atribuição adequada de espectros de ^{13}C RMN é muito difícil devido ao grande número de moléculas de asfaltenos envolvidas. Os espectros de ^{13}C RMN de asfaltenos naturais apresentam um grande número de picos em regiões de deslocamentos pouco usuais, que podem ser difíceis de atribuir e interpretar. Foi empregado o funcional densidade ωB97X-D com 6-31G (d, p) para racionalizar tendências comuns nos deslocamentos químicos de RMN de compostos modelo de asfaltenos. Os deslocamentos químicos calculados ^{13}C RMN foram calculados para a série de calibração com 14 compostos de referência e se correlacionam linearmente com os respectivos valores experimentais. Verificou-se que a presença de heteroátomos bem como ambientes com um elevado índice de condensação aromática podem afetar significativamente os deslocamentos químicos. A influência de heteroátomos no deslocamento químico de misturas de asfaltenos, um fato que tem sido raramente encontrado na literatura, é avaliada em detalhe aqui. Os resultados têm por objetivo auxiliar a interpretar os espectros de ^{13}C-RMN e permitir uma caracterização mais completa de moléculas asfaltênicas.

A COMPUTATIONAL STUDY OF THE INTERACTIONS AMONG UNCONVENTIONAL PETROLEUM CONSTITUENTS AND ^{13}C NMR CHEMICAL SHIFTS OF MODEL ASPHALTENE COMPOUNDS

Abstract of the *DSc*. Thesis presented to the Graduate Program Chemical Technology and Biochemical Processes of the Federal University of Rio de Janeiro – Brazil.

By: Jackeline da Silva Coelho Oliveira

Advisor: Prof. Peter Rudolf Seidl, PhD and Stanislav Raykov Stoyanov, PhD.

Unconventional oils are the heavy, extra-heavy and ultra-heavy oil explored and produced outside the usual technological conditions, with higher costs and in remote areas difficult to access. Density functional theory calculations are performed using the ωB97X-D/6-31G(d,p) method to study the contributions of dispersion interactions and steric and heteroatom effects in a series of dimers of model compounds containing fused aromatic, cyclic aliphatic and heteroatomic moieties. The aggregation behavior of these molecules is analyzed in terms of the optimized geometry, atomic charges, interaction enthalpy (ΔH), non-covalent interaction index and Gibbs free energy (ΔG^{298}). This analysis allows to evaluate the contributions of non-covalent interactions, such as electrostatic and π- π stacking as well as those of hydrogen atoms with π-electronic clouds of aromatics, involved in the aggregation process. The hydrogen atoms of cyclic aliphatic moieties have a key role in the orientation of the monomers in dimer aggregates. The interaction among cyclic aliphatic hydrogen atoms belonging to adjacent molecules causes steric repulsion, whereas the interaction of these hydrogen atoms with the π -electronic clouds of aromatic rings in adjacent molecules causes attraction. The cyclic aliphatic hydrogen atoms cause deviation of the molecules from the initial parallel displaced configuration in dimers. These results reflect the importance of cyclic aliphatic rings and their steric interactions in determining the relationship between structures of unconventional petroleum constituents and the tendency to aggregate and cause fouling.

A variety of spectroscopic techniques has been employed to characterize asphaltenes, but their structures remain largely elusive because of the complexity, variety of samples and assignment limitations. Carbon-13 nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR)

spectroscopy has contributed extensively to asphaltene characterization. However, proper assignment of ^{13}C NMR spectra is very challenging because spectra of natural asphaltenes feature a large number of peaks in unusual environments, which may be difficult to assign and interpret. We employ the dispersion-corrected ωB97X-D density functional with 6-31G(d,p) basis set to rationalize common trends in the ^{13}C NMR chemical shifts of asphaltene model compounds. The calculated ^{13}C NMR chemical shifts for a calibration series of 14 aromatic and heterocyclic reference compounds containing C atoms of types similar to those in the asphaltene model compounds are found to correlate linearly with the respective experimental values. It is found that the presence of heteroatoms as well as environments with a high aromatic condensation index can significantly affect the chemical shifts. The effect of heteroatoms on the chemical shift, a situation that has scarcely been addressed in the literature, is evaluated here in detail. The results are intended to help interpret ^{13}C NMR spectra and allow for a more complete characterization of asphaltene molecules.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 1
1.1 APRESENTAÇÃO 1
1.2 OBJETIVOS 4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 7
2.1 COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO 7
2.2 DEPOSIÇÃO DE ASFALTENOS NO PROCESSAMENTO DO PETRÓLEO 8
2.3 DEFINIÇÃO DE ASFALTENOS 8
2.4 ESTRUTURA MOLECULAR DOS ASFALTENOS 9
2.5 ESTRUTURA MICELAR DOS ASFALTENOS 11
2.6 QUÍMICA DE COMPOSTOS ASFALTÊNICOS 19
3 MÉTODOS 22
3.1 MECÂNICA MOLECULAR 23
3.2 CONDIÇÕES INICIAIS E MINIMIZAÇÃO DE ENERGIA 25
3.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT) 25
4 METODOLOGIA 30
4.1 ESTRUTURAS DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHS) 30
4.2 OTIMIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE PAHS POR MECÂNICA MOLECULAR 32
4.3 ANÁLISE DAS ORIENTAÇÕES DAS ESTRUTURAS DE PAHS POR MM 32
4.4 ESTUDO DAS ESTRUTURAS DE PAHS POR DFT 33
4.5 ELUCIADAÇÃO MICRO-ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS MODELOS DE ASFALTENOS 35
4.6 PANORAMA GERAL DA METODOLOGIA UTILIZADA 39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 40
5.1 ANÁLISE DA ORIENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE PAHS POR MM 40
5.2 ANÁLISE MÉTODO DFT DAS ORIENTAÇÕES MAIS ESTÁVEIS. 45
5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS ENTRE OS MÉTODOS MM E DFT. 54
5.4 ELUCIADAÇÃO MICRO-ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS MODELOS DE ASFALTENOS 55
6 CONCLUSÕES 70
APÊNDICE A 86

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. ENERGIA DE ESTABILIZAÇÃO (ΔE) DOS DÍMEROS EM KCAL/MOL E MÉDIA DAS DISTÂNCIAS INTERCAMADAS (D_I) EM Å DOS DÍMEROS COM ORIENTAÇÃO PD. 41

TABELA 2. ENTALPIA (ΔH) E ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE INTERAÇÃO, EM KCAL/MOL, PARA OS DÍMEROS DE BENZENO ($BENZ_2$), NAFTALENO ($NAFT_2$), ANTRACENO ($ANTR_2$), PIRENO (PIR_2) E HEXABENZOCORONENO (HBC_2). 47

TABELA 3. ENTALPIA (ΔH) E ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE INTERAÇÃO, EM KCAL/MOL, PARA OS DÍMEROS DE INDANO ($INDA_2$), TETRALINA ($TETRA_2$), INDENO ($INDE_2$) E FENALENO (FEN_2). 50

TABELA 4. ENTALPIA (ΔH) E ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE INTERAÇÃO, EM KCAL/MOL, PARA OS DÍMEROS DE QUINOLINA, DI-HIDROBENZOTIOFENO (DHBT), 1,3 DIHIDROBENZOFURANO, ISOCROMANO E INDOL. 53

TABELA 5. DESLOCAMENTO QUÍMICO δ_{ISO} (PPM) DE ^{13}C RMN CALCULADO E EXPERIMENTAL (SDBS) COM SEUS RESPECTIVOS ERROS ABSOLUTOS (|CAL.-EXP.|) DOS COMPOSTOS APRESENTADOS NA FIGURA 13 (OLIVEIRA, 2014).....57

TABELA 6. DESLOCAMENTO QUÍMICO δ(PPM) ^{13}C RMN CALCULADOS E CORRIGIDOS LINEARMENTE (CALC) DOS MODELOS DE ASFALTENOS A-D^A (OLIVEIRA, 2014). 64

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. ESQUEMA DE DEFINIÇÃO DE ASFALTENOS POR SOLUBILIDADE (OLIVEIRA, 2010). 9

FIGURA 2. ESQUEMA DA MACROESTRUTURA DE ASFALTENOS DETERMINADA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (ADAPTADO DE DICKIE & YEN, 1961, OLIVEIRA, 2010). 10

FIGURA 3. ESQUEMA DOS MODELOS DE ASFALTENOS: (A) CONTINENTAL E (B) ARQUIPÉLAGO.....11

FIGURA 4. ESQUEMA DO MODELO MICELAR DE ASFALTENO PROPOSTO POR PFEIFFER & SAAL (1940). (OLIVEIRA, 2010).....12

FIGURA 5. ESQUEMA DO FENÔMENO DE AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS, SEGUNDO PFEIFFER & SAAL (1940). (A) ASFALTENO NO ESTADO COLOIDAL RODEADO POR RESINAS. (B) ADIÇÃO DE SOLVENTE AO SISTEMA COLOIDAL. (C) INTERAÇÃO DAS RESINAS COM O SOLVENTE E, CONSEQUENTE, AGLOMERAÇÃO E PRECIPITAÇÃO DAS MOLÉCULAS DE ASFALTENO. (OLIVEIRA, 2010). 13

FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO MICELAR DE ASFALTENOS PROPOSTO POR DICKIE & YEN (ADAPTADO DE DICKIE & YEN, 1961; OLIVEIRA, 2010).....14

FIGURA 7. ESQUEMA DA ORGANIZAÇÃO ESTRUTURAL HIERÁRQUICA DAS MOLÉCULAS DE ASFALTENO, SEGUNDO O MODELO DE YEN-MULLINS (ADAPTADO DE MULLINS, 2010 & 2011). 15

FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO SUPRAMOLECULAR ILUSTRANDO OS DIVERSOS TIPOS DE INTERAÇÃO PRESENTES NA ASSOCIAÇÃO DE AGREGADOS DE ASFALTENOS. (GRAY, 2011) 19

FIGURA 9. GRUPO I, ESTRUTURAS DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS: BENZENO, NAFTALENO, ANTRACENO, PIRENO E HEXABENZOCORONENO (HBC). 31

FIGURA 10. GRUPO II, ESTRUTURAS DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS E ALIFÁTICOS POLICÍCLICOS FUNDIDOS: INDANO, TETRALINA, INDENO, 1H-FENALENO E 1,2-DIHIDRONAFTALENO.....31

FIGURA 11. GRUPO III, ESTRUTURAS DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS E HETEROÁTOMOS POLICÍCLICOS FUNDIDOS: QUINOLINA, INDOL, BENZOTIOFENO, ISOCROMANO, 1,3 DIHIDROBENZOFURANO E 1,3 DIHIDROBENZOTIOFENO (DHBT).....31

FIGURA 12. ILUSTRAÇÃO DOS TIPOS DE ORIENTAÇÕES FF (FACE-FACE), FC (FACE-CAUDA) E CC (CAUDA-CAUDA) CONSIDERADOS NO ESTUDO DE DÍMEROS DE COMPOSTOS AROMÁTICOS EXEMPLIFICADO PARA O 1,3 DIHIDROBENZOFURANO (OS ÍNDICES A, B E C, EM SUBSCRITO, REPRESENTA A ORIENTAÇÃO ECLIPSADA (APONTANDO PARA O MESMO LADO), CRUZADA, ECLIPSADA (APONTANDO PARA O LADO OPOSTO), RESPECTIVAMENTE. 33

FIGURA 13. SÉRIE DE COMPOSTOS UTILIZADOS PARA CONSTRUIR A CURVA DE CALIBRAÇÃO: BENZENO (A), PIRIDINA (B), 2-METILPIRIDINA (C), 3-METILPIRIDINA (D), 4-METILPIRIDINA (E), TIOFENO(F), 2,3-DIHIDROFURANO(G), FURANO(H), NAFTALENO (I), TETRALINA (J), ANTRACENO (K), FENANTRENO (L), PIRENO (M), CORONENO (N).....36

FIGURA 14. MODELOS DE ASFALTENO CONTINENTAL DOS COMPOSTOS DE A A D. ÁTOMOS DE CARBONO AROMÁTICO ALIFÁTICO (C_{ALIF}) E NAFTÊNICOS (C_{NAPH}) EM PRETO, AROMÁTICO LIGADO A UM ÁTOMO DE HIDROGÊNIO (C_{AH}) EM AZUL, AROMÁTICOS EM JUNÇÃO DE DOIS ANÉIS (C_{AJ2}) EM COR ROSA, AROMÁTICO EM JUNÇÃO DE TRÊS ANÉIS (C_{AJ3}) EM VERMELHO, JUNÇÃO DE ANÉIS AROMÁTICOS COM ANÉIS NAFTÊNICOS (C_{AN}) E C AROMÁTICOS SUBSTITUÍDOS POR GRUPAMENTO ALQUIL (C_{AL}) EM VERDE.....38

FIGURA 15. DIAGRAMA DE BLOCOS DA METODOLOGIA UTILIZADA NA TESE. 39

FIGURA 16. ILUSTRAÇÃO DO COMPOSTO 1,3 DIHIDROBENZOFURANO COM AS ORIENTAÇÕES PD2 (-6,07 KCAL/MOL), FC2 (-6,73 KCAL/MOL) E CC2 (-6,90 KCAL/MOL) NA MESMA ORDEM DE GRANDEZA. A) *** O VALOR DA ENERGIA DA ORIENTAÇÃO PD_A DO 1,3 DIHIDROBENZOFURANO NÃO É APRESENTADO NA TABELA, POIS A GEOMETRIA FINAL DO COMPOSTO MIGRA PARA A ORIENTAÇÃO PD_B.....43

FIGURA 17. ILUSTRAÇÃO DO COMPOSTO QUINOLINA COM AS ORIENTAÇÕES PD (-6,07 KCAL/MOL), FC2 (-6,73 KCAL/MOL) E CC2 (-6,90 KCAL/MOL) NA MESMA ORDEM DE GRANDEZA. A) *** O VALOR DA ENERGIA DA ORIENTAÇÃO PD_A DO 1,3 DIHIDROBENZOFURANO NÃO É APRESENTADO NA TABELA, POIS A GEOMETRIA FINAL DO COMPOSTO MIGRA PARA A ORIENTAÇÃO PD_B.....44

FIGURA 18. GRADIENTE DE SUPERFÍCIES (SPRO = 0,30), MOSTRANDO OS MAPAS DE ATRAÇÃO E REPULSÃO INTERMOLECULAR PARA DÍMEROS DO GRUPO I. AS SUPERFÍCIES SÃO COLORIDAS NUMA ESCALA AZUL-VERDE-VERMELHA DE ACORDO COM OS VALORES DE SINAL (Λ2) F, QUE VARIA DE 0,05 A -0,05 AU. AZUL INDICA FORTES INTERAÇÕES ATRATIVAS E VERMELHO INDICA FORTE REPULSÃO.....46

FIGURA 19. GRADIENTE DE SUPERFÍCIES (SPRO = 0,30), MOSTRANDO OS MAPAS DE ATRAÇÃO E REPULSÃO INTERMOLECULAR PARA DÍMEROS DO GRUPO II. AS SUPERFÍCIES SÃO COLORIDAS NUMA ESCALA AZUL-VERDE-VERMELHA DE ACORDO COM OS VALORES DE SINAL (Λ2) F, QUE VARIA DE 0,05 A -0,05 AU. AZUL INDICA FORTES INTERAÇÕES ATRATIVAS E VERMELHO INDICA FORTE REPULSÃO (SEIDL, P. R., OLIVEIRA J.S.C., COSTA, L.M., STOYANOV, S. R., J. PHYS. ORG. CHEM., 28, 234-241, 2015) 49

FIGURA 20. GRADIENTE DE SUPERFÍCIES (S^{PRO} = 0,30), MOSTRANDO OS MAPAS DE ATRAÇÃO E REPULSÃO INTERMOLECULAR PARA DÍMEROS DO GRUPO III. AS SUPERFÍCIES SÃO COLORIDAS NUMA ESCALA AZUL-VERDE-VERMELHA DE ACORDO COM OS VALORES DE SINAL (Λ2) F, QUE

VARIA DE 0,05 A -0,05 AU. AZUL INDICA FORTES INTERAÇÕES ATRATIVAS E VERMELHO INDICA FORTE REPULSÃO. 52

FIGURA 21. DEPENDÊNCIA LINEAR ENTRE O DESLOCAMENTO QUÍMICO PPM DE ^{13}C RMN CALCULADO E EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA A SÉRIE DE CALIBRAÇÃO DOS 14 COMPOSTOS APRESENTADOS NA FIGURA 16 (OLIVEIRA, 2014). 56

FIGURA 22. ILUSTRAÇÃO DAS CARGAS NOS ÁTOMOS DOS COMPOSTOS BENZENO E NAFTALENO, ANTRACENO E FENANTRENO REALIZADO PELO MÉTODO DFT (À ESQUERDA) COM O FUNCIONAL ΩB97X-D E BASE 6-31G (D, P) E DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DOS ÁTOMOS ENCONTRADOS EXPERIMENTAMENTE NO SDBS (À DIREITA). 60

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

ΔG- Energia livre de Gibbs

ΔH- Entalpia de Interação

BSSE- Erro de sobreposição de conjuntos de funções de base.

C_{AH} - Carbono aromático ligado a um átomo de hidrogênio

C_{aj2}- Carbono aromático em junção de dois anéis

C_{aj3}- Carbono aromático em junção de três anéis

C_{al} - Carbono aromático substituido por grupamento alquil.

C_{alif}- Carbono aromático alifático

C_{an}- Junção de anéis aromáticos com anéis naftênicos.

CC- Orientação Cauda- Cauda

CCNA - Concentração crítica do nanoagregado

CMC - Concentração micelar crítica

C_{naph}- Carbono aromático naftênico

CP - *Counterpoise*

CPCM- Modelo contínuo polarizável de solvatação

C_{sat}- Carbono saturado

DFT - Teoria do Funcional da densidade

DHBT- dihidrobenzotiofeno

DM- Dinâmica molecular

EM- Espectrometria de massas

FF- Orientação Face-Face

HBC- Hexabenzocoroneno

HCs- Hidrocarbonetos

IR- Infravermelho

MM- Mecânica Molecular

PAHs- Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

PD - Orientação Paralelo deslocado

RMN - Ressonância magnética Nuclear

SCF- Campo auto-consistente direto

SDBS- Espectral database for organic compounds

TRFD - Espectrometria de despolarização da fluorescência resolvida no tempo

δ- Deslocamento químico

TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSO

1) Seidl, P.R., Oliveira, J.S.C., Costa, L.M., Stoyanov, S.R., (2014) DFT Analysis of Steric Interactions in Models of Unstable Petroleum Constituents. Oral presentation at ACS Symposium in San Francisco.
2) Oliveira, J.S.C., Costa, L.M., Stoyanov, S.R., Seidl, P.R., (2014) Density Funcional Theory Study of the 13C NMR Chemical Shift of Asphaltene Model Compounds. Poster presentation at the 15th International Conference on Petroleum Phase Behaviour and Fouling, Petrophase,Galveston.
3) Oliveira, J.S.C.; Seidl, P.R., Leal, K.Z., Albuquerque, M.G.; (2012) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Asphaltene Models: Molecular Mechanics in Vacuum and Molecular Dynamics in Solvent. Poster Presentation at the 13th International Conference on Petroleum Phase Behaviour and Fouling, Petrophase, Miami.
4) Oliveira, J.S.C.; Albuquerque, M.G.; Seidl, P.R.; Leal, K.Z. (2011) Molecular Dynamics Simulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Organic Solvent as models for asphaltenes. Oral Presentation at the 23rd International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds, ISPAC 23, Münster.
5) Oliveira, J.S.C.; Quinteiro, L.C.N.; Albuquerque, M.G.; Seidl, P.R.; Leal, K.Z. (2011) Molecular Dynamics Simulation of Asphaltenes Models Nanoaggregation. Oral Presentation at the 12th International Conference on Petroleum Phase Behaviour and Fouling, Petrophase, London.
6) Oliveira, J.S.C.; Lindgren, E.; Albuquerque, M.G; Seidl, P.R.; Leal, K.Z. (2010) Asphaltene structural models simulated by molecular dynamics. Poster Presentation at the 11th International Conference on Petroleum Phase Behaviour and Fouling, Petrophase, New York.
7) Oliveira, J.S.C.; Quinteiro, L.C.N.; Albuquerque, M.G.; Seidl, P.R.; Leal, K.Z. (2010). Molecular dynamics simulation of asphaltene models in organic solvent. Poster Presentation at the 11th International Conference on Petroleum Phase Behaviour and Fouling, Petrophase, New York.

PUBLICAÇÕES

1) Jackeline S. C. Oliveira [Jackeline da Silva Coelho Oliveira]; Leonardo M. da Costa; Stanislav R. Stoyanov ; Peter R. Seidl. (2015) Density Functional Theory Study of the Effects of Substituents on the Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts of Asphaltene Model Compounds. **Energy & Fuels**, 29, 2843-2852. [DOI: 10.1021/ef502078n]
[http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef502078n]

2) Peter R. Seidl; Jackeline S. C. Oliveira [Jackeline da Silva Coelho Oliveira]; , Leonardo M. da Costa; Stanislav R. Stoyanov. (2015) A computational study on the steric effects of naphthenic moieties on aggregation interactions of nonconventional petroleum constituents. **Journal of Physical Organic Chemistry**, 28, 234-241. [DOI: 10.1002/poc.3329]
[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/poc.3329/abstract]

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 **Apresentação**

Nessa tese aplicam-se técnicas computacionais para entender a interação de agregados asfaltênicos, a eluciadação estrutural de compostos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e a tendência de agregação e deposição de constituintes de petróleo. A propriedade de deposição é considerada uma importante fonte de muitos problemas que têm dificuldado o progresso na indústria do petróleo desde o esgotamento de fontes convencionais de petróleo. O esgotamento dessas fontes levou à exploração de grandes depósitos de óleos brutos de petróleos não-convencionais. Essa produção exige muitas vezes a operação em condições extremas e é geralmente associada a elevados custos econômicos e ambientais (Walsh, 2012).

Óleos não-convencionais são geralmente óleos pesados, extra pesados, ultra pesados ou óleos leves que são relativamente instáveis quando submetidos a mudanças de pressão, temperatura ou composição. Estes óleos contêm várias proporções de moléculas complexas, mais aromáticas, e quantidades menores de moléculas pequenas, mais parafínicas. Essas moléculas pequenas podem ser destiladas diretamente em: gasolina, gasóleo, nafta, combustíveis de aviação e lubrificantes (Wiehe, 2008.). No entanto, até recentemente, essa porção do petróleo mais complexa não tinha recebido muita atenção. A estrutura e a identidade dessas

moléculas menores do petróleo convencional podem ser diretamente determinadas por técnicas analíticas bem estabelecidas. Entretanto, o petróleo não-convencional contém na ordem de um milhão de moléculas diferentes que são extremamente difíceis de separar e caracterizar. No passado, os óleos não-convencionais correspondiam a uma porção muito pequena do volume de petróleo processado numa refinaria, assim, os processos de conversão foram quase exclusivamente com base nas propriedades dos constituintes leves. Hoje em dia essas espécies grandes e complexas precisam ser quimicamente convertidas em hidrocarbonetos intermediários que produzem combustíveis de transporte e matéria-prima (Wiehe, 2008).

Os constituintes de petróleo não-convencional podem ser fracionados por precipitação e extração. Componentes que precipitam na presença de solventes alifáticos são referidos como "asfaltenos" e apresentam agregação em óleos brutos sobre uma vasta gama de concentrações (Strausz, 2003). A deposição de asfaltenos é um problema bem conhecido, que gera um grande aumento de custos na indústria do petróleo (Park, 1988). Tem sido associada a uma série de problemas ao longo da cadeia de produção, desde entupimento dos poros e formação de depósitos, até envenenamento de catalisadores e formação de coque em refinarias (Sheu, 2002). Além disso, asfaltenos podem aderir a certas superfícies e são os principais responsáveis pela formação de emulsões água/óleo, pela sedimentação durante o transporte e armazenamento, pela corrosão, incrustação em tubulações e equipamentos. A tendência dos asfaltenos em agregar-se e interagir com superfícies tem sido atribuída a interações supramoleculares (Karimi, 2011, Gray, 2011). A química supramolecular envolve a formação de espécies moleculares de acordo com a natureza complementar dos seus constituintes. Como o petróleo possui uma enorme diversidade de constituintes, se faz necessário utilizar alguns compostos modelos para compreender a interação entre esses eles. Nessa tese propomos quatro compostos modelos de asfaltenos baseados em resultados experimentais de ^{13}C RMN, espectrometria de massa e análise elementar para estudar essas interações e prever valores de deslocamentos químicos de ^{13}C RMN. A literatura menciona a dificuldade para atribuir corretamente os núcleos dos átomos em frações asfaltênicas devido ao grande número de compostos e a grande sobreposição dos tipos de núcleos envolvidos. Esse trabalho contribuiu muito nesse sentido, uma vez que cada tipo de núcleo de C foi discutido em detalhe nos espectros de ^{13}C RMN de

modelos de asfaltenos. Essa discussão e os espectros teóricos ilustrados com certeza ajudarão um grande número de pesquisados da área a atribuir com maior facilidade espectros de ^{13}C RMN de frações asfaltênicas.

1.2 **Objetivos**

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral é contribuir para o melhor entendimento da organização macro- e micro-estrutural de compostos asfaltênicos por meio do estudo dos fatores diretores da interação entre nanoagregados e também do uso de ressonância magnética nuclear de carbono para elucidação estrutural.

1.2.2 Objetivos específicos:

Os objetivos específicos dessa tese são:

i. Estudar as possíveis orientações de interações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs).
ii. Estudar as principais forças que regem a associação de nanoagregados asfaltênicos.
iii. Estudar o efeito de grupamentos aromáticos, naftênicos e heteroátomos no processo de agregação intercamadas.
iv. Analisar propriedades termodinâmicas para análise da viabilidade da associação entre camadas de PAHs.
v. Obtenção da curva de calibração de ^{13}C RMN entre os valores teóricos (DFT) e experimentais.
vi. Predição de valores de deslocamentos químicos de ^{13}C RMN para compostos asfaltênicos.

1.3 Estruturações da Tese

Este trabalho está estruturado em seis capítulos.

Nesse capítulo 1 da tese, foi apresentada a definição do problema de pesquisa, os objetivos e a justificativa.

No capítulo 2, apresentou-se a revisão bibliográfica a respeito da composição dos asfaltenos. Aprofunda-se o conceito de asfaltenos e suas características principais, tais como: dados cristalográficos e tipos de modelos (continental e arquipélago). Apresenta-se o estado da arte em relação aos tipos de modelos propostos para os asfaltenos, começando pelo modelo micelar de Pfeiffer e Saal e Dicki e Yen, passando pelo modelo hierárquico de Yen-Mullins até o modelo, mais recente, supramolecular de Gray.

No capítulo 3 apresenta-se o método clássico de Mecânica Molecular (MM) utilizado nesse trabalho para a otimização de geometria dos compostos estudados. Apresenta-se um breve histórico a respeito do método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com suas melhorias ao passar dos anos e finaliza-se o capítulo mostrando que os avanços com método DFT têm sido tão grandes que essa teoria tem sido capaz de reproduzir dados experimentais de RMN.

No capítulo 4 ilustram-se os compostos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) para a análise de possíveis orientações por MM. Esses compostos foram dividos em três grupos: grupo I (PAHs não-substituído), grupo II (hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos policíclicos fundidos) e grupo III (estruturas de hidrocarbonetos aromáticos e heteroátomos policíclicos fundidos). Apresenta-se a metodologia para o estudo qualitativo, das forças de interações entre dímeros, e quantitativo para a análise entálpica e da energia livre de Gibbs. Expõem-se a metodologia para obtenção da curva da calibração de ^{13}C RMN estruturas de PAHs e a aplicação desse ajuste aos valores de deslocamento químicos encontrados para os modelos de asfaltenos. Finaliza-se o capítulo com as estruturas dos modelos de asfaltenos utilizados para aplicar o ajuste dos cálculos de ^{13}C RMN.

No capítulo 5 apresenta-se as otimizações de geometria e as orientações mais estáveis por MM, para os grupos I, II e III. Seguido dos resultados do método DFT com as análises qualitativas de interação molecular e quantitativa das análises entálpicas e de energia livre de Gibbs. Em seguida, apresenta-se a dependência linear na curva de calibração dos valores de deslocamento químico de ^{13}C RMN, o

coeficiente de correção linear e seus respectivos erros associados. Discuti-se a variação dos deslocamentos químicos dos compostos PAHs que são amplamente discutidos na literatura. Aplica-se o ajuste da curva de calibração nos deslocamentos químicos encontrados para quatros compostos modelo de asfalteno. Finaliza-se o capítulo discutindo detalhadamente a influência de heteroátomos, cadeias laterais alifáticas e locais de alta condensação aromática no deslocamento químico de cada tipo de carbono de aromático: C alifático (C_{alif}), C naftênicos (C_{naph}), carbono aromáticos ligados a um átomo de H (C_{AH}), C aromáticos em junção de dois anéis (C_{aj2}), C aromático em junção de três anéis (C_{aj3}), C em junção de anéis aromáticos e nafténicos (C_{an}) e C aromáticos substituído com grupamento alquila (C_{al}).

No capítulo 6 apresenta-se a conclusão desse trabalho e a expectativa para futuros trabalhos.

Capítulo 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Composição do Petróleo

O petróleo é uma mistura complexa formada, predominantemente, por compostos orgânicos contendo os seguintes elementos químicos: em maior proporção, carbono e hidrogênio; em menor proporção, enxofre, nitrogênio e oxigênio; além de traços de alguns metais (Speight, 2001). A composição elementar do petróleo varia pouco, mas a composição molecular encontrada em diversos petróleos varia muito.

Assim, uma maneira de facilitar o estudo do petróleo é agrupar as diversas substâncias orgânicas em classes químicas de acordo com suas propriedades físicas e químicas. Portanto, as diferentes frações do petróleo podem ser agrupadas nas seguintes classes de compostos orgânicos: hidrocarbonetos (HCs) saturados acíclicos (alcanos ou “parafinas”) e cíclicos (cicloalcanos ou “naftenos”); HCs aromáticos (arenos ou “aromáticos”); além de compostos aromáticos de alta massa molecular contendo S, N ou O (“resinas” e “asfaltenos”) (Speight, 2001).

As resinas e os asfaltenos têm composição similar, sendo que as resinas têm menor massa molecular. Os asfaltenos, por sua vez, constituem as frações mais pesadas do petróleo, sendo encontrados em maior proporção em resíduos de processamento, como o resíduo de destilação a vácuo.

2.2 Deposição de Asfaltenos no Processamento do Petróleo

Um dos maiores desafios da indústria do petróleo é controlar a deposição de compostos orgânicos ou inorgânicos insolúveis nas superfícies dos equipamentos de processamento do petróleo, que pode levar ao entupimento dos mesmos, provocando grandes prejuízos financeiros, tanto no refino quanto no transporte do petróleo (Speight, 1999).

Dentre os compostos orgânicos, os asfaltenos são reconhecidos por apresentar grande capacidade de auto-associação, formando agregados que podem sofrer precipitação e deposição, contribuindo para o processo de entupimento dos equipamentos e tubulações (Speight, 2001).

Esta formação de agregados pode ser devida: à incompatibilidade química durante a mistura de diferentes petróleos em processos de estocagem, às altas temperaturas sob as quais os resíduos com alto teor de asfaltenos são processados ou em processos de conversão térmica e catalítica.

Impedir ou diminuir a deposição desses compostos representa uma significativa economia no custo operacional e um aumento na produtividade das unidades de processamento, uma vez que as paradas para manutenção se tornam menos frequentes. Uma vez minimizado o problema de deposição, seria possível aumentar a temperatura dos processos de destilação e de conversão, aumentando a produção das frações do petróleo de alto valor agregado.

Portanto, ao estudar as interações químicas que governam a agregação dos asfaltenos, será possível entender melhor as variáveis que controlam os processos de precipitação e deposição.

2.3 Definição de Asfaltenos

Asfaltenos são misturas complexas de substâncias de massa molecular elevada, constituídos, predominantemente, por carbono e hidrogênio, em menor proporção, por heteroátomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio, além de traços de metais como níquel e vanádio (Speight, 2001; Murgich *et al*., 1999).

Os átomos de C e H formam um núcleo principal, composto por HCs aromáticos policíclicos (“policyclic aromatic hydrocarbons”, PAHs) e HCs saturados

cíclicos, contendo cadeias laterais de HCs saturados acíclicos lineares ou ramificados. Os átomos de S, N e O podem ser encontrados em sistemas heteroaromáticos do núcleo principal. Os metais podem ser encontrados em sistemas porfirínicos, mas não se sabe se estes metais fazem parte da estrutura ou se estão apenas oclusos (Speight, 2001; Murgich *et al*., 1999).

Uma das primeiras definições de asfaltenos, baseada em critérios de solubilidade, foi dada por Nellensteyn, em 1924, que definiu asfaltenos como a fração insolúvel em HCs alifáticos de baixo ponto de ebulição, porém, solúvel em tetracloreto de carbono e em benzeno (Speight, 1999).

Em 1940, Pfeiffer restringiu a definição para a fração insolúvel em n-heptano, mas solúvel em tolueno (Pfeiffer, 1940). Atualmente, a definição mais utilizada é que os asfaltenos são solúveis em HCs aromáticos (*e.g.* tolueno, benzeno) e insolúveis em HCs alifáticos (*e.g.* n-pentano, n-hexano), como ilustrado na Figura 1 (Speight, 1999).

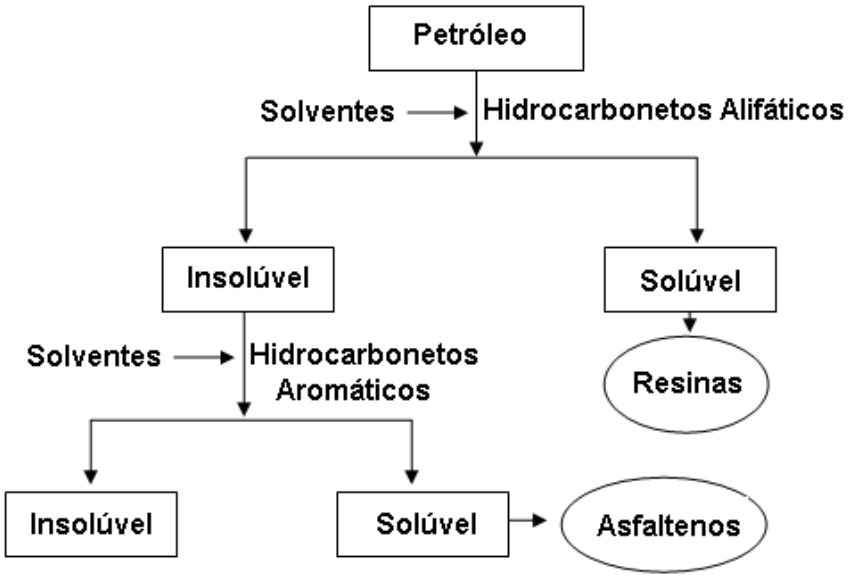


Figura 1. Esquema de definição de asfaltenos por solubilidade (Oliveira, 2010).

2.4 Estrutura Molecular dos Asfaltenos

Diversas técnicas analíticas, como difração de raios-X ("X-ray diffraction", XRD), espectroscopia de ressonância magnética nuclear ("Nuclear Magnetic Resonance", NMR) de ^{1}H e de ^{13}C, espectroscopia de absorção óptica (visível e

infravermelho), espectrometria de massas (EM), ultracentrifugação, microscopia de varredura, além da análise de produtos de reações de hidrogenação e oxidação, têm sido utilizadas com a finalidade de entender melhor as estruturas dos asfaltenos (Groenzin & Mullins 1999; Branco, 2001; Mullins, 2008). Entretanto, apesar das inúmeras técnicas utilizadas, tem sido difícil determinar, por exemplo, a massa molecular de asfaltenos devido à associação entre suas moléculas individuais, mesmo em soluções diluídas. O uso da técnica de difração de raios-X permite obter dados sobre a dimensão da unidade celular (Figura 2), como distância intercamada (di), diâmetro do sistema poliaromático (La), altura da unidade celular (dc) e número de lamelas (NI), que contribuem para a formação de uma micela.

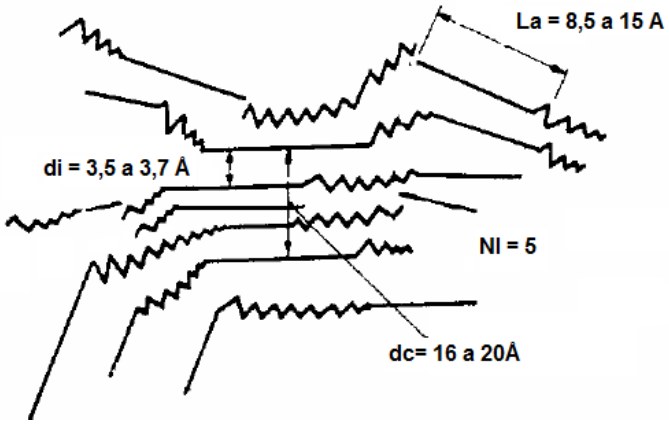
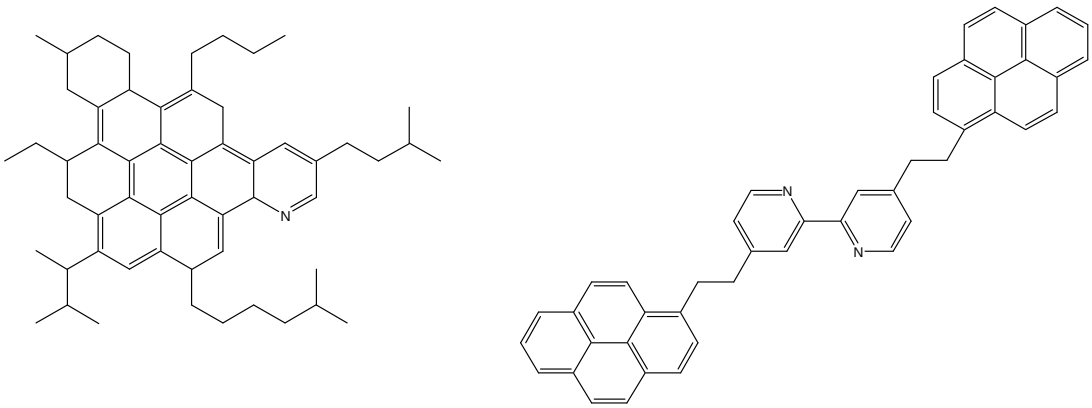


Figura 2. Esquema da macroestrutura de asfaltenos determinada por difração de raios-X (Adaptado de Dickie & Yen, 1961, Oliveira, 2010).

Na Figura 2, pode-se observar que os valores de distância intercamada (di) (*i.e.*, distância entre duas unidades monoméricas) estão em torno de 3,5 a 3,7Å; os valores de diâmetro do sistema poliaromático (La) estão em torno de 8,5 a 15Å; os valores de altura da unidade celular (dc) (*i.e.*, a distância de agregação entre várias unidades monoméricas) estão em torno de 16 a 20 Å, enquanto que o número médio de lamelas (NI) é igual a 5 (Dickie & Yen, 1961).

Na literatura (Murgich, 1999; Mullins, 2010 & 2011), são propostos dois modelos para descrever o arranjo dos asfaltenos: “arquipélago” e “continental” (Figura 3). No modelo arquipélago, os sistemas de PAHs estão interligados por cadeias de HCs saturados, semelhante a uma solução polimérica, sendo assim, nesse modelo, os asfaltenos possuem alta massa molecular. No modelo Continental,

os asfaltenos possuem baixa massa molecular, uma vez que o monômero é a estrutura predominante e cada molécula é constituída por apenas um sistema de PAHs com cadeias laterais de HCs saturados.



(a) (b)

Figura 3. Esquema dos modelos de asfaltenos: (a) Continental e (b) arquipélago

2.5 Estrutura Micelar dos Asfaltenos

2.5.1 Modelo Micelar de Pfeiffer & Saal

Em 1940, Pfeiffer & Saal (1940) propuseram a primeira estrutura micelar para os asfaltenos no betume. Segundo este modelo micelar, um núcleo de moléculas de asfalteno está circundado por moléculas de resina, onde não se observa uma fronteira nítida, pois a polaridade do sistema diminui gradativamente. A Figura 4 ilustra o modelo proposto por Pfeiffer & Saal (1940).

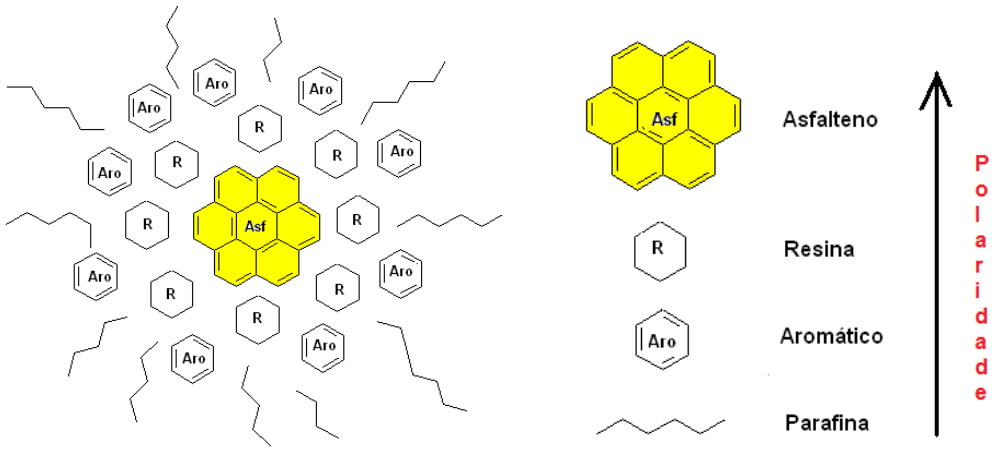


Figura 4. Esquema do modelo micelar de asfalteno proposto por Pfeiffer & Saal (1940). (Oliveira, 2010).

Segundo Pfeiffer & Saal (1940), as resinas funcionam como um solvente para que não ocorra precipitação dos asfaltenos, porque as forças de repulsão eletrostática seriam maiores do que as forças de atração de van de Waals. Quando as resinas são retiradas da micela, ocorre a nucleação e precipitação dos asfaltenos. Com o passar do tempo, a agregação entre os asfaltenos aumenta, formando agregados cada vez maiores e mais pesados.

Na Figura 5, é apresentado um esquema para o fenômeno de agregação de asfaltenos, segundo o modelo de Pfeiffer & Saal (1940).

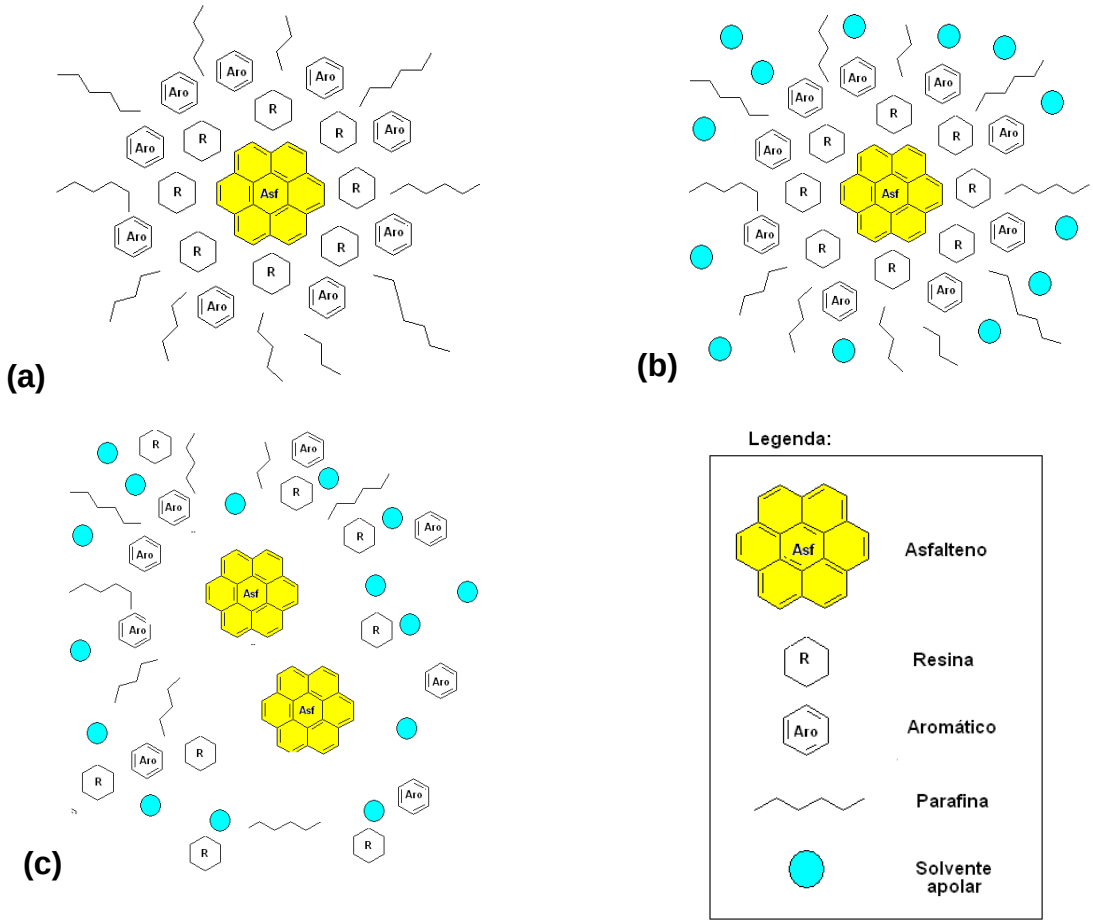


Figura 5. Esquema do fenômeno de agregação de asfaltenos, segundo Pfeiffer & Saal (1940). (a) Asfalteno no estado coloidal rodeado por resinas. (b) Adição de solvente ao sistema coloidal. (c) Interação das resinas com o solvente e, consequente, aglomeração e precipitação das moléculas de asfalteno. (Oliveira, 2010).

Um aspecto importante a ser destacado no modelo de Pfeiffer & Saal (1940) é a inexistência de uma fronteira nítida, que ocorre quando existe uma diferença significativa de polaridade entre os componentes da estrutura micelar e o meio que a circunda, ou quando há um arranjo micelar com força motriz suficiente.

2.5.2 Modelo Micelar de Dickie & Yen

Em 1961, Dickie & Yen (1961), propuseram um modelo micelar com uma fronteira nítida. Nesse modelo, três a cinco moléculas de asfalteno se associam por interação do tipo empilhamento π-π ("π-stacking") entre os sistemas poliaromáticos, formando um cristalito. O modelo (Figura 6) é composto por quatro componentes: molécula elementar (região aromática contendo cadeias laterais alifáticas), partícula ou cristalito (junção de duas moléculas por ligações π-π), micela (partículas organizadas) e agregado micelar (aglomerado de micelas).

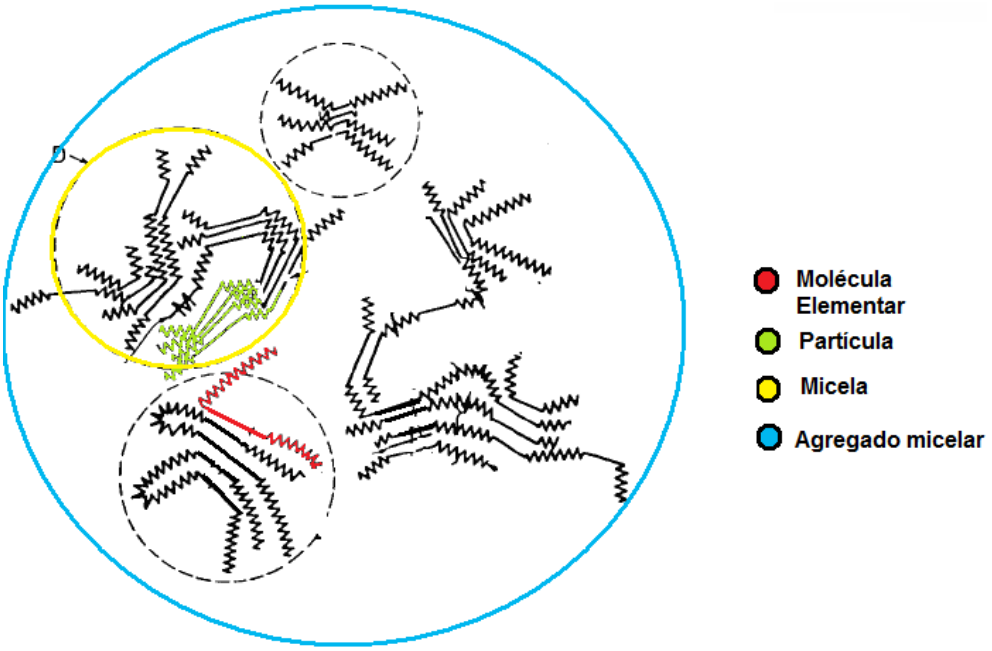


Figura 6. Representação esquemática do modelo micelar de asfaltenos proposto por Dickie & Yen (Adaptado de Dickie & Yen, 1961; Oliveira, 2010).

À medida que aumentam as junções das partículas e se formam micelas maiores e mais pesadas, os asfaltenos começam a precipitar. A concentração onde se inicia o processo de formação das micelas (micelização) é chamada de concentração micelar crítica, CMC, que é uma propriedade intrínseca e característica do surfactante. Entretanto, também ocorrem agregados menores abaixo da CMC, uma vez que mesmo em concentrações muito baixas, os asfaltenos são capazes de se agregar (Speight, 1999).

Portanto, se a concentração de surfactante aumenta até a CMC e o solvente é apropriado, ocorre separação em duas fases, uma rica e outra pobre em micelas. A fase rica em micelas se apresenta em forma de gotas amorfas de líquido, chamadas gotas de coacervados. Com o tempo, essas gotas coalescem e formam uma capa fina do líquido rico em micelas, que podem ser depositadas e separadas.

2.5.3 Modelo Yen-Mullins

Segundo Mullins (2010), o modelo de Yen (Dickie & Yen, 1961) é simples e muito útil para entender fenômenos interfaciais, mesmo tendo sido formulado quando ainda existiam muitas incertezas sobre os asfaltenos. No entanto, a ciência dos asfaltenos avançou muito nos últimos 10 anos, permitindo o aprimoramento do modelo de Yen.

Este modelo aprimorado, proposto por Mullins, é denominado de “Modelo Yen-Mullins” (Mullins, 2010; Mullins, 2011). Neste modelo (Figura 7), as moléculas de asfalteno estão organizadas de modo hierárquico, partindo de moléculas individuais, que se agregam, formando nanoagregados, que também se associam, formando “clusters” de nanoagregados.

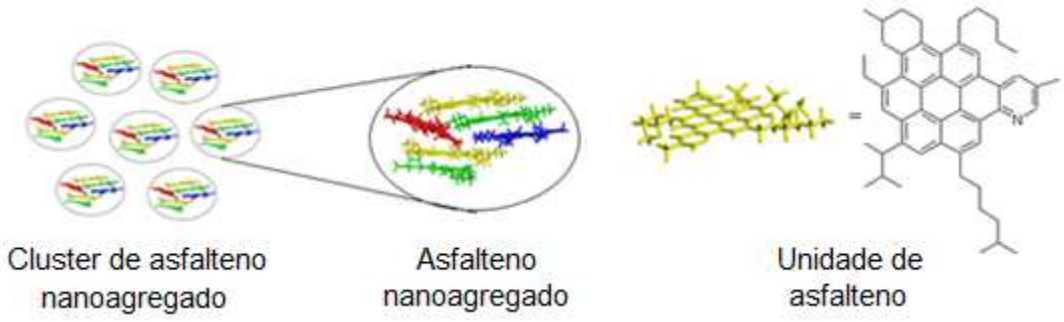


Figura 7. Esquema da organização estrutural hierárquica das moléculas de asfalteno, segundo o modelo de Yen-Mullins (Adaptado de Mullins, 2010 & 2011).

No modelo Yen-Mullins (Figura 7), os asfaltenos se apresentam, predominantemente, como monômeros, onde cada molécula é constituída por um sistema de PAH e cadeias laterais de HCs saturados. Essas moléculas podem se associar, formando um nanoagregado, contendo até seis monômeros. Esses

nanoagregados podem se associar, formando um “cluster”, contendo não mais do que cerca de oito nanoagregados (Mullins, 2010 & 2011).

Segundo este modelo, quando um conjunto de nanoagregados está associado, as cadeias laterais de HCs saturados preenchem o volume disponível entre os nanoagregados, impedindo que mais um nanoagregado se associe a este “cluster”. A concentração crítica do nanoagregado (CCNA) é aquela onde o “cluster” de nanoagregados para de crescer. Abaixo da CCNA, há formação de dímeros e outros oligômeros menores que servem como matéria-prima para os “clusters” de nanoagregados em crescimento (Mullins, 2010 & 2011).

O modelo Yen-Mullins foi proposto com base em dados experimentais provenientes de diversas técnicas analíticas (Groenzin & Mullins, 1999; Branco, 2001; Mullins, 2008). Atualmente, as duas técnicas mais adequadas para determinar a massa molecular dos asfaltenos são: espectrometria de massas (EM) e espectrometria de despolarização da fluorescência resolvida no tempo (“time-resolved fluorescence depolarization”, TRFD).

A EM por ionização de campo (“field ionization mass spectrometry”) induz uma carga sobre a amostra volatilizada, produzindo um íon que é acelerado por um campo eletromagnético, permitindo medir a razão massa/carga (m/z). No caso dos asfaltenos, essa técnica tem fornecido valores de massa ≤ 1000 Da (Boduszynski, 1981), resultado que não é amplamente aceito, pois existem controvérsias sobre a fragmentação e não volatilização de asfaltenos mais pesados. Entretanto, com o avanço da EM, é possível analisar compostos orgânicos muito mais pesados do que os asfaltenos, com isso, a massa molecular dos asfaltenos é estimada em cerca de 750 Da (Pinkston, 2009).

A técnica de TRFD rastreia a difusão individual das moléculas, onde as moléculas com maior massa se difundem mais lentamente e as com menor massa, mais rapidamente. Após a difusão, o diâmetro molecular é estimado por comparação com compostos modelos. A correlação do tempo rotacional na TRFD corresponde a valores consistentes com uma massa molecular de, aproximadamente, 750 Da, variando de 500 a 1000 Da (Pinkston, 2009), que corresponde a um sistema polinuclear, cujo diâmetro varia de 10 a 20 Å (Groenzin & Mullins, 1999, 2008; Badre, 2006).

As técnicas de TRFD e RMN têm fornecido resultados similares de massa molecular para uma mesma amostra de asfalteno (Freed, 2007 & 2009), no

entretanto, os diâmetros estimados por RMN (24Å) são ligeiramente maiores do que os obtidos por TRFD (14 a 24 Å).

Diversas técnicas são utilizadas para estimar o número de anéis aromáticos dos sistemas PAHs. Apesar das dificuldades experimentais, estudos de microscopia de varredura por tunelamento de asfaltenos derivados de “bulk” (petróleo extra-pesado) indicam que sistemas PAHs dos asfaltenos contêm sete anéis aromáticos (Zajacn, 1994).

Esses resultados são corroborados por dados de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*high resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) (Sharma, 2002) e por NMR (Andrews, 2010). Dados obtidos por RAMAN (Bouhadda, 2007 & 2008) e NMR de ^{13}C (Scotti, 2008) indicam que os sistemas PAHs de asfaltenos têm cerca de oito anéis aromáticos fundidos.

Estudos de espectro de emissão de fluorescência de asfaltenos demonstram que estas estruturas apresentam uma faixa de emissão entre 400 a 500 nm, refletindo a natureza e o tipo de anéis aromáticos fundidos. Cálculos teóricos de orbitais moleculares acoplados a resultados experimentais de absorção e emissão óptica foram realizados a fim de correlacionar quais tipos de anéis aromáticos fundidos se enquadravam nessa faixa de emissão. De acordo com esses estudos, foi observado que estruturas com sete anéis aromáticos fundidos possuem características semelhantes às amostras de asfaltenos (Ruiz-Morales, 2007 & 2009).

Mullins (2010), assim como Yen, entende que as resinas não estabilizam os nanoagregados, uma vez que os asfaltenos são estáveis em tolueno, mesmo sem a presença das resinas. Apesar das resinas estarem presentes no óleo cru, estas representam apenas 15% da massa dos asfaltenos e, ainda assim, somente as resinas de tamanhos maiores poderiam estabilizar os asfaltenos. Portanto, as resinas, nessas concentrações, não podem ser consideradas como um surfactante clássico.

Mullins (2010) defende o modelo continental como o predominante com base em dados experimentais recentes de TRFD (Groenzin & Mullins, 2001) e de decomposição controlada por EM (McKenna, 2008 & 2009). Estes dados demonstram que os asfaltenos possuem baixa massa molecular e que a decomposição não afeta o grau de aromaticidade do sistema. Se o modelo arquipélago predominasse, os valores de massa molecular seriam elevados e, na decomposição do sistema, ocorreria decréscimo do grau de aromaticidade.

2.5.4 Modelo Supramolecular

A química supramolecular envolve a formação de espécies moleculares de acordo com a natureza complementar dos seus constituintes. As interações intermoleculares que mantêm espécies aromáticas juntas são consistentes com π- π stacking embora outras interações possam estar envolvidas (Beer, 1999). Esse modelo tem uma série de implicações na análise dos constituintes dos asfaltenos (Carauta, 2005).

As forças intermoleculares que levam à associação de asfaltenos estão entre os assuntos mais intensamente investigados relacionados à precipitação de asfaltenos. Na literatura temos vários tipos de interações estudadas, dentre elas temos: as interações ácido-base, as ligações de hidrogênio, os complexos de coordenação, a associação de grupos apolares, naftênicos e alquílicos em bolsas hidrofóbicas dirigidas por interações de van der Waals e as interações *π-π stacking*. Apesar de todo esse estudo ao redor dessa questão, há controvérsias sobre a importância relativa de cada uma dessas forças no processo de associação. Estudos realizados por Carauta (2005) revelam que as interações *π-π stacking* são as principais responsável pela agregação dos asfaltenos.

O modelo supramolecular de Murray Gray para agregação de asfaltenos leva em conta todos esses tipos de interação. Na Figura 8 ilustra-se o modelo supramolecular.

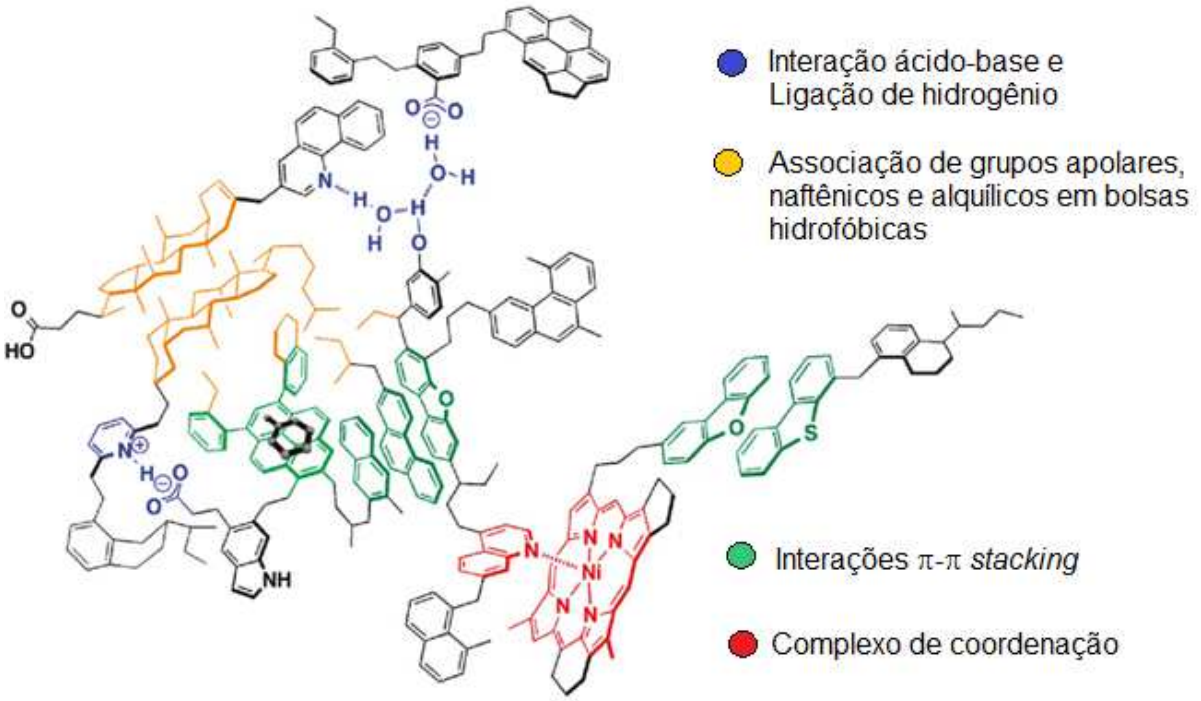


Figura 8. Representação esquemática do modelo supramolecular ilustrando os diversos tipos de interação presentes na associação de agregados de asfaltenos. (Gray, 2011)

2.6 Química de compostos asfaltênicos

Na química, um dos objetivos mais importantes das pesquisas é determinar a estrutura de um sistema molecular e compreender a relação entre as suas propriedades químicas. As técnicas experimentais possuem um grande número de ferramentas úteis disponíveis, tais como: ressonância magnética nuclear (RMN), microondas, infravermelho (IR), Raman, e radiação de espectrometria de raios-X de cristal único, e de difração de neutrons. Dentre essas técnicas utilizadas para caracterizar os grandes sistemas aromáticos a espectroscopia de RMN está se tornando uma ferramenta poderosa para descrever a forma como os átomos estão ligados em moléculas. Trabalhos recentes (Fergoung, 2014 e Majumdar, 2013) sobre a caracterização de diferentes tipos de asfaltenos por RMN confirmam as suas estruturas do tipo continental. Os modelos de asfaltenos utilizados nessa tese estão de acordo com esses recentes resultados. Além disso, esses modelos também foram propostos baseados em resultados experimentais de análise de ^{1}H RMN, espectrometria de massas e análise elementar. Gray et al., (2011) têm sintetizado vários compostos modelo poliaromáticos contendo interações *π-π stacking* e sítios

de ligação hidrogênio. Estes compostos modelo, caracterizados por ^{1}H RMN e espectroscopia de fluorescência, imitam o comportamento de agregação dos asfaltenos em soluções diluídas e concentradas, assim como, de outras propriedades físicas. Costa, 2012 estudaram as contribuições relativas de ligações de hidrogênio e *π-π stacking* sobre a agregação de asfaltenos em clorofórmio, bem como as contribuições dos efeitos estéricos e interações de dispersão em uma série de agregados de PAHs.

Estudos realizados por Gilet e Calemma (1995) fornecem informações importantes sobre a natureza dos anéis aromáticos e a confiabilidade da análise de RMN. Mostrou-se que o número de ciclos aromáticos por molécula é em torno de 7, de acordo com Andrew e com o modelo modificado de Yen (Mullins O.C., 2010), mas divergindo das conclusões do Sheremata e Massuda, que estimam o número de anéis fundidos em 4. No entanto, como foi anteriormente apontado, recentemente por Fergoung e Manjumdar, por ^{13}C NMR e por coerência de quantum simples heteronuclear bi-dimensional (HSQC-2D) com faixas estreitas, o modelo 6-7 anéis aromáticos, prevalece. É digno de nota que estas discrepâncias resultam da atribuição de deslocamentos químicos. Apesar de todo este amplo esforço de investigação a caracterização molecular dos asfaltenos continua sendo um desafio para os químicos, especialmente devido à sobreposição da atribuição de bandas de estruturas químicas diferentes.

Do ponto de vista teórico, ^{13}C NMR é uma ferramenta importante para a caracterização de estruturas moleculares. Desde a introdução de esquemas de campo auto-consistente direto (SCF), combinados com a eficiente exploração de grupos de simetrias pontual moleculares, os cálculos tornaram-se confiáveis e precisos. Com este melhoramento, a investigação de moléculas que contêm na ordem de 100 átomos tornou-se uma aplicação de rotina. Hoje em dia, existe um grande número de espectros de RMN de ^{13}C calculados com moléculas orgânicas de elevado peso molecular (Seidl, 2005).

Brown e Ladner (Brown, 1960) usaram a técnica de ^{13}C RMN para investigar a composição dos asfaltenos e produtos de óleos pesados em termos de compostos aromáticos e alifáticos. Usando espectros de ^{13}C RMN, Speight (Speight, 1970) identificou várias estruturas químicas representativas de asfaltenos. Tem sido demonstrado que a partir das áreas abaixo das bandas observadas, é possível deduzir alguns parâmetros estruturais comuns, tornando ^{13}C RMN atraente para a

identificação qualitativa de estruturas moleculares de asfalteno. Usando esta abordagem, Sato (Sato S., 2007) propôs estruturas químicas para asfaltenos deduzida a partir da análise do espectro de ^{1}H e ^{13}C RMN.

Cálculos de estrutura eletrônica apresentam uma aplicação limitada para a modelagem de nanoagregados asfaltênicos, principalmente, porque os métodos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) não contam corretamente para interações de dispersão. Várias correções têm sido propostas para remediar esta carência do DFT, tal como a inclusão dos termos de van der Waals na energia de interação (DFT-D) de Grimme (2004) e a inclusão de potenciais de correção de dispersão centrados em átomos de carbono (Mackie, 2008). Em um recente estudo comparativo do desempenho de vários métodos de correção de dispersão para DFT em relação ao cálculo de termoquímica, chegou-se à conclusão de que os resultados obtidos utilizando ωB97X-D de Grimme estão de acordo com o cristal de estruturas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Costa, 2014).

CAPÍTULO 3

3 MÉTODOS

Nas últimas décadas, a modelagem molecular tem sido cada vez mais usada na simulação e predição de propriedades moleculares, principalmente, devido ao avanço do processamento de dados nos computadores e dos programas de química computacional. Apesar disso, a escolha de um método de cálculo de geometria e energia de sistemas moleculares não é trivial, visto que esta escolha depende de vários fatores, como composição (elementos químicos), grau de agregação (moléculas isoladas, dímeros, sistemas soluto/solvente) e tamanho do sistema (número de átomos), propriedades desejadas (estéricas, eletrônicas, termodinâmicas, cinéticas), relação entre custo (tempo) e benefício (exatidão) e recursos computacionais disponíveis para a realização dos cálculos. Os métodos de cálculo de geometria e energia de sistemas moleculares podem ser classificados, de modo geral, em clássicos (mecânica molecular) e quânticos (química quântica).

Os métodos clássicos (ou de campo de força) ignoram os elétrons, simulando o sistema pela mecânica clássica de Newton, e incluem, por exemplo, a mecânica molecular (MM) e, por extensão, a dinâmica molecular (DM). Os métodos clássicos, por serem relativamente rápidos, podem ser utilizados até para sistemas macromoleculares.

Os métodos quânticos simulam o sistema com base na equação de Schrödinger, com diferentes níveis de aproximação, e incluem, por exemplo, os métodos semi-empíricos, que consideram apenas os elétrons da camada de valência, e os métodos *ab initio* (Hartree-Fock, HF) e teoria do funcional da

densidade (*density functional theory*, DFT), que consideram todos os elétrons do sistema. Os métodos quânticos, por serem relativamente demorados, não podem ser utilizados para sistemas grandes.

3.1 Mecânica Molecular

A mecânica molecular (MM) é um método de cálculo da estrutura molecular que ignora os movimentos eletrônicos e calcula a energia de um sistema como uma função somente das posições nucleares. A MM funciona, como um todo, devido à validade de diversas aproximações. A primeira é a aproximação de Born-Oppenheimer, que estabelece que a equação de Schrödinger para uma molécula pode ser separada numa parte descrevendo os movimentos dos elétrons e outra descrevendo os movimentos do núcleo. Estes dois conjuntos de movimentos podem ser estudados independentemente. Na MM, apenas os movimentos dos núcleos são estudados, enquanto que os movimentos dos elétrons não são explicitamente examinados, assume-se que os elétrons têm uma distribuição ótima em torno do núcleo. Desta forma, a energia da molécula no estado fundamental é uma função das posições nucleares.

Uma segunda aproximação na MM é a de que a energia total de uma molécula é um somatório de termos individuais de energia, que são representados por equações de energia potencial V(r). Estes termos de energia podem ser classificados em termos de energia ligante e não ligante. No primeiro caso, estes termos de energia envolvem átomos diretamente ligados por uma, duas ou três ligações e no segundo caso, por átomos distantes por três ou mais ligações. A Equação 1 representa uma equação geral para o cálculo da energia potencial total de um sistema molecular qualquer (Burkert, Allinger, 1982).

$$V(r) = V_l + V_\theta + V_\phi + V_{vdW} + V_{EL}$$ **Equação 1**

Na Equação 10, V(r) = energia potencial total do sistema; V_l = energia de estiramento em relação o seu valor de equilíbrio (ou ideal); V_θ = energia de deformação angular da ligação em relação o seu valor de equilíbrio; V_ϕ = energia torsional (ângulo de torção); $E_{vdW,}$ = energia de van der Waals; e E_{EL} = energia

eletrostática entre duas cargas. Esses termos de energia são classificados como ligantes ($V_l + V_\theta + V_\phi$) e não ligantes ($E_{vdW} + E_{EL}$).

Os potenciais harmônicos devido às oscilações dos comprimentos de ligação e ângulos de ligação são representados pela lei de Hooke, segundo as Equações 2 e 3, respectivamente.

$$V_l = K_l\,(l - l_0)^2 \qquad \textbf{Equação 2}$$

$$V_\theta = K_\theta\,(\theta - \theta_0)^2 \qquad \textbf{Equação 3}$$

Nas Equações 2 e 3, l e θ são os comprimentos de ligação e ângulos de ligação, respectivamente; e l_0 e θ_0, os valores de equilíbrio correspondentes.

O potencial de energia para os ângulos de torção é representado por uma função periódica, segundo a Equação 4.

$$V_\phi = V_n\,(1 + \cos\,(n_\phi - \gamma)) \qquad \textbf{Equação 4}$$

Na Equação 4, V_n = energia necessária para alterar um ângulo de torção; n = número de máximos (ou mínimos) de energia em uma torção completa; ϕ = angulo diedro (ângulo de torção); e γ = defasagem no ângulo de torção que pode gerar um máximo (ou mínimo) de energia na posição $\phi = 0$.

As interações entre os átomos não ligados covalentemente podem ser tratadas por potenciais efetivos, compostos por termos de curto e longo alcance, que incluem o termo estérico de van der Waals, modelado pelo potencial de Lennard-Jones, e o termo eletrostático, modelado pelo potencial de Coulomb, segundo as Equações 5 e 6, respectivamente.

$$V_{vdW} = Ae^{Bd_{ij}} - Cd_{ij}^{-6} \qquad \textbf{Equação 5}$$

$$E_{El} = q_i q_j / (\xi\, d_{ij}) \qquad \textbf{Equação 6}$$

Nas Equações 5 e 6, d_{ij} = distância entre os dois núcleos; A, B e C são constantes dos átomos não ligados i e j; q_i e q_j são as cargas parciais nos respectivos átomos; e ξ = constante dielétrica (Burkert, Allinger, 1982).

3.2 Condições Iniciais e Minimização de Energia

A otimização local de geometria (ou minimização de energia) é um processo que visa encontrar um conjunto de coordenadas que corresponda a um mínimo de energia potencial do sistema de interesse. O procedimento consiste em varrer a superfície de energia potencial na direção em que a energia decresce de maneira que o sistema encontre um mínimo de energia local mais próximo ao do sistema inicial.

Durante a otimização de geometria, ocorre o relaxamento dos comprimentos de ligação, dos ângulos de ligação e dos contatos estéricos (van der Waals) e eletrostáticos (Coulomb), com variações nas posições atômicas. A otimização é um processo iterativo que visa encontrar coordenadas cartesianas com menores energias. Um dos algoritmos utilizados para a otimização de geometria é o "steepest-descent". Esse algoritmo é um método de primeira derivada robusto que converge para um mínimo de energia rapidamente, facilitando, portanto, a procura por estruturas mais refinadas (Wiberg, 1965).

3.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A teoria dos funcionais da densidade (DFT) pode ser vista como uma reformulação da mecânica quântica baseada, não em funções de onda, mas no conceito de densidade eletrônica. Foi criada em 1964, por Walter Kohn e Pierre Hohenberg aliando a simplicidade e exatidão. Eles apresentaram uma reformulação utilizando a densidade eletrônica $\rho(r)$ para prever a energia do sistema, ou seja, são funcionais da densidade. Portanto, para conhecermos qualquer propriedade de um átomo, de uma molécula ou de um sólido, só é necessário saber qual é a sua densidade eletrônica. Como a energia total do sistema é um funcional pode-se

escrevê-la em termos de ρ(r), isto é, E[ρ]. Minimizando este funcional, obtem-se o estado fundamental do sistema e a sua densidade e consequentemente, pode-se calcular qualquer outra propriedade (Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965). A melhor aproximação de E[ρ] conhecida foi dada por Thomas-Fermi. Nessa teoria todas as componentes da energia são escritas em função de ρ(r). Embora essa teoria explique muitas propriedades, ela não é capaz de descrever as camadas atómicas. Para resolver esse problema Walter Kohn e Lu Sham construíram um sistema de elétrons "fictícios" imersos em um potencial efetivo, onde os "elétrons" não interagem uns com os outros, mas cuja densidade é igual a densidade do sistema original. Esse potencial efetivo é chamado de potencial Kohn-Sham $\nu_{ks}(r)$.

$$\nu_{KS}[\rho](\vec{r}) = \nu_{ext}(\vec{r}) + \nu_{Hartree}[\rho](\vec{r}) + \nu_{xc}[\rho](\vec{r})$$ **Equação 7**

O primeiro termo, na equação 7, representa o potencial externo (criado pelos núcleos atômicos), o segundo termo é o potencial de Hartree (interação entre o elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema) e o último termo é o potencial de troca e correlação. Embora essa equação descreva o sistema a partir da densidade, o último termo dessa equação, o potencial de troca, não possui uma expressão analítica, sendo necessário obter uma solução aproximada para este termo (Morgon, 1995).

Uma das aproximações usadas para calcular o termo da energia de troca é a aproximação da densidade local (*Local Density Approximation*, LDA), que é uma representação simplificada do potencial de troca com o caráter local (Morgon, 1994), onde se assume que cada região da molécula comporta-se como um gás uniforme de elétrons. É um sistema idealizado onde os núcleos atômicos são substituidos por uma carga positiva contínua e constante. Com essas aproximações as equações são facilmente resolvidas num computador. Para sólidos, a LDA dá os melhores resultados do que qualquer outra teoria existente até os anos 80. Hoje após anos, inúmeras aproximações já foram propostas para o potencial de troca e correlação. A mais popular para os sólidos é a *Generalized Gradient Approximation,* GGA e para estudo de moléculas gasosas um método híbrido contendo uma mistura de GGA

com Hartree-Fock. (Morgon, 1994). Existem várias aproximações cujo objetivo é encontrar uma solução para o termo de energia de troca e correlação. Existem vários funcionais, tais como: LYP (Johnson, 1993), P86 (Perdew, 1986), PW91 (Perdew; Wang, 1992), BP86 (beck, 1988; Perdew, 1986) e BLYP (Becke, 1988; Lee; Yang; Parr, 1988). Dentre as várias opções, o funcional B3LYP é o mais utilizado principalmente no tratamento de processos químicos. Nesta tese utiliza-se o funcional ωB97X-d (Grimme, 2004), que inclui parâmetros empíricos para tratar interações que envolvem forças dispersivas.

3.1.1 Conjunto- base

O conjunto base é definido como um conjunto de funções gaussianas que descrevem os orbitais atômicos. O menor conjunto base é chamado de conjunto de base mínima, sendo o mais popular o STO-3G. Nesse conjunto temos 3 funções gaussianas para descrever os orbitais atômicos. Esse conjunto de gaussianas não fornecem resultados quantitativos, sendo geralmente usados para cálculos de sistemas com grande número de átomos, onde é inviável o uso de bases maiores desvido ao alto custo computacional (Yong, 2001).

Conjuntos base que possuem dois ou mais conjuntos (contrações) de funções gaussianas primitivas para descrever orbitais da camada de valência são denominados "*Split Valence*". Nesse conjunto base é usado uma notação para indicar o número de funções gaussianas primitivas para a camada interna (n-ijG) e o número de funções primitivas para a camada de valência (ijk). A *base set* utilizada nesse trabalho, por exemplo, é 6-31G. Isso significa que cada orbital interno é descrito por 6 funções gaussianas e os orbitais de valência são descritos por duas contrações, uma contendo um conjunto de 3 funções gaussianas e outra 1 função gaussiana primitiva (Yong, 2001). Na literatura tem-se outros tipos de base "*Slipt Valence*" tais como: 3-21G, 4-31G e 6-311G.

Para uma melhor descrição dos orbitais atômicos é comum adicionar bases polarizadas. Essas funções de base aparecem entre parênteses ao lado do conjunto base (ex. 6-31G(d), 6-31G(p), 6-31G(d,p)). A letra d entre parênteses (p) representa adições de fuções p para os hidrogênios e a letra d entre parênteses (d) representa

adição de funções d para os átomos mais pesados. Também é comum usar uma notação com asteriscos, por ex, 6-31G*=6-31G(d), 6-31G**=6-31G(d,p).

3.3.2 Erro de sobreposição de conjuntos de funções de base

O erro da sobreposição de conjuntos de funções de base (Boys, 1970 e Simon, 1996) está associado à interação entre duas moléculas, ou partes diferentes da mesma molécula, em cálculos com conjuntos de funções de base relativamente incompletos. Quando duas moléculas se aproximam seus elétrons são influenciados mutuamente gerando uma estabilidade devido ao aumento da correlação eletrônica. À medida que essas moléculas se aproximam, seus orbitais se sobrepõem e ocorre uma transferência de densidade eletrônica de uma molécula para os orbitais livres da outra molécula.

Quando se usa um conjunto de funções de base relativamente pequeno para descrever a energia de interação, a distâncias muito pequenas, cada molécula vai usar um demasiado conjunto de funções de base da outra e obtém-se uma estabilização que, na realidade, não existe. Esta contribuição atrativa extra para a energia de interação de um complexo é conhecida como erro de sobreposição de conjuntos de funções de base (BSSE). Para corrigir este erro, recorre-se a um método chamado de counterpoise, que quantifica o efeito deste conjunto de funções de base adicional na energia de um dímero.

3.3.3 Parâmetros de RMN

A espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das mais poderosas técnicas usadas para determinar estruturas. Os parâmetros de RMN, isto é, deslocamentos químicos, constantes de acoplamento indireto e constante de acoplamento dipolo-dipolo, são determinados quantitativamente através da estrutura eletrônica. Essa estrutura eletrônica está intimamente relacionada tanto com a geometria local quanto a geometria global. Portanto, os parâmetros de RMN são influenciados pela flexibilidade interna da estrutura e das interações intramoleculares.

Recentes avanços na metodologia e instrumentação de RMN tem gerado novas possibilidades para aplicações teóricas. Na concepção de uma teoria capaz de reproduzir dados experimentais de constante de blindagem, imediatamente surgiu o problema da variância em relação à origem do sistema molecular. Por exemplo, ao calcular a constante de blindagem do átomo de carbono na molécula CO, o valor dessa propriedade deve ser o mesmo independente da origem do sistema de coordenadas. Desse modo, London (1937) mostrou que para o estudo de propriedades magnéticas deveria haver uma dependência implícita do campo magnético no modelo em estudo. Fazendo menção a esta idéia Ditchfield (1974), utilizando a descrição de Ramsey para moléculas isoladas na presença de um campo magnético (Ramsey, 1950), criou-se o método chamado "Gauge Invariant Atomic Orbital" (GIAO). Nesse método o campo magnético é incluído nas funções de base que descrevem a molécula. Apesar disso, a demanda computacional para resolver as equações resultantes tornou essa metodologia impraticável.

Friedrich e colaboradores (1990) foram os primeiros a combinar os métodos GIAO e DFT, entretanto seus estudos foram limitados ao funcional de troca usando uma função de base mínima.

Em 1996, Jameson relembrou o conceito de "Superfície de Blindagem Multidimensional" que descreve a variação do deslocamento químico com as coordenadas (distância interatômica, ângulos de ligação e diedros interatômicos), analogamente à "Superfície de Energia Potencial" do sistema. Esta teoria mostrou que é possível determinar a dependência do deslocamento químico com a temperatura no limite de pressão zero e da massa isotópica dos núcleos envolvidos numa molécula em fase gasosa. Segundo esta, o que determina a blindagem observada em uma molécula livre não é somente o valor desta propriedade na superfície de blindagem na geometria de equilíbrio, mas também as médias das blindagens sobre esta superfície durante as rotações e vibrações da molécula.

Vários esforços foram feitos na tentativa de descobrir qual dos métodos *ab initio* seria o mais apropriado para a descrição do deslocamento químico. Em 1996, Cheeseman mostrou que as constantes de blindagem se aproximavam muito à medida que aumentava o tamanho das funções de base e convergiam para um mesmo valor quando a função de base estava completa (Cheeseman, 1996).

CAPÍTULO 4

4 METODOLOGIA

4.1 Estruturas de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs)

A fim de compreender a organização macro- e micro-estrutural de compostos asfaltênicos e a interação entre os nanoagregados foram estudados PAHs substituídos com grupos alifáticos, naftênicos e heteroátomos. As estruturas selecionadas são compostos aromáticos pequenos e amplamente discutidos na literatura. As estruturas de PAHs utilizadas neste estudo foram agrupadas da seguinte forma: grupo I (PAHs não-substituídos), grupo II (hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos policíclicos fundidos) e grupo III (estruturas de hidrocarbonetos aromáticos e heteroátomos policíclicos fundidos) as quais são ilustradas nas Figuras 9, 10 e 11 respectivamente.

O Grupo I é composto por benzeno, naftaleno, antraceno, pireno, e hexabenzocoroneno (HBC); Grupo II, indano, tetralina, indeno, 1H-fenaleno e 1,2 dihidronaftaleno; grupo III, quinolina, indol, benzotiofeno, isocromano, 1,3 dihidrobenzofurano e 1,3 dihidrobenzotiofeno (DHBT).

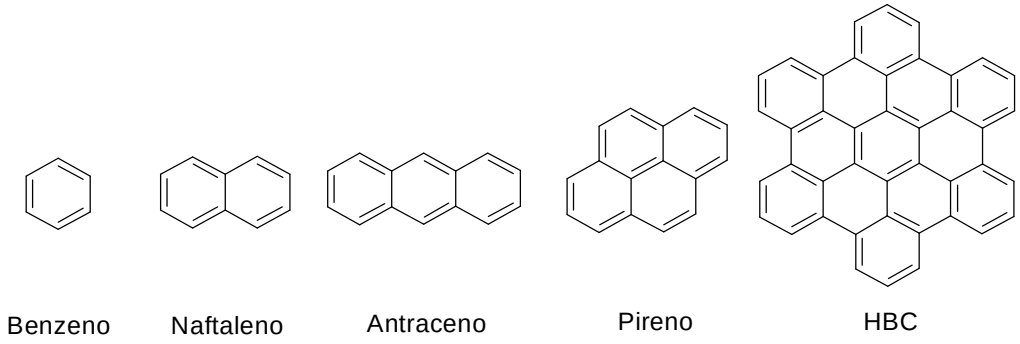


Figura 9. Grupo I, estruturas de hidrocarbonetos aromáticos: Benzeno, naftaleno, antraceno, pireno e hexabenzocoroneno (HBC).

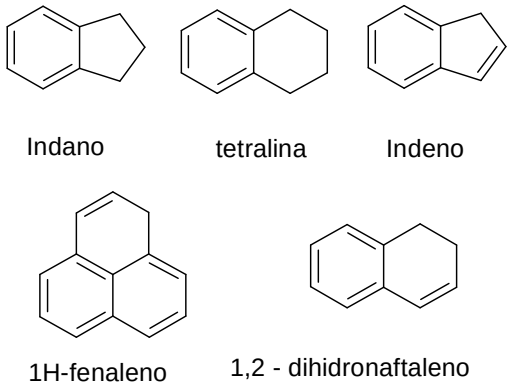


Figura 10. Grupo II, estruturas de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos policíclicos fundidos: indano, tetralina, indeno, 1H-fenaleno e 1,2-dihidronaftaleno.

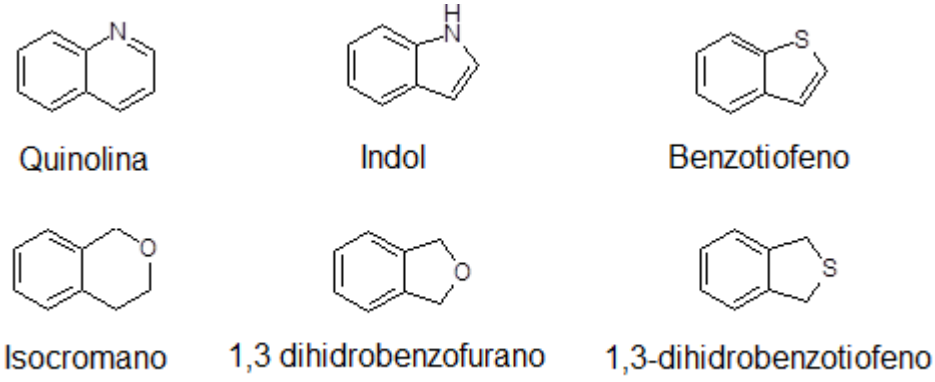


Figura 11. Grupo III, estruturas de hidrocarbonetos aromáticos e heteroátomos policíclicos fundidos: quinolina, indol, benzotiofeno, isocromano, 1,3 dihidrobenzofurano e 1,3 dihidrobenzotiofeno (DHBT).

4.2 Otimização das Estruturas de PAHs por Mecânica Molecular

Todas as estruturas de monômeros de PAHs foram geradas usando o programa Materials Studio (v.5.0) (Accelrys Software Inc., San Diego, CA 92121, USA) e submetidos à otimização de geometria, no vácuo, utilizando o campo de força COMPASS (v.5.0) ("Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies") (Sun et al., 1998) até gradiente inferior a 0,001 Kcal $mol^{-1}A^{-1}$. Os dímeros foram construídos por "docking" manual dos monômeros anteriormente otimizados, considerando uma distância entre as camadas (di) de 3,6Å (Dickie & Yen, 1961), e submetidos ao mesmo procedimento de otimização de energia usado para os monômeros com o programa Materials Studio (v.5.0).

A energia de estabilização da associação de dímeros de PAHs foi calculada pela diferença de energia entre o dímero e os monômeros, de acordo com a Equação 8. Portanto, a energia de estabilização ($\Delta E_{estabilização}$) representa o ganho de energia na associação de dois monômeros inicialmente separados.

$$\Delta E_{estabilização} = E_{dímero} - 2\,(E_{monômero}) \qquad \textbf{Equação 8}$$

Na Equação 8, $E_{dímero}$ é a energia total do sistema associado e $E_{monômero}$ é a energia dos monômeros isolados.

4.3 Análise das Orientações das Estruturas de PAHs por MM

Uma vez que não existe um consenso sobre a orientação relativa dos monômeros no sistema dimérico, foram estudados os três tipos de orientações mais citadas na literatura.

As orientações testadas foram: FF (Face-Face), FC (Face-Cauda) e CC (Cauda-Cauda), onde cada uma foi subdividida na forma eclipsada apontando para o mesmo lado (A), cruzada (B), eclipsado apontando para o lado oposto (C), em caso de estruturas não simétricas. A Figura 12 ilustra as orientações e subdivisões para o 1,3 dihidrobenzofurano.

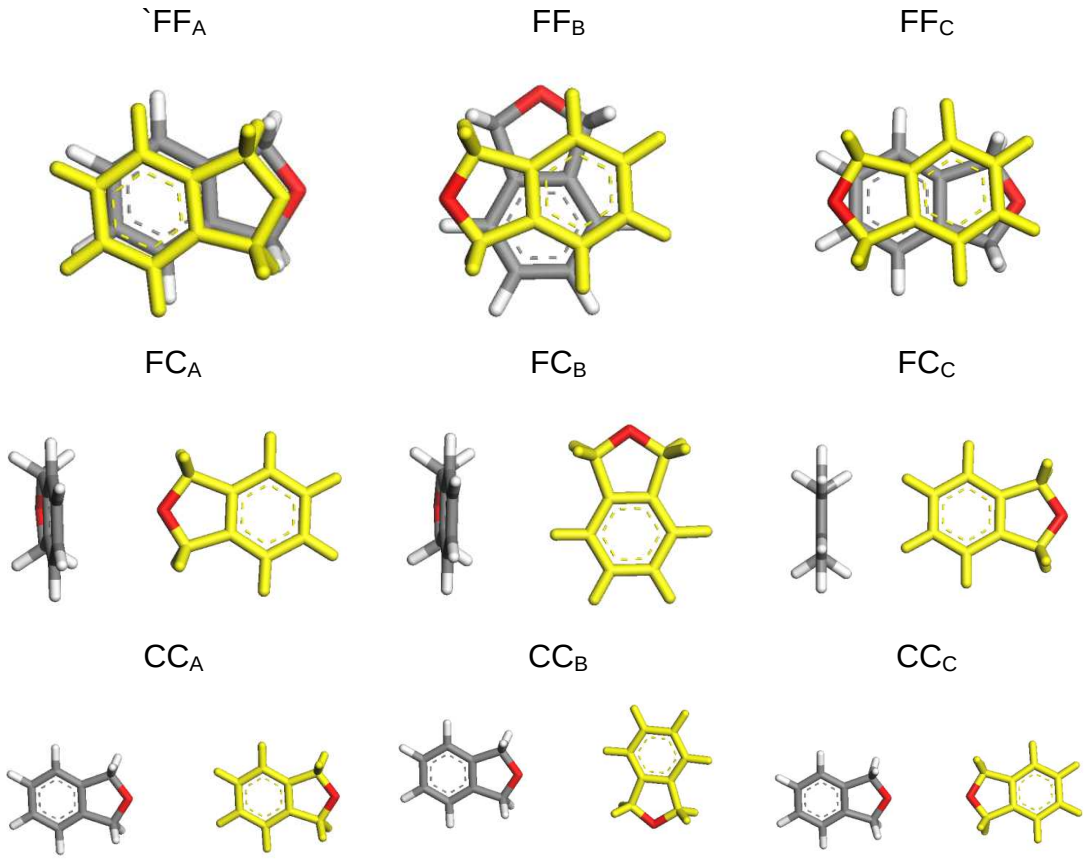


Figura 12. Ilustração dos tipos de orientações FF (Face-Face), FC (Face-Cauda) e CC (Cauda-Cauda) considerados no estudo de dímeros de compostos aromáticos exemplificado para o 1,3 dihidrobenzofurano (os índices A, B e C, em subscrito, representa a orientação eclipsada (apontando para o mesmo lado), cruzada, eclipsada (apontando para o lado oposto), respectivamente.

4.4 Estudo das Estruturas de PAHs por DFT

Os cálculos de DFT foram realizados com o funcional ωB97X-D (Grimme, S., 2004) com termo de correção de dispersão, e o conjunto de base 6-31G (d, p) (Rassolov, 2001, Frish, 1984) como implementado no software de química computacional Gaussian 09 (Frisch, 2009). Depois de cada otimização de geometria foram calculados os modos normais de vibração, para certificar que cada estrutura otimizada é um mínimo global na superfície de energia potencial. Tem sido demonstrado que esta combinação de funcionais e *basis set* estão de acordo com resultados obtidos em cálculos teóricos utilizando níveis mais elevados para os sistemas de poliaromáticos com *π-stacking* (Costa, 2012, 2014). Todas as energias calculadas incluem correções para a energia do ponto zero (ZPE), que é uma

correção à energia eletrônica da molécula para levar em conta os efeitos de vibração molecular que persistem mesmo a 0 K, e a correção contrapeso (counterpoise correction) que serve para corrigir o erro de superposição de base (BSSE) (Boys, 1970, Simon, 1996).

4.4.1 Análise Entálpica e energia livre de Gibbs das Estruturas de PAHs

Após analisar os resultados obtidos com o método MM, as orientações mais energeticamente favoráveis foram analisadas pelo método DFT com o funcional ωB97X-D e a *base set* 6-31 G(d,p) tal como aplicado no software química computacional Gaussian 09. Depois de cada otimização de geometria foram calculados os modos de vibração normais, para certificar que cada estrutura otimizada é um mínimo global na superfície de energia potencial. Todos os valores de energia apresentados incluem correções para a energia do ponto zero (ZPE) e a correção counterpoise.

4.4.2 Análise da Interação intermolecular das estruturas de PAHs

Para analisar as interações intermoleculares entre os monômeros que compõem os dímeros dos compostos foi utilizado o software NCIplot (interação não-covalente) desenvolvido por Yang e colaboradores (Contreras-García, 2011). Os mapas de interações intermoleculares atrativas e repulsivas são gerados a partir da função de densidade eletrônica. O resultado desse mapeamento é apresentado numa escala colorimétrica onde o azul representa forte atração, seguido do verde, o que significa atração fraca, enquanto laranja e vermelho representam fraca e forte repulsão, respectivamente.

4.4.3 Ressonância Magnética Nuclear das estruturas de PAHs por DFT

Para os deslocamentos químicos de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (^{13}C RMN) foi empregado o método de *Gauge-Independent Atomic Orbital* (GIAO) (Wolinski K., 1990, Cheeseman, 1996). O efeito do solvente clorofórmio sobre os desvios químicos de RMN foi contabilizado usando o modelo contínuo polarizável de solvatação CPCM (*Polarizable Continuum Model*). Nesse

modelo o solvente é descrito como um contínuo dielétrico e a cavidade molecular é representada por esferas sobrepostas, uma para cada átomo, cujo raio depede da natureza do átomo. O clorofórmio foi usado como solvente porque é não-polar, não-coordenado, não possui locais de ligação de hidrogênio e proporciona um bom contraste para a densidade π (Barone, 1998, Cossi, 2003).

4.5 Eluciadação micro-estrutural dos compostos modelos de asfaltenos

4.5.1 Curva de calibração de ^{13}C RMN dos compostos PAHs

Neste estudo foram calculados os espectros de RMN de ^{13}C de 14 compostos para a obtenção de uma curva de calibração. Os compostos selecionados são compostos de hidrocarbonetos aromáticos pequenos e grandes, com e sem heteroátomos, amplamente discutido na literatura. Os compostos selecionados também incluíram hidrocarbonetos naftênicos com alto e baixo índice de condensação aromático (CI / C1), que são tipicamente encontrados nos asfaltenos. Na Figura 13 são apresentados os catorze compostos utlizados para a obtenção da curva de calibração.

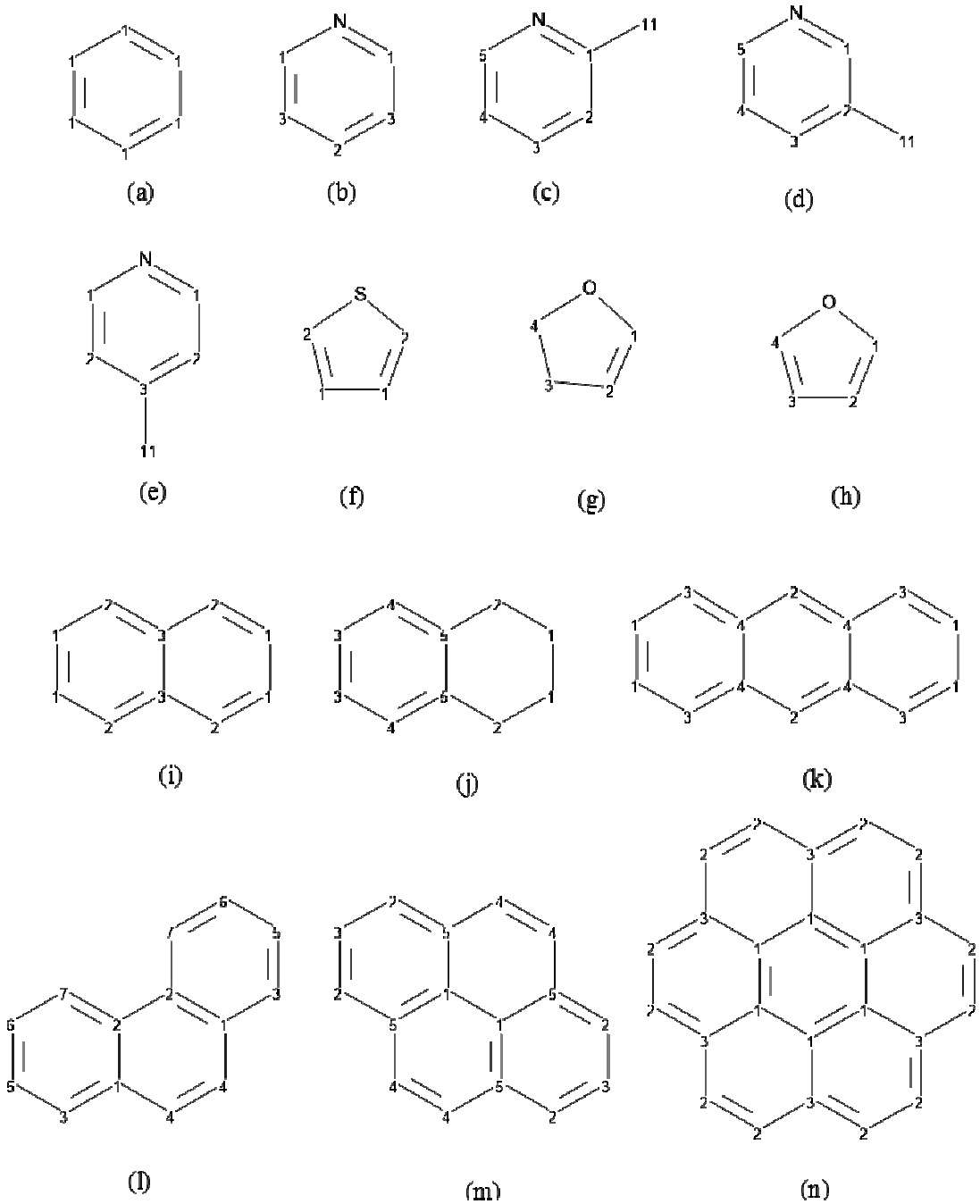


Figura 13. Série de compostos utilizados para construir a curva de calibração: benzeno (a), piridina (b), 2-metilpiridina (c), 3-metilpiridina (d), 4-metilpiridina (e), tiofeno(f), 2,3-dihidrofurano(g), furano(h), naftaleno (i), tetralina (j), antraceno (k), fenantreno (l), pireno (m), coroneno (n).

A série de calibração foi otimizada no solvente clorofórmio usando os métodos DFT com o funcional ωB97X-D e a base 6-31G (d, p) e o método CPCM para solvatação do sitema. Após cada otimização, a segunda matriz de Hesse foi calculada de modo a confirmar a ausência de frequências imaginárias e garantir as geometrias otimizadas destes compostos. A partir de geometrias confiáveis foi calculado o espectro de ^{13}C RMN em clorofórmio de cada composto, utilizando os métodos GIAO e CPCM. O coeficiente de correção linear R^2, a inclinação e a interceção da curva também foi analisada para avaliar a qualidade da curva de calibração em relação aos valores experimentais. Em seguida, a curva de calibração foi aplicada para os compostos modelos de asfaltenos.

4.5.2 Predição de deslocamentos químicos de ^{13}C RMN de compostos modelos de asfaltenos

Após a obtenção de uma curva de calibração com compostos amplamente discutidos na literatura foi calculado os espectros de RMN de ^{13}C de alguns modelos de asfaltenos que foram sugeridos pelo nosso grupo de trabalho. Esses modelos de asfaltenos foram sugeridos baseados em resultados experimentais de ^{1}H RMN, espectrometria de massas e análise elementar de asfaltenos. A curva de calibração foi aplicada ao espectro de ^{13}C RMN dos modelos de asfaltenos de modo a corrigir-los. O cálculo de deslocamento químico de ^{13}C teórico visa ajudar a elucidar os deslocamentos dos átomos de carbono aromáticos, pois estes tipos de átomos apresentam muitas atribuições sobrepostas e que podem gerar dúvidas para correlacionar corretamente cada deslocamento químico, especialmente em misturas complexas, como no caso dos asfaltenos.

Foi possível distinguir sete tipos de núcleos distintos nas estruturas otimizadas destes compostos modelos de asfaltenos: C alifático (C_{alif}), C naftênicos (C_{naph}), carbono aromáticos ligados a um átomo de H (C_{AH}), C aromáticos em junção de dois anéis (C_{aj2}), C aromático em junção de três anéis (C_{aj3}), C em junção de anéis aromáticos e naftênicos (C_{an}) e C aromáticos substituído com grupamento alquila (C_{al}). Na Figura 14 ilustram-se os tipos de núcleos representados por cores: C_{alif} e C_{naph} em preto, C_{AH} em azul, C_{aj2} em rosa, C_{aj3} em vermelho, C_{AN} e C_{al} em verde.

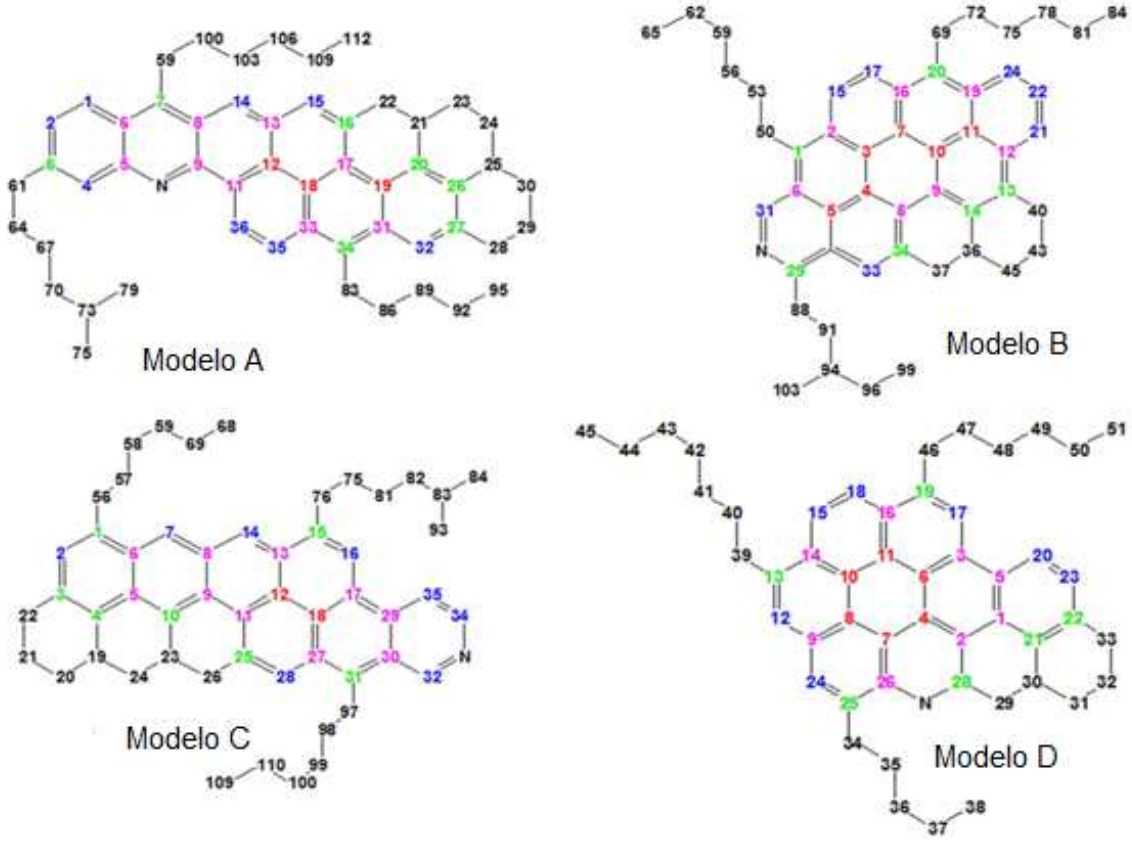


Figura 14 Modelos de asfalteno Continental dos compostos de A a D. Átomos de carbono aromático alifático (c_{alif}) e naftênicos (C_{naph}) em preto, aromático ligado a um átomo de hidrogênio (C_{AH}) em azul, aromáticos em junção de dois anéis (C_{aj2}) em cor rosa, aromático em junção de três anéis (C_{aj3}) em vermelho, junção de anéis aromáticos com anéis naftênicos (C_{AN}) e C aromáticos substituídos por grupamento alquil (C_{al}) em verde.

4.6 Panorama Geral da Metodologia Utilizada

As estruturas dos grupos I, II e III foram inicialmente otimizadas com o método MM para observar qual a orientação mais estável. Em seguida somente as orientações mais estáveis foram estudadas com o médoto DFT (Figura15). No método DFT foram feitas as seguintes análises: entálpica (ΔH), energia livre de gibbs (ΔG), interação das interações moleculares através de gráficos colorimétricos e deslocamento químico (RMN). Para a predição dos deslocamentos químicos de modelos de asfaltenos foi realizado uma curva de calibração com 14 compostos aromáticos.

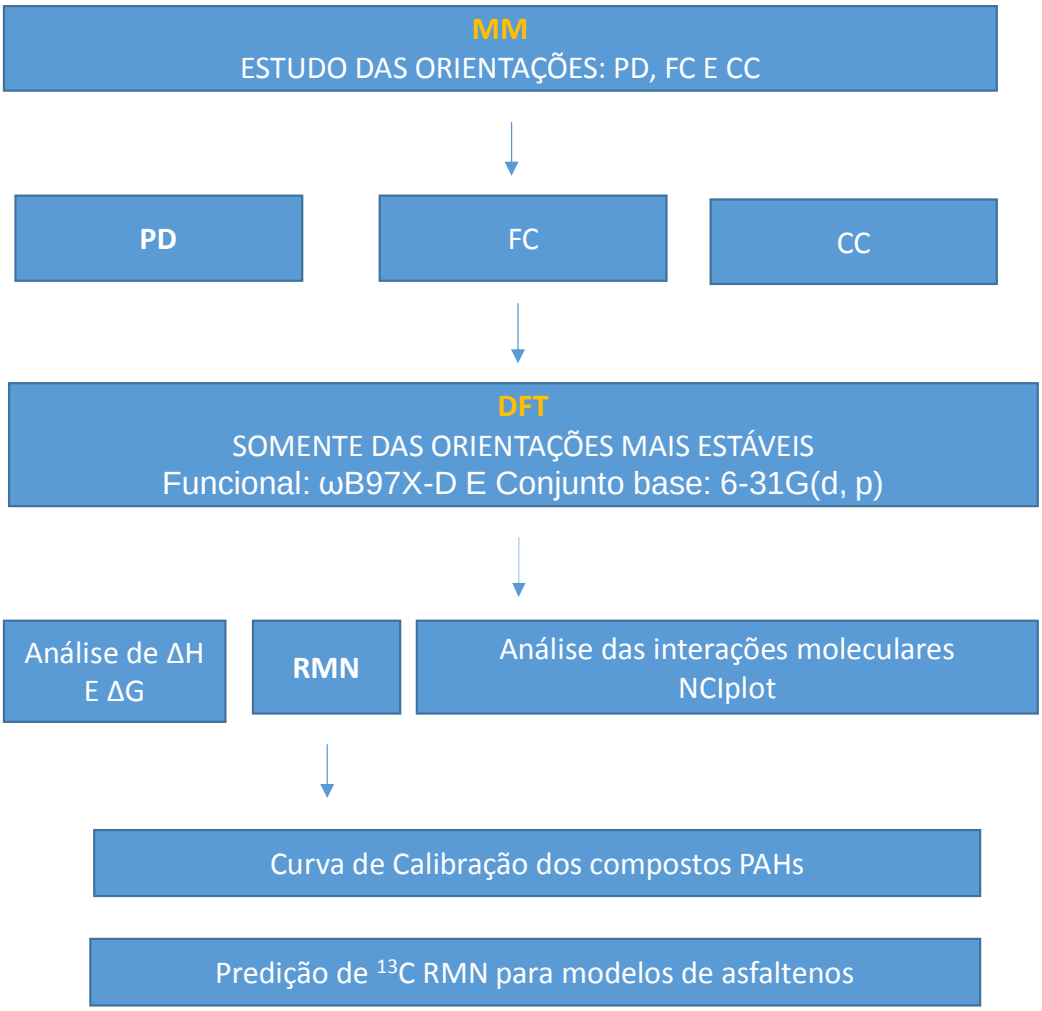


Figura 15. Diagrama de blocos da metodologia utilizada na tese.

CAPÍTULO 5

5 Resultados e Discussão

5.1 Análise da orientação das Estruturas de PAHs por MM

A Tabela 1 mostra que, em geral, para compostos aromáticos, do grupo I, contendo um ou dois anéis aromáticos, ou seja, benzeno e naftaleno, que as orientações PD (Parelo-Deslocado) e FC (Face-Cauda) são de mesma ordem de estabilidade (Hunter, 1990) e ambos são mais estáveis do que a orientação CC (Cauda-Cauda). Experimentos de deflexão elétrica (Janda, 1975) indicam a presença de dímeros de benzeno em orientação FC. Entretanto, esses experimentos não são sensíveis para observar a orientação FF (Face-Face) e PD, uma vez que essas orientações tem um momento dipolar muito pequeno. Cálculos DFT indicam uma estabilidade relativa um pouco maior dos dímeros de PAHs em orientação PD em relação à orientação FC e outros cálculos quânticos que estruturas com orientação FF migram para PD (Rapacioli, 2005; Chakarova, 2005). Para estruturas de PAHs contendo três ou mais anéis aromáticos, i.e. antraceno e pireno, a orientação PD começa a se tornar mais estável que a orientação FC e ambas orientações são mais estáveis que a CC. Esse comportamento também foi observado por alguns autores em cálculos quânticos (Hunter, 1990; Chakarova, 2005).

Tabela 1. Energia de Estabilização (ΔE) dos dímeros em Kcal mol^{-1} e média das distâncias intercamadas (d_i) em Å dos dímeros com orientação PD.

	ΔEPD_A[a]	ΔEPD_B[a]	ΔEPD_C[a]	ΔEFC_A[a]	ΔEFC_B[a]	ΔEFC_C[a]	ΔECC_A	ΔECC_B	ΔECC_C	d_iPD[b]
Groupo I										
Benzeno	**-4.1**	-3.9*	-	-3.6	-3.6	-	1.4	1.4	-	3.1
Naftaleno	-6.0	**-9.4***	-	**-10.9**	-4.5	-	-3.4	-3.4	-	3.6
Antraceno	-8.6	**-14.6**	-	-6.8	-7.0	-	-2.1	-6.7	-	3.4
Pireno (P)	**-16.29**	-14.4	-	-2.7	-3.8	-	-6.8	-4.7	-	3.7
HBC[d]	**-40.5****	-28.7	-	-10.7	-12.1	-	-3.2	-6.0	-	3.5
Groupo II										
Indano	-5.3	-4.5	**-6.1**	-2.2	***	-2.6	-1.0	-2.1	-1.5	3.8
Tetralina	-6.0	-5.3	**-6.8**	-2.8	-2.7	-3.6	-1.4	-2.4	-1.4	3.5
Indeno	-5.7	-4.3	**-6.7**	-2.8	-0.6	-3.4	-3.5	-2.6	-4.6	3.4
1,2-dihidronaftaleno	**-8.7***	-8.6*	-7.3	-4.9	-1.7	-3.5	-4.2	-3.1	-2.5	3.9
1H-Phenaleno	-11.6	-10.9	**-11.9**	-2.8	-6.0	-5.4	-5.7	-5.3	-5.1	3.6
Groupo III										
Quinolina	-7.11	-7.73	-8.04	-5.24	-8.57	-5.11	#	-7,28	**-12,25**	3.5
Isocromano	**-7.83**	-6.33	-6.43	-3.31	-5.35	**-7.09**	-4.17	-4.71	-5.41	3.6
1,3 dihidrobenzofurano	***	**-6.07**	***	-5.63	**-6.73**	-5.42	-2.51	*******	-5.92	3.7
1,3 di-hidro(BTF)	***	-7.17	-6.34	-4.46	-7.48	-6.00	-4.29	**-7.50**	-6.86	3.6
Benzotiofeno (BTF)	-6.53	-5.93	**-8.30**	-4.19	-4.02	-4.74	-2.98	-4.04	-4.20	3.4
Indol	**-10.77**	-9.60	-7.71	-2.59	-8,83	-7.19	#	#	-8.67	3.4

a) Orietação PD (paralelo-deslocada), FC (face-cauda), and CC (cauda-cauda). As letras subscritas A, B e C representam o alinhanhamento eclipsado para o mesmo lado, cruzado e eclipsado para o lado oposto. b) Média das distâncias intercamadas dos dímeros com orientação PD [$d_iPD=(d_iPD_A+d_iPD_B + +d_iPD_C)/3$]. No final do processo de otimização a orientação de geometria a orientação PD: *assemelhava-se a uma espinha de peixe, ** apresentou a mesma orientação inicial, isto é, face-face (FF), *** migrou para a orientação PD_B e # migrou para PD com distância maior que 4,5Å entre as camadas.

A estrutura do HBC foi a única que permaneceu com a orientação FF até o fim da otimização de geometria (i.e., a orientação FF não migra para PD) e com grande estabilidade comparada com as outras estruturas.

No grupo II todas as estruturas apresentaram a orientação PD mais estável em concordância com estudos prévios usando modelos PD (Lanzarotti, 2011, Tsuzuki, 2001). Esses deslocamentos entre os anéis aromáticos estão provavelmente relacionados com a repulsão promovida entre os átomos de hidrogênios dos anéis naftênicos. Essa repulsão leva então as estruturas migrarem da orientação inicial FF para a orientação PD. Em relação aos substituintes pode-se observar que os substituintes com anéis de seis átomos, que são menos tensionados, (DHNaf = -8,7 Kcal/mol e tetralina= -6,8 Kcal/mol) são mais estáveis do que os de anéis de cinco átomos (indano= -6,1 Kcal/mol e indeno= -6,7 Kcal/mol) e os compostos substituídos com anéis insaturados, que possuem uma maior deslocalização dos elétrons, são mais estáveis do que os sem saturação, comparando DHNaf com tetralina e indeno com indano.

No grupo III, não foi observado um padrão claro quanto à orientação preferencial. Na Figura 16 ilustra-se o composto 1,3 dihidrobenzofurano com as orientações PD_B (-6,07 kcal/mol), FC_B (-6,73 kcal/mol) e CC_B (-6,90 kcal/mol) na mesma ordem de grandeza. Esse mesmo comportamento também pode ser observado no composto 1,3 DHBT, onde as orientações PD_B, FC_B e CC_B apresentam valores de energia de interação em torno de 7 kcal/mol. Esse resultado ilustra que o campo de força *Compass* não leva em consideração as possíveis ligações de hidrogênio que possam estar acontencendo. Entretanto, observa-se que os heteroátomos estão influenciando a distribuição de carga desses compostos. No composto quinolina, Figura 17, observa-se claramente que a distribuição de carga está influenciando a associação entre os dímeros. A quinolina com orientação FF possui energia de interação em torno de -8 Kcal/mol e nessa orientação a força principal que rege a associação é a interação *π-π stacking*. Na orientação FC, a quinolina apresenta energia de interação em torno de -8 kcal/mol. A interação principal que rege essa interação é a interação de atração entre a nuvem π de um monômero com a interação do orbital do H axial (H_{ax}) do carbono sp^3. Na orientação CC, observando a geometria final, não se observa interações π-π nem π-H_{ax} e mesmo assim o composto apresenta uma energia de associação em torno de -12

Kcal/mol, indicando a contribuição da distribuição de carga no processo de associação.

No Apêndice A ilustra-se todos os compostos com suas respectivas orientações e energias de estabilização.

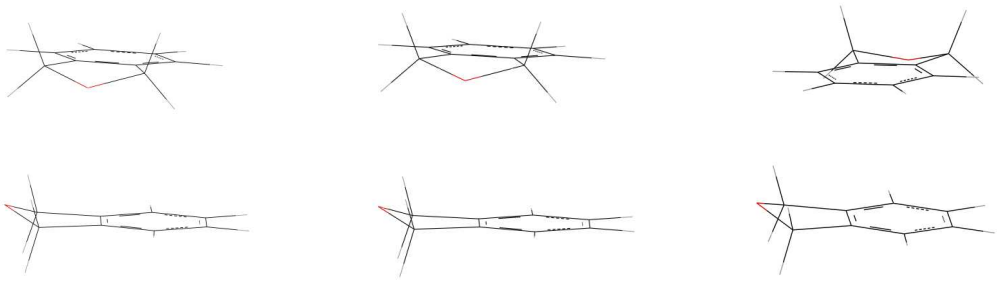
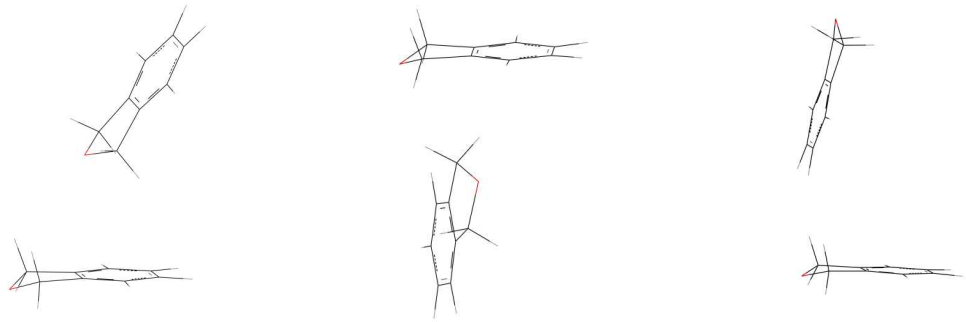
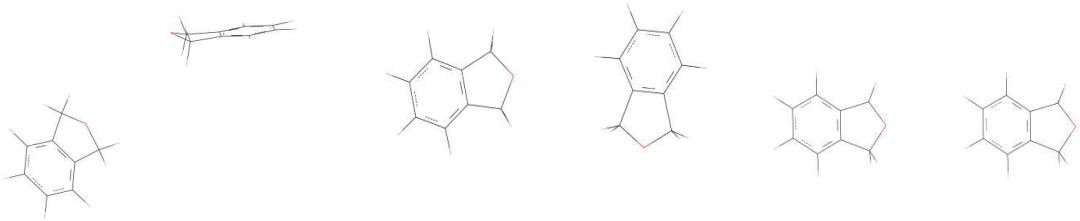
1,3 dihidrobenzofurano		
ΔPD_A= ***	ΔPD_B= -6,07 Kcal mol^{-1}	ΔPD_C=***
		
ΔFC_A= -5,63 Kcal mol^{-1}	ΔFC_B= -6,73 Kcal mol^{-1}	ΔFC_C=5,42 Kcal mol^{-1}
		
ΔCC_A= -2,51 Kcal mol^{-1}	ΔCC_B= -6,90 Kcal mol^{-1}	ΔCC_C=5,92 Kcal mol^{-1}
		

Figura 16. Ilustração do composto 1,3 dihidrobenzofurano com as orientações PD2 (-6,07 kcal/mol), FC2 (-6,73 kcal/mol) e CC2 (-6,90 kcal/mol) na mesma ordem de grandeza. a) *** O valor da energia da orientação PD_A do 1,3 dihidrobenzofurano não é apresentado na tabela, pois a geometria final do composto migra para a orientação PD_B.

Quinolina

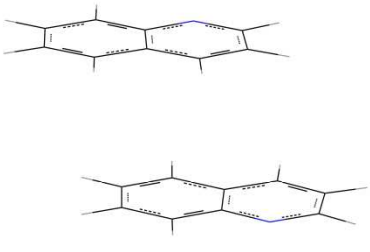
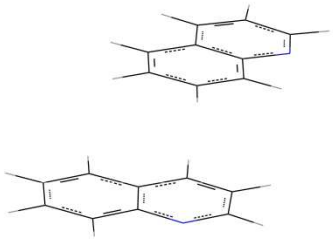
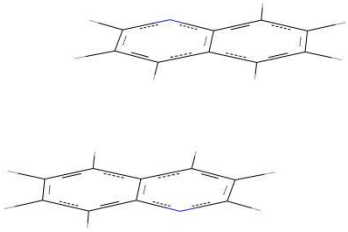
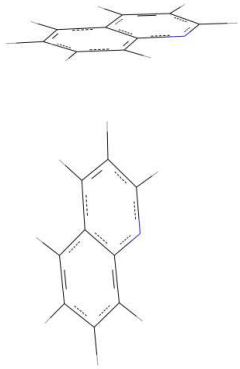
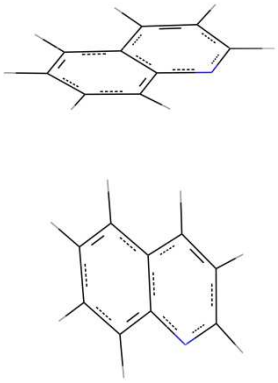
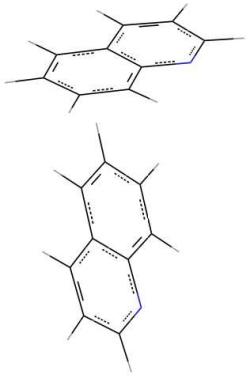
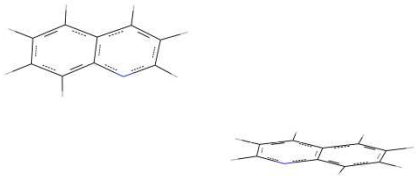
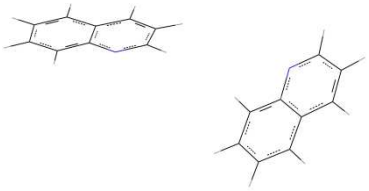
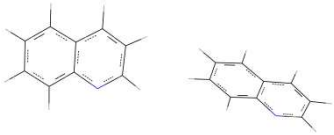
Quinolina FF_A	Quinolina FF_B	Quinolina FF_C
		
d_{CH} =3,5 Å d_{NH}=3,4 Å ΔE= -7,11 Kcal/mol	d_{CH} =3,6 Å d_{NH} = 3,4 Å ΔE= -7,73 Kcal/mol	d_{CH} =3,5 Å d_{NH} =3,5 Å ΔE= -8,04 Kcal/mol
FC_A	FC_B	FC_C
		
d_{CH} =2,8 Å dNH =4,0 Å ΔE= -5,24 Kcal/mol	d_{CH}=3,1 Å d_{NH} =3,1 Å ΔE= -8,57 Kcal/mol	d_{CH}=2,8 Å d_{NH} =3,1 Å ΔE= -5,11 Kcal/mol
CC_A	CC_B	CC_C
		
d_{NH} =5,3 Å d_{CH}=4,7 Å	d_{NH} =4,6 Å d_{CH}=4,4 Å	d_{CH}=4,3 Å d_{HH}=3,7 Å
ΔE= -9,43 Kcal/mol	ΔE= -7,28 Kcal/mol	ΔE= -12,25 Kcal/mol

Figura 17 Ilustração do composto quinolina com as orientações PD (-6,07 kcal/mol), FC2 (-6,73 kcal/mol) e CC2 (-6,90 kcal/mol) na mesma ordem de grandeza. a) *** O valor da energia da orientação PD_A do 1,3 dihidrobenzofurano não é apresentado na tabela, pois a geometria final do composto migra para a orientação PD_B.

5.2 Análise método DFT das orientações mais estáveis.

Foram utilizadas as orientações mais estáveis de interação, calculadas pelo método MM, entre os compostos, assinaladas em negrito na Tabela 1. Nos grupos I, II e III a orientação de interação preferencial é a PD. Algumas exceções são encontradas como: o naftaleno no grupo I, coumaran e benzotiofeno no grupo IV (com menos de 1,0 $kcal.mol^{-1}$ de diferença para a orientação PD) e a quinolina no grupo IV (com diferença de 4,0 $kcal.mol^{-1}$). A partir desses modelos de orientação foram realizados cálculos DFT de otimização estrutural para uma posterior análise mais minuciosa de cada tipo de interação entre os compostos.

5.2.1 Grupo I

5.2.1.1 Análise de Interação Intermolecular

A interação intermolecular entre monômeros nas estruturas de dímeros foi estudada com o software de análise de interação não-covalentes (NCIplot). Os mapas NCIplot de todos os dímeros analisados estão num gradiente colorimétrico começando com o azul que significa forte atração, seguido do verde, que significa atração fraca, chegando ao laranja e vermelho que representam fraca e forte repulsão, respectivamente. A interação π- π stacking é representada pelas regiões azuis e verdes sobre os mapas e é mais forte na região central dos anéis aromáticos.

Uma inspessão visual da Figura 18 mostra que o benzeno e naftaleno tem uma menor área mapeada (colorida) comparado com os outros compostos, representando uma menor interação *π-π stacking*. A estrutura com maior área mapeada é o HBC, o que demostra que quanto maior o índice de condensação aromática maior é a interação entre as camadas do dímero. Além do composto HBC apresentar a maior área mapeada é o único composto que apresenta a coloração azul-esverdeada demonstrando que o composto também possui uma interação mais forte entre as camadas comparado com os outros compostos. Todos os outros

compostos apresentaram pontos amarelos e laranjas entre as camadas ilustrando pontos de fraca interação e repulsão entre as camadas, respectivamente.

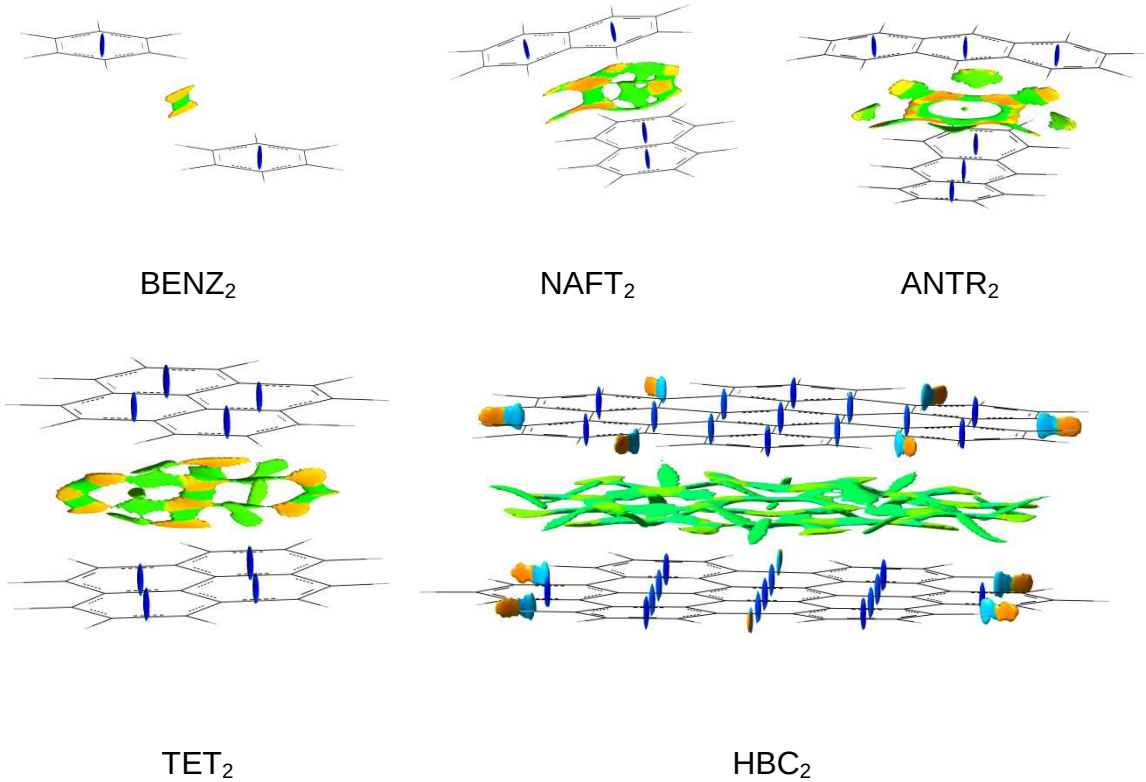


Figura 18 Gradiente de superfícies (spro = 0,30), mostrando os mapas de atração e repulsão intermolecular para dímeros do grupo I. As superfícies são coloridas numa escala azul-verde-vermelha de acordo com os valores de sinal (λ2) F, que varia de 0,05 a -0,05 au. Azul indica fortes interações atrativas e vermelho indica forte repulsão.

5.2.1.2 Análise de entalpia.

Na Tabela 2, listam-se as variações de entalpia (ΔH) e de energia livre de Gibbs (ΔG^{298}) de interação entre os monômeros formadores dos dímeros, calculados de acordo com as Equações 9 e 10:

$$\Delta H = H_{AGREGADO} - 2 * H_{MONÔMERO}$$ **Equação 9**

$$\Delta G^{298} = G^{298}_{AGREGADO} - 2 * G^{298}_{MONÔMERO}$$ **Equação 10**

Os valores da entalpia de interação do grupo I referidos na Tabela 2 são negativos, indicando que a agregação dos compostos é um processo exotérmico. O composto com o maior deslocalização elétron-π, o HBC, tem a entalpia de agregação mais negativa, seguido por pireno, antraceno, naftaleno e benzeno. Esta ordem demonstra que uma maior extensão do sistema π-aromático contribui para uma entalpia final de interação mais exotérmica.

Geralmente, os compostos com grandes sistemas π-eletrônicos tem correções de erro de superposição de base (BSSE) significativos, que podem alterar significativamente a magnitude da força da interação e consequentemente sua ordem. Portanto, é muito importante considerar o erro de sobreposição de base, que é calculado utilizando o procedimento *counterpoise* (CP) de correção para os métodos de dispersão corrigidos. No método de CP, o BSSE é calculado para re-executar o cálculo da energia do dímero com o mesmo número de funções de base somadas que foram utilizadas para calcular as energias dos monômeros. As correções CP calculadas foram: 1,15 kcal.mol^{-1} ($BENZ_2$), 2,77 kcal.mol^{-1} ($NAFT_2$), 3,84 kcal.mol^{-1} ($ANTR_2$), 4,13 kcal.mol^{-1} (PIR_2), 9,66 kcal.mol^{-1} (HBC_2). Estes valores BSSE mostram que quanto maior o sistema π-aromático maior é a correção em concordância com outros trabalhos.

Tabela 2. Entalpia (ΔH) e energia livre de Gibbs de interação, em kcal.mol^{-1}, para os dímeros de benzeno ($BENZ_2$), naftaleno ($NAFT_2$), antraceno ($ANTR_2$), pireno (PIR_2) e hexabenzocoroneno (HBC_2).

	ΔH	ΔG^{298}
$BENZ_2$	-0.53	6.95
$NAFT_2$	-5.12	5.22
$ANTR_2$	-8.76	-0.78
PIR_2	-10.49	-0.51
HBC_2	-38.95	-27.03

5.2.1.3 Análise da energia livre de Gibbs

Na Tabela 2 apresentamos os valores de ΔG^{298} do grupo I aumentando progressivamente com o aumento do número de anéis aromáticos. Os valores positivos indicam que a agregação dos compostos BENZ e NAFT não é um processo espontâneo a 298 K. Em contrapartida, os compostos ANTR, PIR e HBC, apresentam valores negativos de ΔG^{298}, demosntrando uma tendência espontânea para associação. O composto HBC é o que apresenta maior estabilidade devido ao maior sistema de elétrons π deslocalizado, demostrando a importância da interação π- π no processo de associação entre compostos aromáticos. Em geral, a ordem de estabilidade do ΔG^{298} segue a mesma ordem de estabilidade do ΔH, com exceção do PIR. Isso indica que a extensão da interação *π-stacking* é muito importante para estabilizar os agregados, como demonstrado nos valores de ΔG^{298}.

5.2.2 Grupo II

5.2.2.1 Análise de Interação Intermolecular

Dentre os compostos analisados, na Figura 19, o composto 1H-fenaleno foi o composto que apresentou maior área com a coloração mais azul-esverdeada dentre os compostos do grupo II. Devido esse comportamento o composto 1H-fenaleno possui maior interação entre as camadas, seguido do composto di-hidronaftaleno. Os compostos: indeno, tetralina e indano apresentam uma área mapeada em verde indicando a interação fraca entre as camadas e pontos alaranjados devido ao impedimento estérico dos H axiais dos compostos. Essa repulsão causada pelos hidrogênios axiais é o que leva esses compostos a sofrerem um o desvio da posição totalmente eclipsada para a posição paralela deslocada (SEIDL, P. R., Oliveira J.S.C., Costa, L.M., Stoyanov, S. R., J. Phys. Org. Chem., 28, 234-241, 2015).

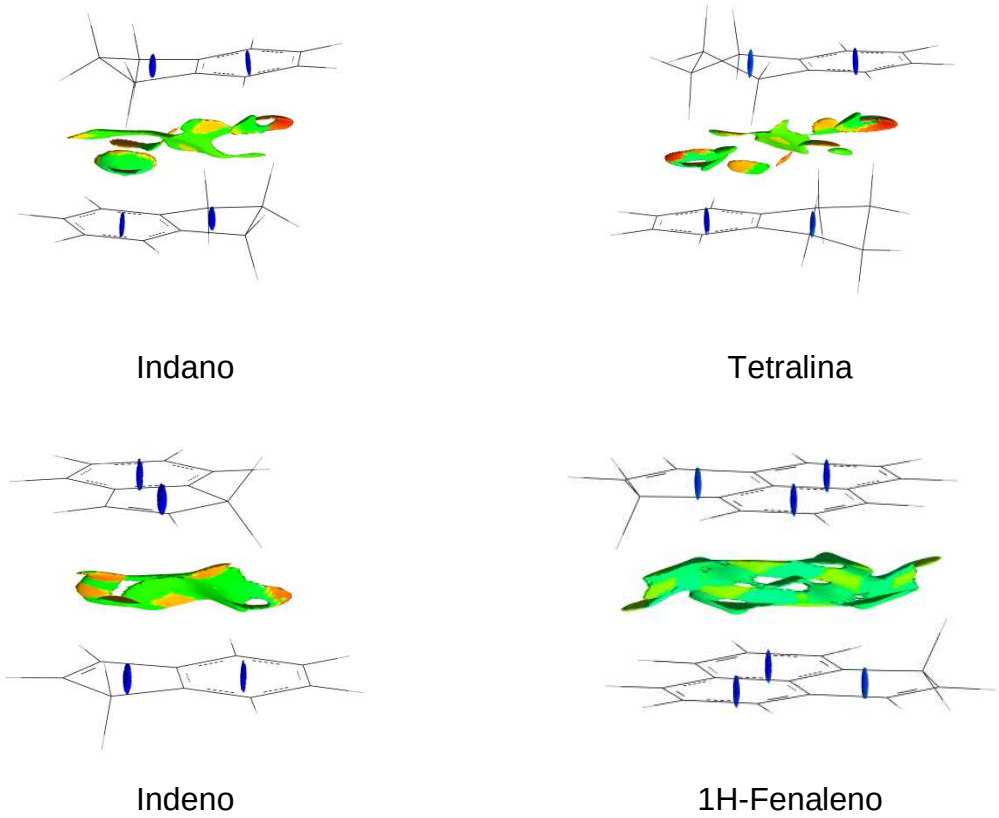


Figura 19. Gradiente de superfícies (spro = 0,30), mostrando os mapas de atração e repulsão intermolecular para dímeros do grupo II. As superfícies são coloridas numa escala azul-verde-vermelha de acordo com os valores de sinal (λ2) F, que varia de 0,05 a -0,05 au. Azul indica fortes interações atrativas e vermelho indica forte repulsão (SEIDL, P. R., Oliveira J.S.C., Costa, L.M., Stoyanov, S. R., J. Phys. Org. Chem., 28, 234-241, 2015) .

5.2.2.2 Análise de entalpia.

Os valores da entalpia de interação referidos na Tabela 3 do grupo II são negativos, indicando que a agregação com anéis naftênicos é um processo exotérmico. O composto com o maior deslocalização π-elétron (fenaleno) tem o valor de entalpia de agregação mais negativo seguido por tetralina, indeno e indano. Este resultado mostra que não só a extensão do sistema π-aromático contribui para a entalpia final de interação, mas o mesmo acontece com o tamanho da porção

naftênica (anéis de seis contribuem mais favoravelmente para entalpia do que anéis de cinco). Comparando os valores de entalpia de interação dos compostos naftênicos com os sistemas aromáticos (benzeno e naftaleno) observa-se que os compostos naftênicos têm uma força de interação mais negativa. Isso demonstra uma significativa contribuição das forças de *London* entre as moléculas naftênicas na entalpia final de interação. As correções *counterpoise* calculadas são: 2,12 kcal.mol^{-1} (INDA), 2,50 kcal.mol^{-1} (INDE), 2,29 kcal.mol^{-1} (TET), e 3,53 kcal.mol^{-1} (PHENB). Esse valores de mostram que o sistemas π aromáticos maiores possuem valores mais alto de correção (SEIDL, P. R., Oliveira J.S.C., Costa, L.M., Stoyanov, S. R., J. Phys. Org. Chem., 28, 234-241, 2015).

Tabela 3. Entalpia (ΔH) e energia livre de Gibbs de interação, em kcal.mol^{-1}, para os dímeros de indano ($INDA_2$), tetralina ($TETRA_2$), indeno ($INDE_2$) e fenaleno (FEN_2).

	ΔH	ΔG^{298}
$INDA_2$	-9.14	1.35
$TETRA_2$	-9.31	1.95
$INDE_2$	-9.20	0.30
FEN_2	-15.48	-2.81

5.2.2.3 Análise da energia livre de Gibbs

Na Tabela 3 os valores de ΔG^{298} do grupo II mostra que compostos substituídos (anéis cíclicos saturados ou insaturados) são mais estáveis que os compostos não substituídos (benzeno e naftaleno). Entretanto, os valores de ΔG^{298} são positivos, demonstrando que a dimerização desses compostos não é espontânea, com exceção do fenaleno, que tem o maior sistema de eletrons π-deslocalizados. Observa-se que o fenaleno é único composto com ΔG^{298} negativo pois este composto é o único que não apresenta a energia de repulsão entre os carbonos sp^3.

Os valores ΔG^{298} seguem a mesma ordem da análise entálpica: fenaleno < tetralina < indeno < indano. Esta ordem indica que a extensão da interação π-stacking é muito importante para a estabilização dos agregados, como evidenciado nos valores $\Delta G^{298,}$ e que influencia a espontaneidade da interação. Os subtituintes em anéis de cinco átomos apresentam valores de ΔG^{298} mais negativos do que em anéis de seis átomos e a inclusão desses anéis não aromáticos favorecem o processo de dimerização. Essa tendência pode ser demonstrada comparando o valor de ΔG^{298} do benzeno (5,79 kcal.mol-1) e do composto indano ao adicionar um substituinte com anel de cinco átomos (2,06 kcal.mol). A mesma tendëncia ocorre comparando o 1-H fenaleno (ΔG^{298}= 0.79 kcal.mol-1) com o naftaleno (ΔG^{298}= 2,44 kcal.mol-1). Esse fato demonstra a importância da interação de dispersão de London (SEIDL, P. R., Oliveira J.S.C., Costa, L.M., Stoyanov, S. R., J. Phys. Org. Chem., 28, 234-241, 2015).

5.2.3 Grupo III

5.2.3.1 Análise de Interação Intermolecular

A quinolina foi o composto que apresentou uma maior interação entre os anéis aromáticos com a coloração azul-esverdeada entre as camadas. Os compostos isocromano, DHBT, e benzotiofeno também apresentaram interações entre as camadas, entretanto notam-se pontos amarelo-alaranjados que representam pontos de fraca repulsão.

Na Figura 20, o composto DHBT chega a apresentar pontos laranja-avermelhado representando uma maior repulsão entre os Hs axiais, levando o composto a sofrer um desvio da posição eclipsada (FF_A) para a posição cruzada (FF_B). O composto coumaran foi o único composto a indicar praticamente nenhuma interação entre os anéis aromáticos. Nesse composto vemos uma fraca interação entre o Hax de um monômero com a núvem π do outro monômero e uma contribuição da distribuição de carga devido à presença dos heteroátomos.

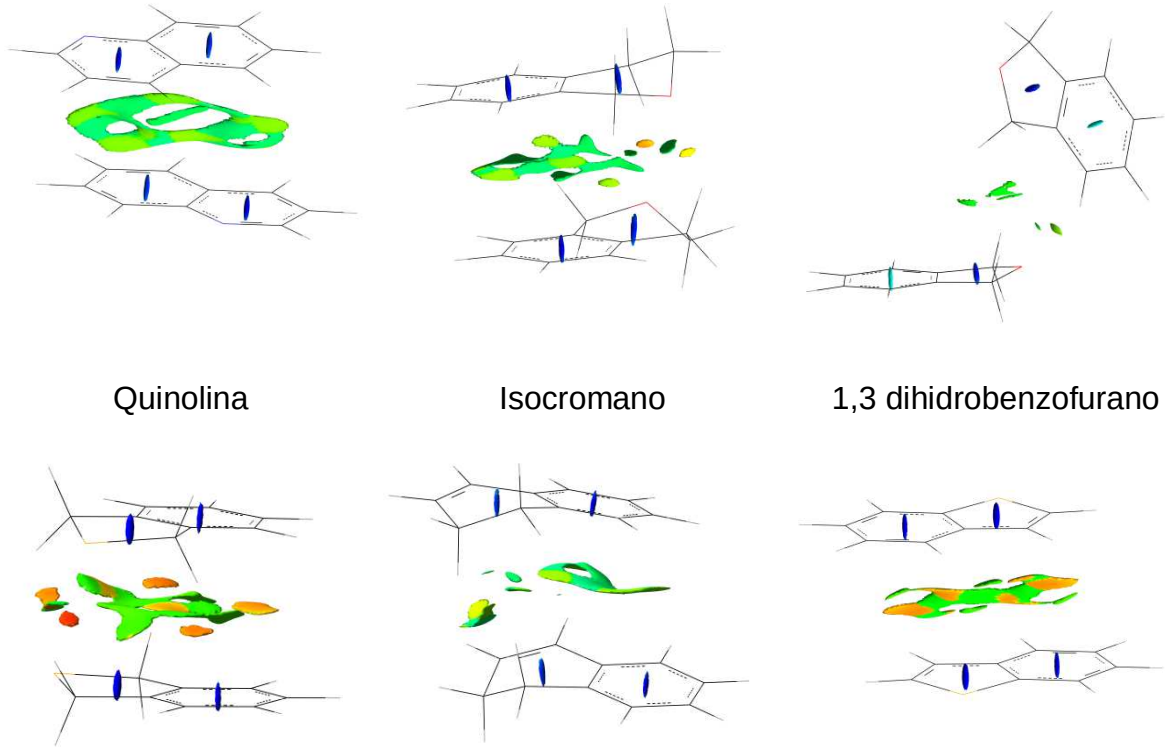


Figura 20 Gradiente de superfícies (s^{pro} = 0,30), mostrando os mapas de atração e repulsão intermolecular para dímeros do grupo III. As superfícies são coloridas numa escala azul-verde-vermelha de acordo com os valores de sinal (λ2) F, que varia de 0,05 a -0,05 au. Azul indica fortes interações atrativas e vermelho indica forte repulsão.

5.2.3.2 Análise de entalpia.

Os valores da entalpia de interação do grupo III referidos na Tabela 4 são negativos, com exceção para o composto 1,3 dihidrobenzofurano, indicando que a agregação com heteroátomos é um processo exotérmico. Para os compostos isocromano (ΔH = -7,14 kcal.mol^{-}1) e 1,3 dihidrobenzofurano (ΔH = 0,31 kcal.mol^{-}1) observa-se que a presença do oxigênio no anel de seis átomos, menos tensionado, favorece mais a interação entre as camadas do que no anel de cinco átomos. Esse

comportamento também foi observado comparando o benzotiofeno e DHBT. Para os compostos com nitrogênio não foi possível observar nenhuma mudança signifivativa ao variar o tamanho do anel ou o local da substituição. As correções *counterpoise* calculadas são: 4,20 kcal.mol^{-1} (isocromano), 2,87 kcal.mol^{-1} (quinolina), 2,45 kcal.mol^{-1} (benzotiofeno), 1,49 kcal.mol^{-}1 (coumaran), 1,34 kcal.mol^{-1} (indole) e 0,18 kcal.mol^{-1} (DHBT). Destaca-se o pequeno erro para o composto DHBT devido à orientação cruzada (FF_B) onde a sobreposição dos orbitais entre os compostos é menor.

Tabela 4. Entalpia (ΔH) e energia livre de Gibbs de interação, em kcal/mol, para os dímeros de quinolina, di-hidrobenzotiofeno (DHBT), 1,3 dihidrobenzofurano, isocromano e indol.

	ΔH	ΔG^{298}
Quinolina	-5.51	5,00
DHBT	-10,15	0,83
Benzotiofeno	-4.52	5,82
1,3 dihidrobenzofurano	0.31	12,97
Isochromam	-7.14	4,52
Indol	-6,85	4,59

5.2.3.3 Análise da energia livre de Gibbs

Na Tabela 4, o DHBT foi o composto com o valor mais baixo de ΔG^{298} (0,83 kcal.mol^{-1}), seguido dos compostos: isocromano (4,52 kcal.mol^{-1}), indol (4,59 kcal.mol^{-1}), quinolina (ΔG^{298} = 5,00 kcal.mol^{-1}) e benzotiofeno (5,83 kcal.mol^{-1}), embora estes compostos não apresentem ΔG^{298} negativo. Esse grupo apresenta um ΔG positivo devido a uma fraca interação π–π *stacking* entre os monômeros. Essa fraca interação é devida aos carbonos sp^3 e aos H axiais que aumentam a repulsão entre as camadas. O 1,3 dihidrobenzofurano se destacou com o maior valor de energia de Gibbs (ΔG^{298} = 11,5 kcal.mol^{-1}) dentre as estruturas devido a grande

repulsão entre eles. O 1,3 dihidrobenzofurano apresentou uma energia maior do que o Isocromano (ΔG^{298} = 4,52 kcal.mol^{-1}), demonstrando que os átomos de oxigênio são mais estáveis em anéis de átomos de carbono de seis membros (ΔG^{298} = 4,52 kcal / mol) do que nos anéis de cinco membros (ΔG^{298} = 12,97 kcal / mol). Os valores de energia para estruturas com nitrogênio e enxofre mostram energia de Gibbs positiva com cerca de ΔG^{298} = 5 kcal.mol^{-1}. No entanto, essas energias são levemente mais baixas do que no benzeno (ΔG^{298} = 6 kcal.mol-1), o que mostra que a inserção desses substituintes há uma pequena melhora nos valores de energia livre de Gibbs.

5.3 Considerações finais entre os métodos MM e DFT

Comparando os cálculos de MM, observa-se uma ordem de estabilidade para o Grupo I: HBC>pireno>antraceno>naftaleno>benzeno. Entretanto, os cálculos de MM possuem uma faixa de erro. Baseado em trabalhos anteriores, adotou-se uma faixa de erro de 3 Kcal/mol. Por exemplo, nos cálculos de MM o benzeno apresenta ΔE= -4 Kcal/mol, enquanto que a dimerização do naftaleno apresenta ΔE= -11 Kcal/mol e a diferença de energia entre eles é de 7 Kcal/mol. Isso significa que a interação entre os anéis dos monômeros de naftaleno é mais estável que no benzeno (Diferença de energia > 3 Kcal/mol).

No caso do antraceno (ΔE = 15Kcal/mol) e pireno (-16 Kcal/mol) a diferença de energia de interação é de 1 kcal/mol. Portanto, por esse método não é possível afirmar que o pireno seja mais estável que o antraceno, pois a diferença entre as energias de interação é menor que 3 Kcal/mol. Usando esse critério, pode-se estabelecer uma ordem de estabilidade para o método MM para o grupo I: HBC > pireno, antraceno > naftaleno > benzeno. Esses mesmos compostos foram estudados pelo método DFT com o funcional wb97xd e base 6-31G(d, p). Nos cálculos de DFT observa-se a seguinte ordem de estabilidade: HBC > antraceno > pireno > naftaleno > benzeno.

Entretanto, pode-se observar que o ΔG do pireno (ΔG = -0,5 Kcal/mol) é muito próximo do ΔG do antraceno (ΔG = -0,8kcal/mol) e não é possível afirmar com que o antraceno seja mais espontâneo que o pireno. Portanto, mesmo com o metodo DFT

chega-se a mesma conclusão de ordem de estabilidade para os compostos do Grupo I: HBC> pireno, antraceno>naftaleno>benzeno.

No grupo II, a diferença de energia entre os compostos indano, tetralina e indeno é muito pequena pelo método MM (Indano= - 6,1Kcal/mol, tetralina= -6,8 Kcal/mol e indeno= - 6,7 Kcal/mol). Portanto, utilizando o critério de erro de 3 Kcal/mol, a ordem de estabilidade para o método MM é: Indano, indeno, tetralina > fenaleno. No método DFT o ΔG do composto fenaleno é o mais estável com ΔG= -2,81 Kcal/mol, seguido do composto indeno com ΔG= 0,30 Kcal/mol. Os compostos indano e tetralina apresentam um ΔG muito próximo ($\Delta E\neq$ = 0,40Kcal/mol) e, portanto, no método DFT a ordem de esportaneidade de formação do dímero encontrada foi: fenaleno>indeno>indano, tetralina. Com o método de DFT foi possível diferenciar um pouco melhor a energia de interação entre os compostos.

No grupo III os valores de energia são bem próximos e utilizando os mesmos critérios acima pode-se chegar a seguinte ordem de estabilidade: quinolina (-12,25 Kcal/mol), indol (-10,77 kcal/mol) > benzotiofeno (-8,30 kcal/mol), isocromano (-7,83 kcal/mol), DHBT (-7,50 kcal/mol) e 1,3 dihidrobenzofurano (-9,90 kcal/mol). Nesse grupo fica claro que os cálculos de MM não ajudaram a entender o compostamento desses compostos. Nos cálculos de DFT encontramos a seguinte ordem de espontaneidade de formação: DHBT > quinolina, isocromano, índole, benzotiofeno > 1,3 dihidrobenzofurano. Mesmo, utilizando cálculos de DFT encontramos valores de ΔG muito próximos, demonstrando para determinados compostos, como no caso do grupo I, pode-se chegar a mesma conclusão tanto utilizando MM como DFT, utilizando é claro algumas considerações. Enquanto, que para outros grupos de compostos, como no grupo III, os cálculos de MM não contribuem significativamente.

5.4 Eluciadação micro-estrutural dos compostos modelos de asfaltenos

5.3.1 Curva de calibração de ^{13}C RMN dos compostos PAHs

Num espectro de RMN existem duas regiões muito distintas, uma região dos átomos de carbono saturados, incluindo grupos alifáticos ou naftênicos, e a outra dos átomos de carbono aromáticos. Essas regiões são bem definidas, os desvios

químicos dos átomos de cadeia saturada ou naftênicos ficam na região de menor valor de deslocamento químico (δ), enquanto que os átomos de carbono aromáticos se concentram na região com valores mais elevados. Entre essas regiões há uma grande lacuna que permite distinguir claramente esses tipos de átomos de C como pode ser visto na curva de calibração da Figura 21 (OLIVEIRA, 2014).

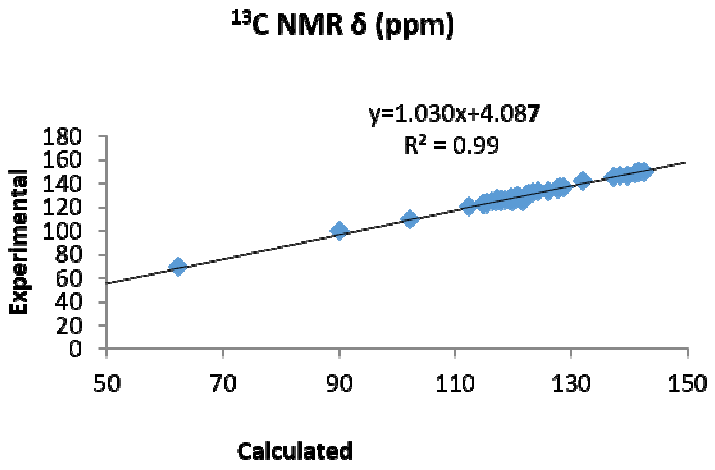


Figura 21. Dependência linear entre o deslocamento químico δ (ppm) de ^{13}C RMN calculado e experimental utilizado para a série de calibração dos 14 compostos apresentados na Figura 13 (OLIVEIRA, 2014).

O coeficiente de correlação linear entre os desvios químicos de ^{13}C RMN calculados e experimentais é R^2 = 0,99, indicando uma excelente correlação entre estes dois parâmetros. Essa curva de calibração é aplicada para fazer o ajuste de correlação aos deslocamentos químicos dos compostos modelos de asfaltenos estudados na subseção seguinte.

Na Tabela 5, listam-se os desvios químicos de ^{13}C calculados e medidos experimentalmente dos átomos de carbono da série de calibrações compostos mostrados na Figura 13 (OLIVEIRA, 2014).

Tabela 5. Deslocamento químico δ_{iso} (ppm) de ^{13}C RMN calculado e experimental (SDBS) com seus respectivos erros absolutos (|Cal.-Exp.|) dos compostos apresentados na Figura 13 (OLIVEIRA, 2014).

Compostos	Átomos	Tipos	∂_{iso}	Exp.	|Cal.-Exp.|
Benzeno	1	C_{ah}	119.70	128.36	8.66
Piridina	1	C_{ah}	149.94	141.78	8.16
	2	C_{ah}	135.89	127.65	8.24
	3	C_{ah}	123.75	115.49	8.26
2-Metilpiridina	1	C_{al}	158.29	151.36	6.93
	2	C_{ah}	123.27	115.10	8.17
	3	C_{ah}	136.28	127.78	8.50
	4	C_{ah}	120.72	112.49	8.23
	5	C_{ah}	149.00	141.13	7.87
	6	C_{met}	24.30	19.73	4.57
3-Metilpiridina	1	C_{ah}	142.64	150.27	7.63
	2	C_{al}	126.15	133.08	6.93
	3	C_{ah}	128.09	136.40	8.31
	4	C_{ah}	115.12	123.16	8.04
	5	C_{ah}	138.50	146.93	8.43
	6	C_{met}	14.44	18.36	3.92
4-Metilpiridina	1	C_{ah}	141.52	149.60	8.08
	2	C_{ah}	116.45	124.63	8.18
	3	C_{al}	139.66	146.93	7.27
	4	C_{met}	16.39	20.89	4.50
Tiofeno	1	C_{ah}	117.33	126.82	9.49
	2	C_{ah}	121.74	125.08	3.34
2,3-dihidrofurano	1	C_{ins}	137.42	145.99	8.57
	2	C_{ins}	90.05	99.54	9.49
	3	C_{naph}	62.22	69.58	7.36
	4	C_{naph}	25.18	29.28	4.10
Furano	1	C_{ah}	102.25	109.54	7.29
	2	C_{ah}	132.05	142.64	10.59
Naftaleno	1	C_{ah}	117.95	125.75	7.80
	2	C_{ah}	120.36	127.84	7.48
	3	C_{aj2}	124.19	133.45	9.26
Tetralina	1	C_{naph}	18.80	23.26	4.46
	2	C_{naph}	25.34	29.39	4.05
	3	C_{ah}	117.06	125.43	8.37
	4	C_{ah}	120.73	129.11	8.38
	5	C_{al}	128.73	137.07	8.34
Antraceno	1	C_{ah}	119.84	125.33	5.49
	2	C_{ah}	117.82	126.21	8.39
	3	C_{ah}	120.92	128.16	7.24
	4	C_{aj2}	122.80	131.70	8.90
Fenantreno	1	C_{aj2}	123.38	131.99	8.61
	2	C_{aj2}	122.21	130.25	8.04
	3	C_{ah}	121.28	128.46	7.18
	4	C_{ah}	120.14	126.84	6.70
	5	C_{ah}	118.46	126.46	8.00
	6	C_{ah}	nd	nd	
	7	C_{ah}	115.44	122.59	7.15
Pireno	1	C_{aj3}	116.35	124.58	8.23
	2	C_{ah}	117.97	124.81	6.84
	3	C_{ah}	118.13	125.70	7.57
	4	C_{ah}	120.59	127.25	6.66
	5	C_{aj2}	122.68	131.04	8.36
Coroneno	1	C_{aj3}	114.90	122.53	7.63
	2	C_{ah}	119.52	126.10	6.58
	3	C_{aj2}	120.83	128.72	7.89

Os resultados mostram que os desvios químicos dos átomos de carbono alifáticos e nafténicos estão na faixa de 14-70 ppm, de acordo com a faixa experimental de 0-70 ppm (Fergoung, 2014). É importante notar que a região de C_{naph} (20-45 ppm) está contida na região do C_{alif} (0-70 ppm) e não podem ser distinguidos. Os deslocamentos químicos dos núcleos dos átomos de C aromáticos (C_{aro}) estão na faixa de 112-151 ppm, de acordo com a faixa observada entre 118 e 160 ppm (Fergoung, 2014).

Os erros absolutos, também listados na Tabela 5, mostram que os deslocamentos químicos são, em geral, 7,89 ± 1,51 ppm menor do que os valores experimentais. Este resultado está de acordo com estudos experimentais de RMN (Espectral Database for Organic Compounds-SDBS). O erro associado com as estruturas alifáticas/naftênicas é 4,50 ± 2,18 ppm, enquanto que para os compostos aromáticos é 8,00 ± 1,06 ppm. Isto mostra que os cálculos dos desvios químicos de sistemas aromáticos não são tão precisos quanto para os compostos alifáticos e naftênicos, demonstrando a importância da construção da curva de calibração para obter melhores valores teóricos de deslocamentos químicos. Em ambos os grupos, aromáticos e naftênicos, foi visto que a presença de heteroátomos (O, N e S) na estrutura não leva a alterações significativas, as variações são inferiores a 1 ppm, sobre os erros absolutos (OLIVEIRA, 2014).

Este é um ponto muito importante a ser considerado no estudo de asfaltenos (compostos aromáticos policíclicos com os heteroátomos O, N e S). O erro médio no deslocamento químico de hidrocarbonetos pequenos (benzeno, naftaleno e fenantreno) é 7,90 ± 1,00 ppm, enquanto que para os hidrocarbonetos maiores (pireno e coroneno) é 7,63 ± 0,69 ppm. Este resultado mostra que os erros de desvio químico são consistentes para o cálculo de hidrocarbonetos pequenos e grandes (OLIVEIRA, 2014).

O benzeno é uma importante fonte de matéria-prima para um grande número de processos químicos, tornando a caracterização correta de derivados de benzeno extremamente importante. Uma das técnicas de caracterização mais precisas para derivados de benzeno é ^{13}C. Uma grande variedade de substituintes pode mudar o desvio químico dos átomos de Car do benzeno. O posicionamento dos grupos alquila, anéis aromáticos e heteroátomos podem alterar consideravelmente o deslocamento químico dos átomos do anel de benzeno. Na literatura, o efeito dos

substituintes nos anéis aromáticos está bem documentado. A substituição alquila no anel de benzeno aumenta a repulsão estérica e está diretamente correlacionada com o tamanho do grupamento alquila. A presença do grupo metila no tolueno aumenta o deslocamento químico do átomo de carbono substituído em 9,2 ppm em relação ao benzeno. O aumento do tamanho do substituinte, etila, isopropila e t-butila, muda os desvios químicos de 15,6 ppm, 20,3 ppm e 22,3 ppm em relação ao benzeno. O comprimento da ligação química entre o C substituído e a ramificação está estritamente correlacionado com a variação do desvio químico de ^{13}C.

A repulsão estérica promove maior alongamento da ligação química, diminuindo assim a densidade de elétrons no átomo de C, desblindando-o, levando o desvio químico para campo mais alto. Os comprimentos de ligação observados em etilbenzeno, isopropilbenzeno, t-butilbenzeno são 1.51Å, 1.52Å e 1.53Å, respectivamente. O tamanho do anel aromático também está correlacionado com a variação do desvio químico dos núcleos. Neste caso, a carga sobre os átomos é extremamente importante para justificar os comportamentos de blindagem ou desblindagem. O desvio químico de ^{13}C do benzeno é 128,36 ppm. No naftaleno, notamos duas tendências ^{13}C RMN. Primeiramente, os átomos C1 e C2 (Figura 13) têm uma carga negativa, (-0,1 e -0,2, respectivamente), mostrando que estes estão blindados e justificando o deslocamento químicos para valores mais baixos (125 e 127 ppm, respectivamente) comparado com o benzeno. Segundo, os átomos de C3 (Figura 13) apresentam desvio químico mais elevado (133ppm) do que o anel de benzeno. Estes átomos possuem uma carga positiva (≈+0,2), e, portanto, são desblindados.

O mesmo comportamento é encontrado no antraceno e fenantreno, onde os átomos de C periféricos têm cargas negativas, são mais blindados do que os encontrados no benzeno, e têm deslocamentos químicos mais baixos em relação ao benzeno. Os átomos de C internos têm cargas positivas, portanto, são mais blindados e têm menores deslocamentos químicos, como ilustrado na Figura 22.

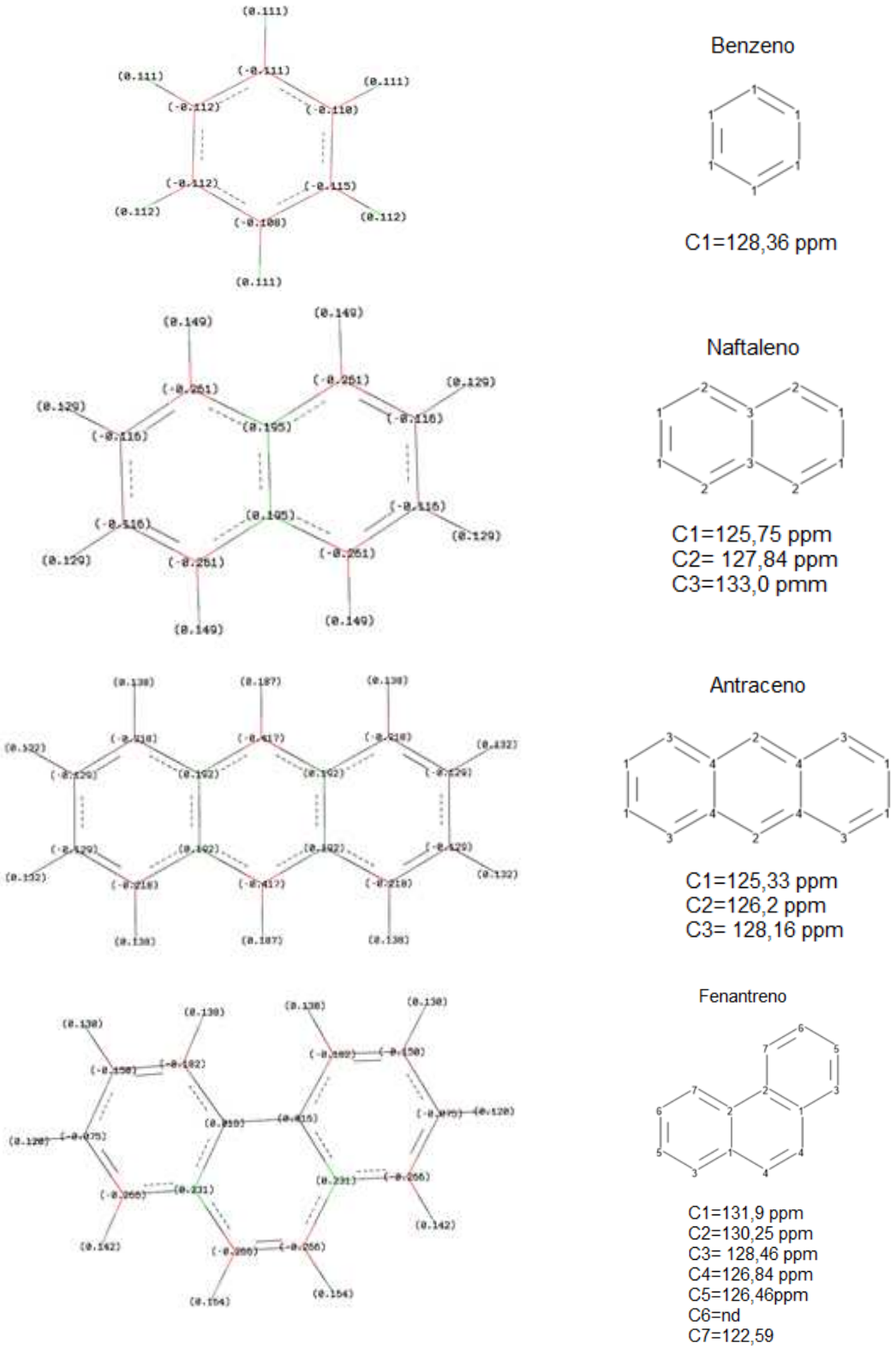


Figura 22. Ilustração das cargas nos átomos dos compostos benzeno e naftaleno, antraceno e fenantreno realizado pelo método DFT (à esquerda) com o funcional ωB97X-D e base 6-31G (d, p) e deslocamentos químicos dos átomos encontrados experimentamente no SDBS (à direita).

No pireno, o comportamento relatado acima também é encontrado. Todos os átomos periféricos apresentam uma carga negativa e um deslocamento menor que o encontrado no benzeno. Já nos átomos de junção observa-se o átomo C5 com carga positiva (+0,09) e o átomo C1 com carga ligeiramente negativa (-0,01). O átomo de junção C1 difere dos átomos de junção discutidos acima, devido ao seu índice de condensação aromática superior e sua carga mais negativa. Este mesmo comportamento dos átomos de carbono com alto índice de condensação aromática com cargas ligeiramente negativas também pode ser observado no átomo de junção entre três aneis do coroneno (C1≈-0,05).

Comparando os desvios químicos do benzeno e dos anéis da piridina destaca-se três características. Em primeiro lugar, os átomos de C1 de piridina têm deslocamentos químicos mais elevados (149,60 ppm) do que a do benzeno (128,36 ppm), devido ao efeito indutivo do átomo de N, que retira densidade de elétrons e desblinda os átomos C1. Em segundo lugar, o átomo C3 da piridina tem um desvio químico menor (127 ppm) do que átomos C do benzeno. Isto é devido ao menor comprimento de ligação da ligação C1-C3 (C1-C3 = 1,379Å) na piridina comparada ao benzeno (C1-C1 = 1.390 Å). Essa menor distancia de ligação leva a uma maior blindagem dos átomos C1 e C3 na piridina e consequentemente a um deslocamento químico inferior. Em terceiro lugar, o átomo C2 permanece quase com o mesmo valor de deslocamento químico (127 ppm) encontrado no benzeno. Como o átomo de N está do lado oposto do átomo C2 no anel aromático, o átomo de N não interfere de forma muito significativa, conduzindo a quase o mesmo valor de desvio químico encontrado no benzeno.

Comparando a piridina, 2-picolina, 3-picolina e 4-picolina observam-se tendências interessantes. O núcleo C1 tem o maior desvio químico (150 ppm), independentemente da posição do substituinte. É importante ressaltar o caminho percorrido de retirada de densidade eletrônica do subtituinte metila por meio do átomo de N. Em 2-picolidine, o átomo de N puxa a densidade de elétrons do substituinte passando apenas pelo átomo de C1. Assim, a densidade de elétrons não passa pelos átomos C2 e C3, deixando os deslocamentos químicos desses inalterados em comparação com piridina. No entanto, em 3-picolina e 4-picolina a densidade de elétrons doados pelo substituinte passa por todos os átomos de C

antes de atingir o átomo de N. Portanto, todos os átomos de C são desblindados e mostram aumento do deslocamento químico. É importante notar que o átomo de C ligado diretamente ao substituinte sofre o maior aumento de deslocamento químico em comparação com os átomos de carbono não substituídos.

A análise dos compostos aromáticos heterocíclicos de furano e tiofeno mostram que os átomos de C adjacentes ao átomo de O do furano tem maior desvio químico (143 ppm) do que os átomos correspondentes no tiofeno (125 ppm). O átomo de oxigênio é mais eletronegativo que o átomo de S e desblinda mais os átomos vizinhos do que o átomo de S. A ligação química aromática C-O no anel do furano é mais curta do que a ligação correspondente tiofeno. O menor comprimento de ligação aromática C-O no furano promove uma maior densidade de elétrons nos átomos de C, blindando-o e levando seu deslocamento químico para um maior valor (C-O=145,99 ppm), comparado com o valor encontrado no tiofeno (C-S=125,08 ppm). Nos compostos aromáticos policíclicos a maioria dos desvios químicos de ^{13}C RMN são mais baixos do que os do benzeno, devido ao seu alto índice de condensação aromática (OLIVEIRA, 2014).

5.3.2 Predição de deslocamentos químicos de ^{13}C RMN de compostos modelos de asfaltenos

A determinação de estruturas moleculares individuais de asfaltenos ainda é uma tarefa desafiadora para os químicos. Muitas características moleculares e propriedades de asfaltenos são bem conhecidas e modelos de compostos que representem essas particularidades têm sido investigadas. Esses arranjos estruturais dos anéis aromáticos, nafténicos, posição de cadeias laterais e grupos polares, nesses compostos modelos, são de particular interesse e pode ser identificado por RMN e também por cálculos computacionais. Os desvios químicos destas disposições são calculados a fim de investigar as propriedades magnéticas dos núcleos dos compostos modelo de maneira a melhor caracterizar as estruturas moleculares de asfaltenos obtidos a partir de amostras de interesse.

Nesse trabalho foi utilizado 4 compostos modelo de asfaltenos (Figura 14) que foram gerados a partir de dados experimentais de análise elementar, espectroscopia de massa e RMN de frações de asfaltenos extraídos de resíduo de

vácuo de petróleo brasileiro. Esses modelos foram otimizados a vácuo com o funcional ωB97X-D e base 6-31G (d, p) com o método de solvatação CPCM em clorofórmio.

Nas estruturas otimizadas destes compostos modelo, foi possível distinguir sete tipos de átomos: carbonos alifáticos (C_{alif}), naftênicos (C_{naph}), aromáticos ligados a um átomo de H (C_{AH}), aromáticos em junção de dois anéis (C_{aj2}), aromáticos em junção de três anéis (C_{aj3}), junção de anéis aromáticos e nafténicos (C_{an}) e aromáticos substituídos com grupo alquila (C_{al}) que podem ser identificados experimentalmente por RMN (Fergoung, 2014, Majumdar, 2013).

Nos quatro compostos modelo, analisamos o comportamento dos desvios químicos destes tipos de átomos de C influenciados pela presença de heteroátomos, cadeias laterais, anéis alicíclicos naftênicos e regiões com elevado índice de condensação aromática.

Na Tabela 2, listam-se os deslocamentos químicos calibrados de ^{13}C RMN dos quatro compostos modelo de asfalteno. Na literatura tabelas de desvios químicos ^{13}C geralmente atribuem a região do C_{alif} de 0-70 ppm, a região de C_{naph} de 20-45 ppm, a região de C_{AH} de 118-130 ppm, a região de C_{aj2} de 128-136 ppm, a região de C_{aj3} de 123 -126 ppm, a região de C_{an} de 132-137 ppm e na região de C_{al} de 137-160 ppm (OLIVEIRA, 2014).

5.3.2.1 Análise dos átomos de carbon alifáticos (C_{alif}) e naftênicos (C_{naph})

A região padrão para os núcleos de carbono saturados (C_{sat}) é de 0-70 ppm. Todos os carbonos saturados nos quatro compostos modelo de asfalteno são encontrados nesta região. Nessa região são encontrados tanto os carbonos alifáticos (C_{alif}) quanto os naftênicos (C_{naph}).

Os desvios químicos destes dois tipos de átomos de C mostram uma sobreposição considerável. Caso não sejam realizadas experiências adicionais, como as citadas em Majumdar, 2013, atribuições com base nas regiões dos desvios químicos podem levar a erros na elucidação da estrutura química de uma molécula. Os desvios químicos do C_{alif} e C_{naph} dos quatro compostos modelo de asfalteno pertencem à mesma região padrão e são difíceis de distinguir (OLIVEIRA, 2014).

Tabela 6. Deslocamento químico δ (ppm) ^{13}C RMN calculados e corrigidos linearmente (calc) dos modelos de asfaltenos A-D[a] (OLIVEIRA, 2014).

		Composto A		Composto B		Composto C		Composto D	
Type[a]	Experimental	Atom.[a]	δ (Calc.)	Atom.[a]	δ (Calc.)	Atom.[a]	δ (Calc.)	Atom.[a]	δ (Calc.)
C_{al}	NA[b]	7	150	29	157	15	139	25	143
C_{al}	137-160,[C] 136.4[D]	3	148	20	137	31	137	19	143
C_{al}	137-160,[C] 136.4[D]	34	137	1	136	1	136	13	139
C_{an}	132-137,[C] 136.4[D]	16	144	34	138	25	137	28	158
C_{an}	132-137,[C] 136.4[D]	27	138	14	135	10	136	22	136
C_{an}	132-137,[C] 136.4[D]	20	136	13	132	4	133	21	135
C_{an}	132-137,[C] 136.4[D]	26	135	-	-	3	131	-	-
C_{aj2}	NA[b]	5	150	12	132	13	131	26	144
C_{aj2}	NA[b]	9	146	19	130	29	130	3	130
C_{aj2}	128-136,[C] 136.4[D]	13	134	2	128	6	129	9	128
C_{aj2}	128-136,[C] 136.4[D]	33	130	16	128	11	128	14	127
C_{aj2}	128-136,[C] 136.4[D]	11	130	8	125	8, 27	128	1	127
C_{aj2}	128-136,[C] 136.4[D]	31	129	9	124	5	127	16	127
C_{aj2}	NA[b]	6	124	6	124	17	125	5	127
C_{aj2}	NA[b]	8	123	28	123	30	125	2	118
C_{aj2}	NA[b]	-	-	-	-	9	123	-	-
C_{aj3}	123-126,[C] 122,129[D]	12	128	5	127	18	125	4	127
C_{aj3}	123-126,[C] 122, 129[D]	17, 19	125	3	123	12	123	11	125
C_{aj3}	123-126,[C] 122, 129[D]	18	123	7	123	-	-	10	124
C_{aj3}	123-126,[C] 122, 129[D]	-	-	11	123	-	-	8	120
C_{aj3}	123-126,[C] 122, 129[D]	-	-	10	121	-	-	6	120
C_{aj3}	123-126,[C] 122, 129[D]	-	-	4	120	-	-	7	117
C_{ah}	118-130,[C] 127.0[D]	4	130	31	143	32	152	23	129
C_{ah}	118-130,[C] 127.0[D]	2	128	17	127	34	142	24	128
C_{ah}	118-130,[C] 127.0[D]	35	127	15	126	2	131	12	127
C_{ah}	118-130,[C] 127.0[D]	1	126	22	126	14	123	15	124
C_{ah}	118-130,[C] 127.0[D]	36	125	24	122	7	123	18	123
C_{ah}	118-130,[C] 127.0[D]	15	125	21	121	28	122	17	122
C_{ah}	118-130,[C] 127.0[D]	32	123	33	121	16	119	20	122
C_{ah}	118-130,[C] 127.0[D]	14	122	-	-	35	116	-	-
$\mathbf{C_{naph}}$	20-45,[C] 37.3[D]	25	40	37	39	26	39	29	41
$\mathbf{C_{naph}}$	20-45,[C] 37.3[D]	22	40	36	38	24	38	30	37
$\mathbf{C_{naph}}$	20-45,[C] 37.3[D]	21	38	45	31	23	38	31	31
$\mathbf{C_{naph}}$	20-45,[C] 37.3[D]	28	34	40	28	19	38	33	31
$\mathbf{C_{naph}}$	20-45,[C] 29.9[D]	23	32	43	23	22	31	32	23
$\mathbf{C_{naph}}$	20-45,[C] 29.9[D]	30	32	-	-	20	31	-	-
$\mathbf{C_{naph}}$	20-45,[C] 29.9[D]	24	31	-	-	76	31	-	-
$\mathbf{C_{naph}}$	20-45,[C] 29.9[D]	29	24	-	-	21	23	-	-
C_{aliph}	0-70[C]	70	39	91	38	82	38	39	37
C_{aliph}	0-70[C]	61	38	88	37	56	35	40	35
C_{aliph}	0-70[C]	64	37	53	33	98	33	46	34
C_{aliph}	0-70[C]	86	31	94	33	100	32	43	33
C_{aliph}	0-70[C]	73	30	72	32	59	31	35	33
C_{aliph}	0-70[C]	67	30	78	32	83	30	41	32
C_{aliph}	0-70[C]	100	29	96	30	99	30	42	32
C_{aliph}	0-70[C]	103	29	75	30	81	28	34	30
C_{aliph}	0-70[C]	106	28	59	30	58	28	47	30
C_{aliph}	0-70[C]	59	28	69	29	57	28	48	28
C_{aliph}	0-70[C]	89	27	56	28	97	28	36	28
C_{aliph}	0-70[C]	83	27	50	28	75	27	49	28
C_{aliph}	0-70[C]	75	25	81	24	110	25	44	25
C_{aliph}	0-70[C]	92	24	62	24	93	24	37	23
C_{aliph}	0-70[C]	109	22	103	17	69	22	50	21
C_{aliph}	0-70[C]	79	21	84	15	84	21	51	15
C_{aliph}	0-70[C]	112	21	65	13	109	15	45	15
C_{aliph}	0-70[C]	95	15	99	7	68	15	38	13

[a] Mesmo tipo de numeração utilizada na Figura 14. [b] NA=Não avaliado. [C] (Fergoung, 2014) e [D](Majumdar, 2013)

5.3.2.2 Análise dos átomos de C aromáticos ligados a átomos de H (C_{AH}).

Nos compostos modelo de asfaltenos A e D, os deslocamentos químicos dos C_{AH} estão na região de 122-129 ppm, de acordo com a faixa experimental padrão. No composto modelo B, os desvios químicos de todos os átomos C_{AH} estão na região padrão exceto o átomo C31 que tem um desvio químico mais elevado de 143 ppm. Este átomo de C é o único C_{AH} adjacente a um heteroátomo, tornando-o desblindado e, portanto, com um maior deslocamento químico (Fergoung, 2014). No composto modelo C, a maior parte dos desvios químicos dos átomos de C estão na região padrão. Nesse estudo nós notamos dois efeitos distintos que podem ser atribuídos à presença do núcleo de átomo de N e o efeito de comprimento de ligação. No composto modelo C, a maioria dos deslocamentos se encontra na região esperada. Estes resultados indicam que em compostos em asfalteno, se todos os desvios químicos de C_{AH} estiverem na região padrão, estes átomos de carbono não são adjacentes a heteroátomos, como nos compostos modelos A e D (OLIVEIRA, 2014).

5.3.2.3 Análise de átomos de C em junção de dois anéis aromáticos (C_{aj2}).

O efeito de corrente de anel é o principal responsável pelas variações nos deslocamentos químicos observados, principalmente em moléculas poliaromáticas. Uma corrente aromática induzidas é gerada devido ao movimento dos elétrons π nesses anéis aromáticos influenciando os desvios químicos dos núcleos (Merino, 2004). Esse efeito é mais forte em moléculas poliaromáticas com um elevado número de átomos de C aromáticos em junção, ou seja, com um maior índice de condensação aromática (Gomes, 2001).

No composto modelo A, os desvios químicos dos átomos de C13, C33, C11, C31 estão na região padrão de 130-134 ppm. Os átomos de C5 e C9 têm os deslocamentos químicos mais elevados: 150 e 148 ppm, respectivamente. O núcleo N10 é mais electronegativo (Nδ- = -0,633) do que o núcleo de C5 (C5δ + = 0,185) e C9 (C9δ + = 0,0248), desblinda-os e, portanto, aumentando os valores de seus respectivos deslocamentos químicos (150 e 146ppm, respectivamente) em relação à faixa padrão. Os núcleos C6 e C8 têm deslocamento químico mais baixos que a

faixa padrão, 125 e 124 ppm, respectivamente. Isso sugere que esses núcleos estão sujeitos aos efeitos indutivos da cadeia lateral alifática que blinda o núcleo e leva o deslocamento químico para maiores valores (OLIVEIRA, 2014).

No composto modelo B, os desvios químicos dos átomos de C2, C12, C19 e estão na região de 128-132 ppm, de acordo com os valores padrão (Fergoung, 2014). Os átomos de C6, C28, C8 e C9 formam ligações químicas mais longas (C6-C5 = 1.417 A, C5-C28 = 1,417 Å, e C8-C9 = 1.409 Å) do que os comprimentos de ligações encontrados em átomos Csp^2-Csp^2 de aromáticos (Csp^2- Csp^2 = 1.380 Å). Assim, a densidade eletrônica nos núcleos C6, C28, C8 e C9 são reduzidas, os núcleos são menos protegidos e os desvios químicos são maiores.

No composto modelo C, os desvios químicos de C6, C11, C13 e C29 estão dentro da região padrão 128-130 ppm, enquanto que os desvios químicos de C5, C8, C9, C17, C27 e C30 são menores (123-128 ppm) do que o padrão. Este comportamento é provavelmente devido à presença da cadeia lateral alifática que doa densidade electrônica, blindando os núcleos, levando os desvios químicos para regiões inferiores a faixa padrão (OLIVEIRA J.S.C., et. al., Energy & Fuels, 2014).

No composto modelo D, os desvios químicos dos átomos de C1, C3, C5, C9, C14 e C16 estão entre 127-130 ppm, como esperado. O núcleo C26 tem um desvio químico maior (C26= 144 ppm) uma vez que é adjacente ao átomo de N, desblinda-o. O deslocamento químico do átomo de C2 é de 118 ppm, o que é abaixo da região padrão. Este comportamento é provavelmente devido ao local de altamente policondensado onde o núcleo se encontra (OLIVEIRA, 2014).

5.3.2.4 Análise de átomos de C em junção de três anéis aromáticos (C_{aj3}).

No composto modelo A, o desvio químico de C18 é 123 ppm, o que está dentro do intervalo experimental de 123-126 ppm. O átomo de C12 tem um deslocamento químico de 128 ppm, o que está acima da faixa padrão (Fergoung, 2014). Este comportamento provavelmente deve-se ao fato que o núcleo C12 forma comprimento de ligação químicas maiores do que a média de comprimento de ligação aromático Csp^2-Csp^2 (Csp^2-Csp^2 = 1.380 Å). Portanto, a densidade eletrônica no núcleo C12 está reduzida, desblinda-o, aumentando o valor do seu deslocamento químico (OLIVEIRA, 2014).

Dentre os seis átomos C_{aj3} no composto modelo B, quatro átomos (C3, C5, C7 e C11) têm deslocamentos químicos dentro da faixa padrão (123-126 ppm) e dois átomos (C10 = 121 ppm e C4=120 ppm) têm menores deslocamentos químicos. Este desvio é provavelmente devido ao elevado índice de condensação poliaromático onde se encontra esses núcleos (OLIVEIRA, 2014).

No composto modelo C, os desvios químicos de ambos os núcleos C18=125ppm e C12=124ppm estão dentro da faixa padrão (123-126 ppm). O composto modelo D contém seis átomos C_{aj3}. O deslocamento químico de dois deles (C11 = 125 ppm e C10 = 124 ppm) estão dentro da faixa padrão. Três núcleos de C têm deslocamentos químicos menores do que o padrão (C7 = 117 ppm, C6 e C8 = 120 ppm), provavelmente devido ao elevado índice de condensação aromático onde esses núcleos se encontram, como em coroneno (faixa padrão=115-121 ppm) (OLIVEIRA, 2014).

5.3.2.5 Análise de átomos de C em junção de anéis aromáticos e anéis naftênicos (C_{an}).

As interpretações dos deslocamentos químicos desses tipos de núcleos de C são muito importantes tendo em vista o importante papel de anéis nafténicos na associação de compostos modelo de asfaltenos demonstramos recentemente (Seidl, 2015). Um aumento do número de anéis aromáticos deve conduzir a uma maior agregação enquanto a presença e disposição dos anéis naftênicos tende a enfraquecer as interações de *π-π stacking* entre as moléculas de asfalteno. No composto modelo A, os núcleos C_{an} são: C27, C26, C20 e C16. No composto modelo B, os núcleos são: C13, C14 e C34. No composto modelo C são: C3, C4, C10 e C25. No composto modelo D, os núcleos são: C21, C22 e C28 (OLIVEIRA, 2014).

Na Tabela 6, nós mostramos que, no composto modelo A, C20 (136 ppm) e C26 (135 ppm) estão na faixa da região padrão, enquanto que os núcleos C16 (144 ppm) e C27 (138 ppm) apresentam valores acima da faixa padrão. É interessante notar que os núcleos C_{an} internos pertencem à região de desvio químico padrão, enquanto que os núcleos C_{an} da periferia têm deslocamentos químicos mais elevados.

No modelo composto B, os deslocamentos químicos de 132 ppm e 135 ppm para os núcleos C13 e C14 estão na faixa esperada. O deslocamento químico de núcleo C34 (138 ppm) é maior do que o esperado. Os núcleos C13 e C34 são periféricos, enquanto que o C14 se encontra numa posição mais interna (OLIVEIRA, 2014).

No composto modelo C, os desvios químicos de todos os núcleos se encontram na região padrão, ou seja, C3 (132 ppm), C4 (133 ppm), C10 (136 ppm) e C25 (137 ppm). Os núcleos de C4 e C10 estão são localizados na parte interna, enquanto os átomos de C3 e C25 estão em posições periféricas.

No composto modelo D, os deslocamentos químicos dos núcleos C21 (135 ppm) e C22 (136 ppm) estão na faixa esperada. O deslocamento químico do núcleo C28 (158 ppm) é maior do que o experimental, devido à sua posição adjacente ao átomo de N. Está claro que heteroátomos são responsáveis pelos desvios de deslocamentos dos núcleos C_{an} que se encontram fora da região padrão de 132-137ppm (OLIVEIRA, 2014).

Descobrimos que os desvios químicos de alguns núcleos Can podem estar longes desta região padrão, devido à proximidade de um heteroátomo ou se encontrar em uma região com um alto índice de condensação aromática. Pode-se inferir que, quando estes elementos estão presentes em moléculas de asfalteno, os desvios químicos dos átomos de C_{an} podem não estar dentro da faixa dos valores padrões (OLIVEIRA, 2014).

5.3.2.6 Análise de carbonos aromáticos alquil subtituidos (C_{al}).

De acordo com a literatura, os deslocamentos químicos dos átomos de C_{al} estão na região de 137-160 ppm. É interessante notar que esta é a única região os valores experimentais dos núcleos de C abrangem deslocamentos químicos mais elevados, os quais só poderiam ser atingidos na presença de heteroátomos. Na Tabela 6, vamos mostrar para o modelo composto A que o núcleo C3 (148 ppm), C7 (150 ppm), C34 (137 ppm) estão na região padrão (OLIVEIRA, 2014).

No composto modelo B, os núcleos C20 (137 ppm), C29 (157 rpm) estão na faixa encontrada experimentalmente, enquanto que o C1 (136 ppm), estão numa

região inferior, provavelmente devido a presença à presença da cadeia lateral alifática (OLIVEIRA, 2014).

Este comportamento também foi observado no núcleo de C1 (136 ppm) de composto modelo C. Os desvios químicos de todos os outros núcleos de Cal de modelo composto C estão na faixa encontrada experimentalmente (C15 = 139 ppm e C31 = 137 ppm) (OLIVEIRA, 2014).

No modelo composto D, os deslocamentos químicos dos núcleos C13 (139 ppm), C19 (143 ppm), e C25 (143 ppm) estão dentro da região padrão (OLIVEIRA, 2014).

5.3.2.6 Consideraçoes finais

Com os cálculos de ^{13}C RMN dos modelos de asfaltenos foi possível avaliar 7 tipos de núcleos de C: $C_{alif,}$ C_{naph}, C_{AH}, C_{aj2}, C_{aj3}, C_{an} e $C_{al.}$ Constatamos que realmente a região C_{alif} e C_{naf} são regiões de difícil atribuição devida a sobreposição dos deslocamentos químicos (Majumdar, R. D., et. al., 2013). Apontamos os deslocamentos dos núcleos de carbono C_{AH} fora da faixa de deslocamento químico, padrão devida a presença de heteroátomos adjacentes. Ressalta-se os deslocamentos químicos dos núcleos C_{aj2}, C_{aj3} , C_{al} e C_{an} os quais ou se encontram em regiões com valores muito mais elevados do que o esperado por causa da presença de heteroátomos ou baixo dos valores esperados devidos a presença das cadeias laterais alifáticas ou alto índice de condensação aromática. Visto que essas variações podem levar a atribuições equívocas, em trabalhos futuros achamos pertinente estudar os efeitos da presença de heteroátomos, áreas com alto índice de condensação aromática e presença de cadeias laterais alifáticas em outros tipos de carbono.

.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi utilizado o método MM como ponto de partida para um estudo mais abrangente a respeito das possíveis orientações entre compostos aromáticos e a partir desses resultados iniciamos os cálculos DFT para compreender mais profundamente a interação entre esses compostos. Para entender melhor essa agregação estudamos: distância entre os dímeros, as interações não-covalentes, os valores de entalpia e energia livre de Gibbs.

Nossos resultados mostraram que as variações da distância entre os dímeros foram pequenas (≈3,50Å). Entretanto, compostos com maior número de anéis aromáticos, como HBC, possuem distância interplanar ligeiramente menor do que compostos com poucos anéis, tais como benzeno e naftaleno. Isso demonstra a importância da interação π–π no processo de agregação entre os monômeros. Dentre os compostos com o mesmo número de anéis aromáticos os que apresentam maior insaturação possuem menor distância interplanar e consequentemente mais forte interação π-stacking.

Com a ajuda do programa NCIplot foi possível visualizar as interações não-covalentes entre os dímeros. Verifica-se que todos os compostos aromáticos apresentavam interação entre os monômeros e foi observado que a interação π–π aumenta a medida que aumenta o número de anéis policondensados. Ilustra-se o

composto HBC com uma área mapeada com coloração azul-esverdeada entre as camadas, indicando forte atração entre os monômeros. Analisando a coloração da área mapeada também podemos visualizar uma forte interação repulsiva dos compostos que apresentavam H axiais entre as camadas.

Esse comportamento foi muito claro no grupo II onde os todos os compostos apresentam anéis naftênicos e todos apresentam desvios da posição eclipsada para a posição paralela deslocada ou eclipsada cruzada. Os pontos laranja-avermelhados encontrados entre os monômeros permite ser visualisado o comportamento repulsivo. No grupo III esse comportamento também foi observado, principalmente devido a repulsão entre hidrogênios alifáticos dos carbonos sp^3. O composto DHBT, chega a inclusive a apresentar uma coloração avermelhada na região do H axial, mostrando forte repulsão.

Ao analisar os compostos com porções naftênicas, grupo II, notamos que o tamanho da porção naftência influencia o valor da entalpia. Demonstrando a importância da contribuição das forças de London para estabilização do dímero formado.

No estudo da entalpia dos compostos com heteroátomos, o único composto com valor positivo foi o composto 1,3 dihidrobenzofurano. Ao analisar o grupo III, vemos uma necessidade de estudar todas as orientações com o método DFT para estudar mais a fundo as possíveis ligações de hidrogênio no processo de agregação desses compostos. Na análise da energia livre de Gibbs vemos que somente os compostos com dois ou mais anéis aromáticos fundidos apresentaram valores negativos de ΔG a 298K.

A partir desses resultados foi possível observar a grande importância das interações π–π stacking no processo de associação entre os compostos e em segundo lugar a importância das interações de não-covalentes. Essas forças de repulsão dos H axias entre os compostos modulam a organização entre o processo de associação. Essas forças de London levam os compostos a sofrerem desvios da configuração eclipsada para a configuração paralela-deslocada (PD). Essa configuração PD é muito comum nos asfaltenos e provavelmente esse deslocamento foi devido aos grupos naftênicos dos asfaltenos.

Hoje vemos um esforço muito grande para obter detalhes sobre as esttruturas dos asfaltenos. De modo a contribuir nessa busca nós calculamos ^{13}C RMN para

algums modelos de asfaltenos após um estudo e calibração prévia com 14 compostos. O ajuste linear do deslocamento químico calculado e experimental foi: δ (exp.) = 1,03 δ (calc.) + 4,08, com coeficiente de correlação R^2=0,99. Em seguida, nós calculamos e calibramos deslocamentos químicos para quatro modelos de asfaltenos.

Nesses modelos avaliamos 7 tipos de núcleos de C: $C_{alif,}$ C_{naph}, C_{AH}, C_{aj2}, C_{aj3}, C_{an} e $C_{al.}$ Observamos que todos os átomos de $C_{alif\ e}$ C_{naf} dos modelos de asfaltenos estavam dentro da faixa de deslocamento químico esperada. Entretanto, queremos destacar que a região de Calif contém a região de Cnaf, o que dificulta o assinalamento, fazendo necessário o uso de experimentos mais detalhados (Majumdar, 2013). Esse estudo do deslocamento químico dos tipos de núcleos encontrados em asfaltenos pode ajudar muito no desafio de atribuir todos os áomos de carbono corretamente.

Estes resultados demonstraram boas correlações entre os resultados teóricos e experimentais e mostra como essa análise teórica pode evitar erros na atribuição dos deslocamentos químicos em frações asfaltênicas. Os desafios descritos nesse trabalho evidenciam a necessidade de mais estudos que visam à atribuição de todos os tipos de átomos de carbono e os efeitos de deslocamento em cada um deles. Os efeitos: presença de heteroátomos, áreas com alto índice de condensação aromática e presença de cadeias laterais alifáticas é muito importante previsões confiáveis de deslocamento químico. Técnicas avançadas no estado sólido de ^{13}C RMN, recentemente foram avaliadas quanto à sensibilidade em relação a ambas às caracterizações estruturais de duas ou três dimensões de asfaltenos do petróleo (Badu, S. et. al., 2012). Portanto, assinalar deslocamentos químicos de frações asfaltênicas sem considerar esses efeitos pode gerar erros na predição das estruturas de asfaltenos na fração.

Em trabalhos futuros pretendemos fazer um estudo mais aprofundado nos tensores anisotrópicos em ^{13}C RMN de estado sólido para ajudar na interpretação ambígua dos efeitos de corrente no anel aromático e átomos de carbono próximos de cadeias laterais alifáticas e heteroátomos.

Estruturar melhor a caracterização de petróleo pesado é muito importante para a compreensão do mecanismo de agregação e de deposição dos asfaltenos.

Com esse estudo nós estamos contribuindo para propor novas abordagens para o controle da deposição orgânica na indústria do petróleo.

6. REFERÊNCIAS

AKBARZADEH K., Bressler D., Wang J., Gawrys K.L., Gray.M.R., Kilpatrick P.K., Yarranton H.W. “Association Behavior of Pyrene Compounds as Models for Asphaltenes” **Energy & Fuels** 19, 1268-1271, 2005.

ANDERSEN S.I., Birdei. K.S. "Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry" **Journal of Colloid and Interface Science** 142, 497-502, 1991.

ANDREWS A.B., Edwards J., Shih W.C., Norinaga K., Mullins, O.C. “Coal asphaltene molecular size by fluorescence correlation spectroscopy and 13C nuclear magnetic resonance” **Energy Fuels** 2010, manuscript submitted.

BADRE S., Gonçalves C.C., Norinaga K., Gustavson G., Mullins O.C. “Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen” **Fuel** 85, 1-11, 2006.

BADU, S., Pimienta, I. S. O., Orendt, A. M., Pugmire, R. J., Facelli, J. C., “Modeling of asphaltenes: Assement of sensitivity of 13C solid state NMR to molecular structure.” **Energy Fuels**, 26, 2161-2167, 2012.

BARONE, V.; Cossi, M., “Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model”, **J. Phys. Chem. A**, 102, 1995– 2001, 1998.

BARTON A.F.M. **CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters** 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 1991.

BECKE, A.D. “Density-functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior.” Phys. Rev.A, 38, 3098-3100, 1988.

BEER P. D., Gale P.A., Smit D. K., In Supramolecular Chemistry, Oxford University Press, London, U.K., 1999.

BODUSZYNSKI M.M. In Chemistry of Asphaltenes; Bunger, J. W., Li, N. C., Eds.; American Chemical Society: Washington, D.C., 1981; Chapter 7.

BOUHADDA, Y.; Bormann, D.; Sheu, E. Y.; Bendedouch, D.; Krallafa, A.; Daaou, M. “Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction.”; **Fuel**, 86, 1855–1864, 2007.

BOUHADDA, Y.; Fergoug, T.; Sheu, E. Y.; Bendedouch, D.; Krallafa, A.; Bormann, D.; Boubguira, A.; “Second order Raman spectra of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene.”; **Fuel**, 87, 3481-3482, 2008.

BOYS, S. F., Bernardi, F., “The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors” **Mol. Phys**., 19, 553,1970.

BRANCO V.A.M.; Mansoori G.A.; De Almeida Xavier L.C.; Park S.J.; Manafi H.; “Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids.” **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 32, 2, 217-230, 2001.

BROWN, J. K.; Ladner, W. L. “Hydrogen comparison in coal-like materials by resolution NMR spectroscopy”, **Fuel**, 39, 79-96, 1960.

BURKERT, U. e Allinger, N. L. In Molecular Mechanics. ACS Monograph no 177, **American Chemical Society**, Washington, 1982.

CALEMMA, V.; Invanski, V.; Nali, P.; Scotti, M.; Montanari, R. “Structural characterization of asphaltenes of different orings”, **Energy Fuels**, 9, 225-229, 1995.

CARAUTA, A.N.M., Correia, J.C.G., Seidl. P.R., Silva. D.M.; “Conformational search and dimerization study of average of asphaltenes”, **Jornal of Molecular Structure. Theochem**, 755, 1-8, 2005.

CHAKAROVA S. D., and Schröder E., “van der Waals interactions of polycyclic aromatic hydrocarbon dimmers”, **J. Chem. Phys**. 122, 054102, 2005.

CHEESEMAN J. R., Trucks, G. W., Keith T. A., Frisch, M. J. “A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors” **American Institute of Physics**. 105, 3206,1996.

CHEESEMAN, J. R.; Trucks, G. W.; Keith, T. A.; Frisch, M. J. “.Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations”, **J. Chem. Phys**., 104, 5497-5509,1996.

CONTRERAS-GARCÍA J, Johnson ER, Keinan S, Chaudret R, Piquemal JP, Beratan DN, Yang W., “NCIPLOT: a program for plotting non-covalent interaction regions.” **J Chem Theory Comput**. 7, 625-632, 2011.

COSSI, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V., “Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model”, **J. Comput. Chem**., 24, 669– 681, 2003.

COSTA L.M., Stoyanov, S. R.; Gusarov, S.; Tan, T.; Gray, M. R.; Stryker, J. M.; Tykwinski, R.; Carneiro, J. W. M.; Seidl, P. R.; Kovalenko, “Density Functional Teory investigation of the contributions of π- π stacking and hydrogen-bonding interactions to the aggregation of model asphaltene compounds”, **Energy Fuels** 26, 2727-2735, 2012.

COSTA, L. M.; Hayaki, S., Stoyanov, S. R., Gusarov, S., Tan, X., Gray, M. R., Stryker, J. M., Tykwinski, R., Carneiro J. W. M., Sato, H.; Seidl, P. R., Kovalenko, A., “3D-RISM-KH molecular theory of solvation and density functional theory investigation of the role of water in the aggregation of model asphaltenes.”, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 14, 3922-3934, 2012.

COSTA, L. M.; Stoyanov, S. R.; Gusarov, S.; Seidl, P. R.; Carneiro, J. W. M.; Kovalenko, “A. Computational study of the effect of dispersion interactions on the thermochemistry of aggregation of fused polycyclic aromatic hydrocarbons as model asphaltene compounds in solution”, **J. Phys. Chem. A**, 118, 896-908, 2014.

DICKIE, J. P., YEN, T. F., “Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental methods.” **Anal. Chem**., 39, 14, 1847-1852, 1961.

DITCHFIELD R., “Self-consistent perturbation theory of diamagnetism I. A gauge-invariant LCAO method for N.M.R. chemical shifts” **Mol. Phys**., 27, 789–807. 1974.

EICHINGER, B. E.; Rigby, D.; Muir, M. H. "Computational Chemistry Applied to Materials Design - Contact Lenses", ***Comput. Polym. Sci***., **5**, 147 (1995).

FERGOUG T., Bouhadda Y., “Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from^{1}H&^{13}C NMR analysis.” **Fuel**, 115, 521-526.

FREED, D. E.; Lisitza, N. V.; Sen, P. N.; Song, Y. Q. “A study of asphaltene nanoaggregation by NMR.” **Energy Fuels**, 23, 1189– 1193,2009.

FREED, D. E.; Lisitza, N. V.; Sen, P. N.; Song, Y.Q. “Asphaltene molecular composition and dynamics from NMR diffusion measurements.” In

Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics; Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., Marshall, A. G., Eds.; Springer: New York, 2007;

FRIEDRICH, K., Seifert, G., Großmann, G., “Nuclear magnetic shielding in molecules. The application of GIAO's in LCAO-X α-calculations” **Z Phys D** 17, 45-46, 1990.

FRISCH, M. J., Pople, J. A., Binkley, J. S., “Self-consistent Molecular Orbital Methods”, **J. Chem. Phys**., 80, 3265-3269,1984.

FRISCH, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

GAWRYS, K. L., KILPATRICK, P. K. “Asphaltenic aggregates are polydisperse oblate cylinders”, **Journal of Colloid and Interface Science**, 288, 2, 325-334, 2005.

GILLET, S.; Rubini, P.; Delpuech, J.; Escalier, J.; Valentim, P. “Quantitative carbon-13 and proton nuclear magnetic ressonance spectroscopy of crude oil and petroleum products. I. Some rules for obtaining a set of reliable structural parameters”, **Fuel**, 60, 221-226, 1981.

GOMES, J. A. N. F., Mallion, R. B., “Aromaticity and ring currents.”, Chem. Rev., 101, 1349-1384, 2001.

GRAY, M. R., Tykwinski R. R., Stryker J. M., Tan X., “Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes”, **Energy Fuels**, 25, 3125-3134, 2011.

GRIMME, S. “Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections”, **J. Comput. Chem.**, 25, 1463-1473, 2004.

GROENZIN H., Mullins O.C., “Asphaltene molecular size and structure. **Journal of Physical Chemistry, A** 103, 11237–11245, 1999.

GROENZIN H., Mullins O.C., “Molecular size and structure of asphaltenes from various sources.” **Energy and Fuels** 14, 677–684, 2000.

GROENZIN H., Mullins O.C., “Molecular size and structure of asphaltenes.” **Petroleum Science and Technology** 19, ½, 219–230,2001.

HILDEBRAND, J. H., and Scott, R. L., The Solubility of Nonelectrolytes, Reinhold Publishing Corp., New York, 1950.

HIRSCHEBERG, A.; Jong, L.N.J.; Schipper. B.A.; Meijer J.G.; “Influence of temperature and pressure on asfaltene flocculation”, Society of Petroleum Engineers Jornal, 283-293, 1984.

HO, B.; Briggs, D.E., "Small angle x-ray scattering study of the colloid nature of petroleum";**Colloids Surface** 4, 285-296, 1982.

HOHENBERG, P., Kohn. W., “Inhomogeneous electron gas.” **Phys**. 136, B864, 1964.

HUNTER, C.A., Sanders J. K. M., The nature of pi-pi interactions, **Journal of the American Chemical Society** 112, 5525,1990.

JAMENSON, C. J., “Understanding NMR chemical shifts” **Annual Review of Physical Chemistry** 47, 135-169, 1996.

JANDA K. C., John C. Hemminger J.S., Winn J. S., Novick S. E.,. Harris S. J., and Klemperer W. “Benzene dimer: A polar molecule” **J. Chem. Phys**. 63, 1419, 1975.

JK Fawcett e J. Trotter., “A estrutura cristalina e molecular de coroneno” Proceedings da Royal Society de Londres. Série A, ciências matemáticas e físicas, Vol. 289, n º 1.418 (25 de janeiro de 1966), pp. 366-376 (artigo é composto de 11

páginas) Publicado por: A Royal Society Modesto O., Luque J. F. Chem. Rev., 100 (2000) 4187

JOHNSON, B. G., Gill P. M. W., Pople J. A. “The Performance of a Family of Density Functional Methods” **J. Chem. Physics** 98, 5612, 1993.

KARIMI A., Qian K., Olmstead W. N., Freund H., Yung C., Gray M. R., “Quantitative evidence for bridged structures in asphaltenes by thin film pyrolysis”,.**Energy Fuels**, 25, 3581-3589, 2011.

KOHN, W., Sham, L.J., “Self-consistente equation including exchange andcorrelation effects.” **Phys**. **Rev.** 140, 1133-1138, 1965.

KOVALENKO A., Molecular Theory of Solvation: a Novel Tool for Predictive Multiscale Modeling of Chemical and Biological Systems in Solution, in: Abstr. 1st International Conference of the Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience, June 3-6, 2008, Tokyo, Japan, p.21.

KOVALENKO A., Nanoscience and Nanotechnology for Energy Storage, in: Abstr. NanoEnergy 2008 Conference, 21-23 October 2008, Paris, France.

LANZAROTTI E., Biekofsky, R. R., Estrin, D. A., Marti, M. A., Turjanski, A. G., “Aromatic—Aromatic interactions in proteins: Beyond the dimer.”, **Chem. Infor. Model**., 51, 1623-1633, 2011.

LEE, C., Yang, W., Parr, R.G., “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.” **Phys. Rev. B**, 37, 785-789, 1988.

LONDON, F.; “Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques” **J. Phys. Radium**, 8, 397, 1937.

MACKIE, I. D.; DiLabio, G. “Interactions in large, polyaromatic hydrocarbon dimers: Application of density functional theory with dispersion corrections”, **J. Phys. Chem.A**, 112, 10968-10976, 2008.

MAJUMDAR R. D., Gerken M., Mikula R., Hazendonk P., “Validation of the Yen–Mullins Model of Athabasca Oil-Sands Asphaltenes using Solution-State ^{1}H NMR Relaxation and 2D HSQC Spectroscopy” **Energy&Fuels,** 27, 6528-6537, 2013.

MCKENNA, A. M.; Purcell, J. M.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. **Petrophase 10th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling**, Rio de Janeiro, Brazil, 2009.

MCKENNA, A. M.; Purcell, J. M.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; "Atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for detailed compositional analysis of petroleum." **Proceedings of the 9th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling**, Victoria, British Columbia, Canada, June 15-19, 2008; Abstract 17.

MENICHINI, P.O., "Extração, Separação e Caracterização de Frações Pesadas de Petróleo"; Tese de Mestrado defendida na Escola de Química, EQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

MERINO, G., Heine, T., Seifert, G., "The induced magnetic Field in cyclic molecules." **Chem.-Eur. J.** 10, 4367-4371, 2004.

MODESTO O., Luque, J. F.; "Theoretical Methods for the Description of the Solvent Effect in Biomolecular Systems", **Chem. Rev**, 100, 11, 4187–4226, 2000.

MORGON N.H., Estudo da Função Peso do Método da Coordenada Geradora Aplicada a Sistemas Atômicos e Moleculares. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1994.

MORGON, N.H., Custódio, R., "Teoria do funcional de densidade." Química Nova, 18, 1, 44-55, 1995.

MOTHÉ, C.G.; Junior, C.S.S.; "Petróleo pesado e ultrapesado - Reservas e produção mundial" **TN Petróleo**, 57, 76 – 81, 2007.

MULLINS C.O., "Molecular Size of Asphaltene Solubility Fractions" ***Energy & Fuels*****,** *17,* 498-503, 2003.

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

MULLINS, C.O., "Review of Molecular Structure and Aggregation of Asphaltenes and Petroleomics" **Society of Petroleum Engineers**, 13 48-57, 2008.

MURGICH, J. ABANERO, J.A., "Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand" **Energy & Fuels** *13,* 278-286, 1999.

MURGICH, J., RODRÍGUEZ J. M., ARAY, Y., “Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins”, **Energy & Fuels**,10,1, 68-76, 1996.

NELLENSTEYN, F.J. ‘The constitution of asphalt’, **J. Inst. Pet. Technol**, 10, 311–323,1924.

NOME, F.; NEVES, A.; IONESCU, L. G., “Solution behavior of surfactant: theorical and applied aspects”, **Plenum Press New York: Ed**.1982.

OH K., Ring T., Deo M., “Asphaltene Aggregation in Organic Solvents” **Journal of Colloidal and Interfacial Science**, 271, 212, 2004.

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

OLIVEIRA J.S.C., Costa L.M., Stoyanov S.R., Seidl P.R., “Density Functional Theory Study of the Effects of Substituents on the Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts of Asphaltene Model Compounds”, **Energy & Fuels**, 2014.

PACHECO-SÁNCHEZ J., Mansoori A., “Prediction of the phase behavior of asphaltene micelle/aromatic hydrocarbon systems”, **Petroleum Science and Technology,** 16, 377, 1998.

PACHECO-SÁNCHEZ, J. H., ZARAGOZA, I. P., MARTÍNEZ-MAGADÁN, J. M., “Asphaltene aggregation under vacuum at different temperatures by molecular dynamics”, **Energy & Fuels**, 17, 5, 1346-1355, 2003.

PARK S.J., Mansoori G.A., “Aggregation and deposition of heavy organics in petroleum crudes.”, **Energy Sources**, 10, 109-125, 1988.

PERDEW J. P., Wang, Y., “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.”**Phys. Rev. B**, 45, 13244-13249, 1992.

PERDEW, J.P., “Density-functional approximation for the correlation energy of the in homogeneous electron gas.” **Phys. Rev. B**, 33, 8822-8824, 1986.

PFEIFFER, J. P.H., Saal, R, N.,“Asphaltic bitumen as colloid system”, J. Phys. Chem., 44, 2, 139-148, (1940).

PINKSTON, D.S.; Duan, P.; Gallardo, V.A.; Habicht, S.C.; Tan, X; Qian, K.; Gray, M.; Muellen, K.; Kenttamaa, H.; “Analysis of asphaltenes and asphaltene model

compounds by laser-induced acoustic desorption/Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry" Energy Fuels 23, 5564-5570, 2009.

PLIEGO Jr, J.R., “Modelos contínuos do solvente: fundamentos.” **Química Nova**, 29, 535-542, 2006.

PRIYANTO, S.; Mansoori, G.A.; Suwono, A., "Measurement of property relationships of nanostructure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent"; **Chemical Engineering Science** 56, 6933-6939, 2001.

QUINTEIRO, L., “Chaterization of Asphaltene Sub-fractions from Brazilian vacuum residues”, Pre-Print. **American Chemical Society**. ISBN 978-0-8169-1023-6, P-247, 53, 2008.

QUINTERO L. Fracionamento e Análise de Asfaltenos extraídos de Petróleos Brasileiros, Escola de Química, EQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

QUINTERO, L., “Calculation on model compounds for heavy petroleum constituents” **Prep. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem**. 54, 2009.

RAKOTONDRANY F., Fenniri H., Rahimi P., Gawrys K.L., Kilpatrick P. K., Gray M.R.; “Hexabenzocoronene model compound for asphaltene fractions: Synthesis and characterization”, **Energy & Fuels** 20, 2439-2447, 2006.

RAMSEY, N. F. “Magnetic shielding of nuclei in molecules” **Phys. Rev**., 78, 699, 1950.

RAPACIOLI M., Calvo F., Spiegelman F; Joblin C., Wales J D. “Stacked clusters of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules” **The journal of physical chemistry. A**, 109, 11, 2487-97, 2005.

RASSOLOV, V. A., Ratner, M. A., Pople, J. A., Redfern, P. C., Curtiss, L. A., “6-31G* basis set for third-row atoms”, **J. Comp. Chem**., 22, 976-984, 2001

RITTER, U.; “Solubility of petroleum compounds in kerogen: implications for petroleum expulsion”; **Organic Geochemistry** 34, 319-326, 2003.

ROGEL, E. “Asphaltene aggregation: a molecular thermodynamic approach” **Langmuir**, 18, 5, 1928-1937, 2002.

RUIZ-MORALES, Y. Molecular orbital calculations and optical transitions of PAHs and asphaltenes. In Asphaltene, Heavy Oils and Petroleomics; Mullins, O. C.,

Sheu, E. Y., Hammami, A., Marshall, A. G., Eds.; Springer: New York, 2007; Chapter 4.

RUIZ-MORALES, Y., “Molecular Orbital Calculation and Optical Transitions of PAH´s and Asphaltenes.” Em Asphaltenes, Heavy Oils and petroleomics, ed. O.C. Mullins, E.Y. Sheu. A. Hammami, and A.G. marshall, New York: **Springer**, 2007

RUIZ-MORALES, Y., “The agreement between Clar structures and nucleus-independent chemical shift values in pericondensed benzenoid Policyclic Aromatic Hidrocarbons: An Application of the Y-Rule. **J. Chem. Phys. A** 108, 49, 10873-10896, 2002

RUIZ-MORALES, Y.; Mullins, O. C. “Polycyclic aromatic hyodrocarbons of asphaltenes analyzed by molecular orbital calcualtions with optical spectroscopy.” **Energy Fuels**, 21, 256, 2007.

RUIZ-MORALES, Y.; Mullins, O. C. “Simulated and measured optical absorption spectra of asphaltenes.” **Energy Fuels**, 23, 1169–1177, 2009.

RUIZ-MORALES, Y.; Wu, X.; Mullins, O. C. “Electronic absorption edge of crude oils and asphaltenes analyzed by molecular orbital calculations with optical spectroscopy.” **Energy Fuels** 21, 944, 2007.

SATO, S. “Construction of asphaltenes molecular model: A tools for average molecular structural analysis.”**J. Jpn Inst. Energy**, 86, 792-799, 2007.

SCHNEIDER, H.J. “Mechanisms of molecular recognition: investigation of organic host-guest complexes.”, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl**., 30, 1417-1436, 1991.

SCOTTI, R., Montanari, L., “Molecular structure and intermolecular interaction of asphaltenes by FT-IR, NMR and EPR. In Structures and Dynamics of Asphaltenes; Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Eds.; **Plenum Press**: New York, 2008; Chapter 3.

SEIDL, P. R., Oliveira J.S.C., Costa, L.M., Stoyanov, S. R., “A computational study on the steric effects of cyclic aliphatic moieties on aggregation interations in non-conventional petroleum constituents.”, J. Phys. Org. Chem., 28, 234-241, 2015.

SEIDL, P. R., Yoneda, J. D. and Leal, K. Z. “NMR investigation of steric effects in alkyl- and haloadamantanes”, **J. Phys. Org. Chem**., 18,162–166, 2005.

SHARMA, A.; Groenzin, H.; Tomita, A.; Mullins, O. C.; “Probing order in asphaltenes and aromatic ring systems by HRTEM.”; **Energy Fuels**, 16, 490, 2002.

SHEU, E.Y.; "Physics of asphaltene micelles and microemulsions – theory and experiment";**Journal of Physics and Condensed Matter** 8, A121-A141, 1996.

SHEU, E.Y.; “Petroleum asphaltene properties, characterization, and issues.”, ***Energy Fuels*** 16, 74-82, 2002.

SIMON, S., Duran, M., Dannenberg, J. J., “How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimers?” **J. Chem. Phys**., 105, 11024-31,1996.

SOUZA, M. A.; Oliveira, G.E.; Lucas, E.F.; Gonzalez, G.; “The onset of precipitation of asphaltenes in solvents of different solubility parameters”; **Progress in Colloid and Polymer Science,** 128, 61-70, 2004.

SPEIGHT J.G. “Petroleum resins: “Separation, character, and role in petroleum” **Petroleum Science and Technology** 19, 1-34, 2001.

SPEIGHT J.G., “The chemistry and technology of petroleum, 3rd ed., **Dekker**, New York, 1999.

SPEIGHT, J. “A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectroscopy”, **Fuel**, 49, 76-77, 1970.

STOYANOV S.R, Gusarov S., Kovalenko A., Multiscale Modeling of Asphaltene Disaggregation, Molec. Simulation Spec. Iss. Materials Studio, 34, 953-960 (2008).

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

SUN H., “COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase ApplicationssOverview with Details on Alkane and Benzene Compounds” , **J. Phys. Chem. B**, 102, 7338-7364,1998.

SUN, H., Rigby, D.; “Polysiloxanes: ab initio force field and structural, conformational and thermophysical properties”, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,** 53, 8, 1301-1323, 1997.

TAN X., Fenniri. H., Gray.M.R., “Pyrene Derivatives of 2,2′-Bipyridine as Models for Asphaltenes: Synthesis, Characterization, and Supramolecular Organization”, **Energy & Fuels**, 22, 715–720, 2008.

TANAKA, R., Sato, E., Hunt, J. H., Winans, R. E., Sato, S., Takanohashi,T., “Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering”, **Energy & Fuels**, 18, 4, 1118-1125, 2004.

THOMAS, J. E., organizador **Fundamentos de Engenharia de Petróleo** Rio de Janeiro: Ed. Interciência: Petrobras, 271, 2004.

TSUZUKI S., Lüthi, H. P., **J. Chem. Phys**., 114, 3949-3957, 2001.

VICENTE, L., Soto, C., Sánchez, H.P., Trujillo, J.H.,Magadán, J.M.M., “Aplication of molecular simulation to calculate miscibility of model asphaltene molecule”, **Fluid Phase Equilibria**, 239, 100-106, 2006.

WALSH, B. **Time** 9, 20-27, 2012.

WIBERG K. B., “A scheme for strain energy minimization. Application to the cycloalkanes”, **J. Am. Chem. Soc**., 87, 5, 1070-1078, 1965.

WIEHE, I. A. “The Pendant-Core Building Block Model of Petroleum” **Energy & Fuels**, 8, 536-544,1994.

WIEHE, I. A.; Kennedy, R. J., “The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility”, **Energy & Fuels**, 14, 56-59, 2000.

WIEHE, I. A.; ***Process Chemistry of Petroleum Macromolecules****,* CRC Press: Boca Raton, FL, U.S.A., 2008.

YOUNG, D.C. “Computational Chemistry: a practical guide for applying techniques to real problems. Canadá: **John Willey & Sons**, Inc, 2001, 381p.

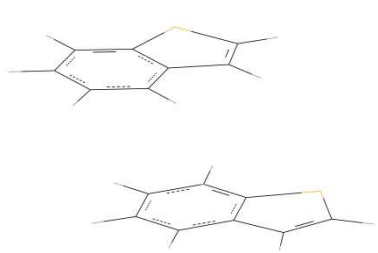
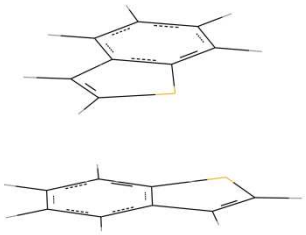
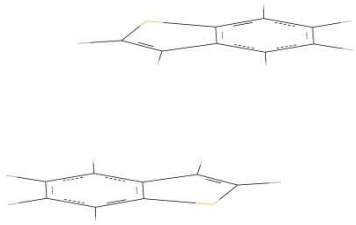
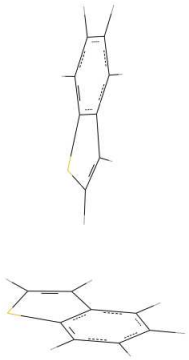
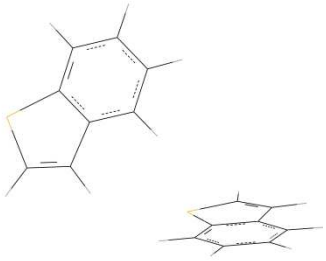
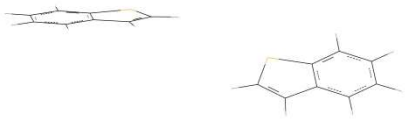
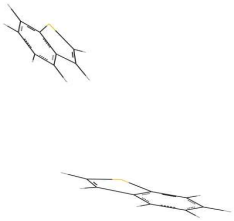
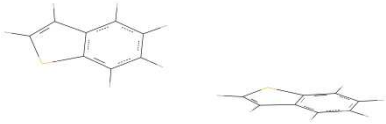
ZAJAC, G.W.; Sethi, N.K.; Joseph, J.T.; “Molecular imaging of asphaltenes by scanning tunneling microscopy: Verification of structure from 13C and proton NMR data.”; **Scanning Microsc**., 8, 463,1994.

ZHANG, Y., Takanohashi, T., Sato, S., Kondo, T., Saito, I., “Dissolution and Dilution of Asphaltenes in Organic Solvents”, **Energy Fuels**, 17,1, 101–106, 2003.

Apêndice A

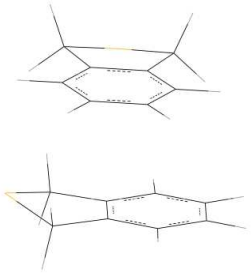
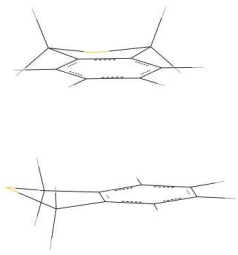
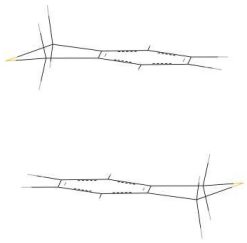
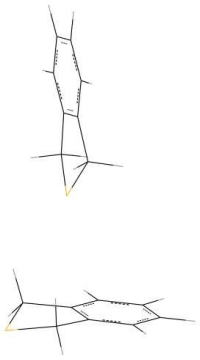
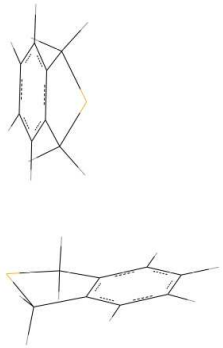
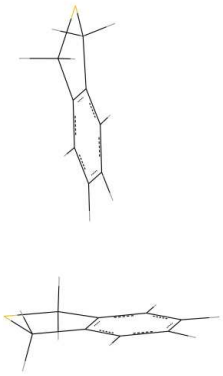
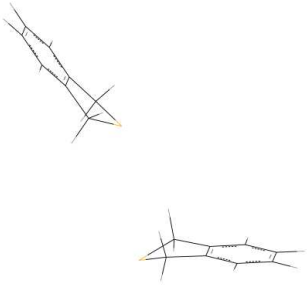
1. Possíveis orientações para os dímeros de benzotiofeno com suas respectivas distâncias (d) entre os monômeros em Å e energia de associação em kcal/mol.

Benzotiofeno

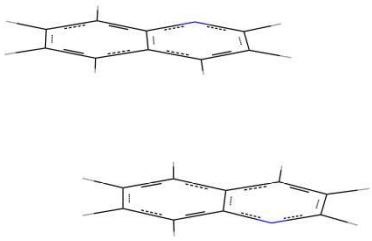
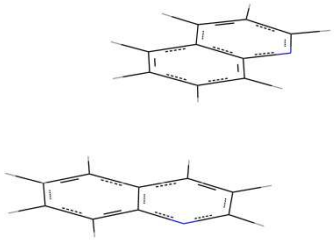
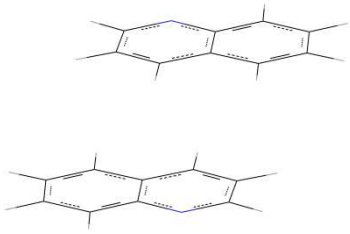
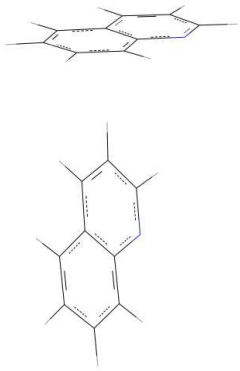
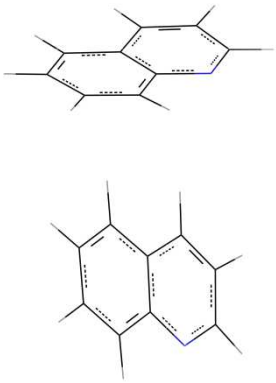
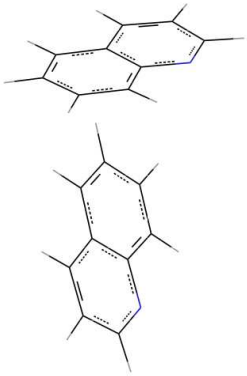
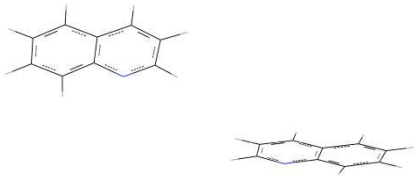
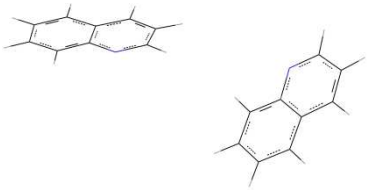
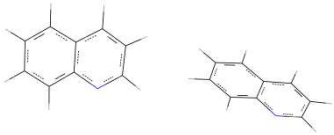
FF1	FF2	FF3
		
d_{SH} = 3,6 Å d_{CC}= 3,4 Å	d_{SH} = 3,4 Å d_{CC} =3,6	d_{SH} = 3,7 Å d_{CC} =3,6
ΔE= - 6,53 Kcal/mol	ΔE= - 5,93 Kcal/mol	ΔE= - 8,30 Kcal/mol
FC1	**FC2**	**FC3**
		
d_{SH} =3,8 Å d_{CH}=3,0 Å dCC =4,2 Å	d_{SH} =3,0 Å d_{HH}=2,8 Å d_{CH}=3,2 Å	d_{SH} =4,6 Å d_{CH}=4,2 Å
ΔE= - 4,19 Kcal/mol	ΔE= - 4,02 Kcal/mol	ΔE= - 4,74 Kcal/mol
CC1	**CC2**	**CC3**
		
d_{SH} =5,1 Å d_{CC} =5,3 Å	d_{SH} =6,4 Å d_{CC} =6,6 Å	d_{SH} =4,5 Å d_{HH}=3,0 Å
ΔE= - 2,98 Kcal/mol	ΔE= - 4,04 Kcal/mol	ΔE= - 4,20 Kcal/mol

2. Possíveis orientações para os dímeros de di-hidroxibenzotiofeno com suas respectivas distâncias (d) entre os monômeros em Å e energia de associação em kcal/mol.

1,3 DHBT

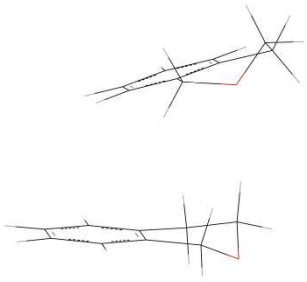
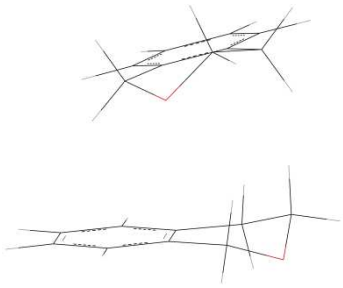
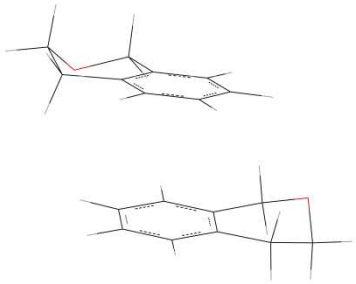
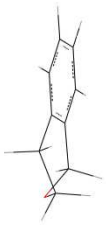
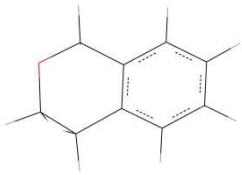
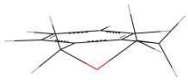
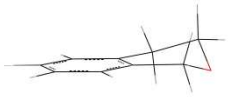
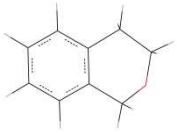
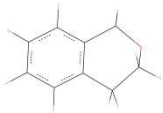
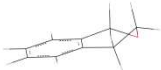
FF1	FF2	FF3
		
Migrou para orientação FF2	d_{SH} = 3,1 Å d_{CC} = 3,6 Å ΔE= - 7,17 Kcal/mol	d_{SH} = 3,5 Å d_{CC} =3,7 Å ΔE= - 6,34 Kcal/mol
FC1	**FC2**	**FC3**
		
d_{SH} = 3,2 d_{CC} =4,8 Å ΔE= - 4,46 Kcal/mol	d_{SH} = 3,3 d_{CC} Å =3,6 Å ΔE= - 7,48 Kcal/mol	d_{SH} = 4,5 Å CH=3,3 Å ΔE= - 6,00 Kcal/mol
CC1	**CC2**	**CC3**
		
d_{SH} = 4,1 Å ΔE= - 4,29 Kcal/mol	d_{SH} = 3,5 Å ΔE= -7,50 Kcal/mol	d_{SH} = 3,7 Å ΔE= - 6,86 Kcal/mol

3. Possíveis orientações para os dímeros da quinolina com suas respectivas distâncias (d) entre os monômeros em Å e energia de associação em kcal/mol.

Quinolina		
Quinolina FF1	Quinolina FF2	Quinolina FF3
		
d_{CH} =3,5 Å d_{NH}=3,4 Å ΔE= -7,11 Kcal/mol	d_{CH} =3,6 Å d_{NH} = 3,4 Å ΔE= -7,73 Kcal/mol	d_{CH} =3,5 Å d_{NH} =3,5 Å ΔE= -8,04 Kcal/mol
FC1	FC2	FC3
		
d_{CH} =2,8 Å dNH =4,0 Å ΔE= -5,24 Kcal/mol	d_{CH}=3,1 Å d_{NH} =3,1 Å ΔE= -8,57 Kcal/mol	d_{CH}=2,8 Å d_{NH} =3,1 Å ΔE= -5,11 Kcal/mol
CC1	CC2	CC3
		
d_{NH} =5,3 Å d_{CH}=4,7 Å ΔE= -9,43 Kcal/mol	d_{NH} =4,6 Å d_{CH}=4,4 Å ΔE= -7,28 Kcal/mol	d_{CH}=4,3 Å d_{HH}=3,7 Å ΔE= -12,25 Kcal/mol

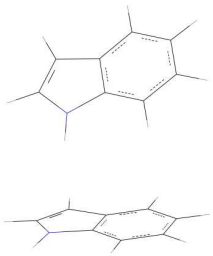
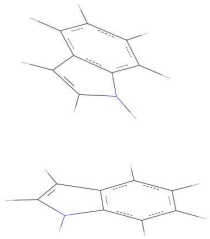
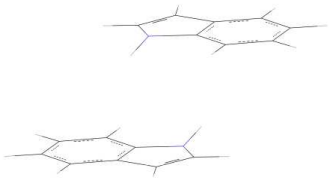
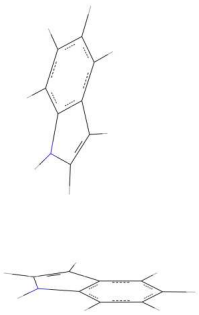
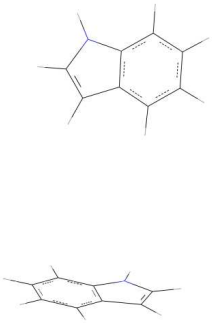
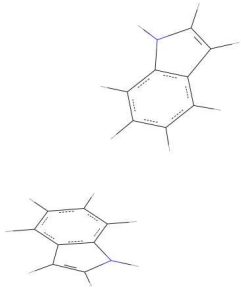
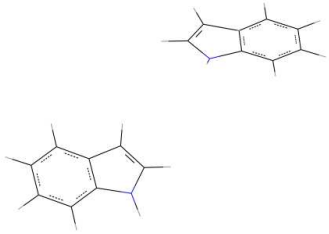
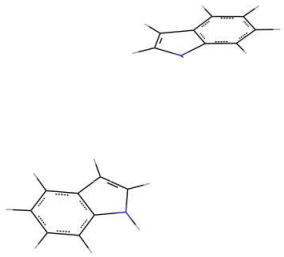
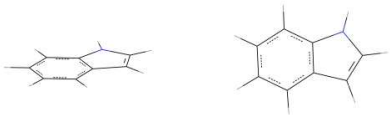
4. Possíveis orientações para os dímeros da quinolina com suas respectivas distâncias (d) entre os monômeros em Å e energia de associação em kcal/mol

Isocromano

FF1	FF2	FF3
		
d_{CC}=3,7Å d_{CH}=3,1 Å d_{OH}=2,6 Å	d_{CC}=3,7 Å d_{CH}=2,9Å d_{OH}=2,7 Å	d_{CC} =3,3 Å d_{CH} =3,4 Å d_{OH}=3,6Å
ΔE= -7,83 Kcal/mol	ΔE= -6,33 Kcal/mol	ΔE= -6,43 Kcal/mol
FC1	FC2	FC3
		
		
d_{CC} =5,4 Å d_{OH} =5,2 Å	d_{CC} =6,5 Å d_{HH}=4,4 Å	d_{CC} =4,6 Å d_{CH} =3,5 Å
ΔE= -3,31 Kcal/mol	ΔE= -5,35 Kcal/mol	ΔE= -7,09 Kcal/mol
CC1	CC2	CC3
		 
d_{CC} =5,3 Å d_{OH} =4,1 Å	d_{CC} =6,3 Å d_{OH} =6,1 Å	d_{CC} =4,8 Å d_{OH} =3,9 Å
ΔE= -4,17 Kcal/mol	ΔE= -4,71 Kcal/mol	ΔE= -5,41 Kcal/mol

5. Possíveis orientações para os dímeros do indole com suas respectivas distâncias (d) entre os monômeros em Å e energia de associação em kcal/mol

Indole

FF1	FF2	FF3
		
d_{NH}=3,1Å d_{CC}=3,5 Å	d_{NH}=3,5 Å d_{CC}=3,5 Å	d_{NH}=3,6 Å d_{CC}=3,4 Å
ΔE= -10,77 Kcal/mol	ΔE= -9,60 Kcal/mol	ΔE= -7,71 Kcal/mol
FC1	**FC2**	**FC3**
		
d_{NH}=3,8 Å d_{CH}=3,7 Å	d_{NH}=6,1 Å CH=5,9 Å	d_{NH}=4,8 Å d_{CH}=4,7 Å
ΔE= -2,59 Kcal/mol	ΔE= **-8,83** Kcal/mol	ΔE= -7,19 Kcal/mol
CC1	**CC2**	**CC3**
		
d_{NH}=7,8 Å d_{CC}=7,5 Å	d_{NH}=7,5 Å d_{CC}=7,5 Å	d_{CC}=5,7 Å d_{HH}=4,2 Å
ΔE= -5,39 Kcal/mol	ΔE= -7,42 Kcal/mol	ΔE= -8,67 Kcal/mol

ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO ENTRE CONSTITUINTES DE PETRÓLEO NÃO-CONVENCIONAL E DE ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C DE MODELOS DE ASFALTENOS.

Resumo da Tese de *DSc*. Apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Brasil.

Jackeline da Silva Coelho Oliveira

Orientadores: Prof. Peter Rudolf Seidl, PhD e Stanislav Raykov Stoyanov , PhD.

Petróleos não-convencionais são os óleos pesados, extrapesados e ultrapesados explorado e produzido fora das condições tecnológicas usuais, a custos mais elevados e em áreas remotas de dificil acesso. Foi utilizado nesta tese o método da teoria do funcional da densidade (ωB97X-D/6-31G (d, p)) para estudar as contribuições dos efeitos estéricos e interações de dispersão em uma série de dímeros de hidrocarbonetos contendo: anéis aromáticos fundidos, naftênicos e heteroátomos. O comportamento de agregação destas moléculas foi analisado em termos de geometria otimizada, cargas atômicas, interação entálpica (ΔH), e energia livre de Gibbs (ΔG^{298}). Esta análise permitiu avaliar a contribuição de cada tipo de força envolvida no processo de agregação. Foi possível observar a grande importância da interação *π-stacking* no processo de associação entre os compostos e em segundo lugar as interações não covalentes. Os átomos de hidrogênio dos anéis naftênicos têm um papel chave na orientação dos monômeros em agregados de dímero. A interação entre os átomos de hidrogênio dos anéis naftênicos pertencentes aos monômeros adjacentes provocam a repulsão estérica entre eles, enquanto que a interação de átomos de hidrogênio naftênicos com as nuvens π dos anéis aromáticos em moléculas adjacentes provocam atração. Os átomos de hidrogênio naftênicos causam desvio na configuração do monômero levando para uma configuração final do dímero para paralelo deslocado (PD). Estes resultados refletem a importância dos anéis naftênicos e suas interações estéricas na determinação da relação entre as estruturas dos constituintes de petróleos não

convencionais e a sua tendência para se agregar e causar incrustações. Experimentalmente tem-se empregado uma variedade de técnicas espectroscópicas para caracterizar asfaltenos, mas suas estruturas permanecem em grande parte ilusória devido à sua complexidade. A espectroscopia de Carbono-13 de ressonância magnética nuclear (^{13}C RMN) contribuiu extensivamente para caracterização do asfalteno. No entanto, a atribuição adequada de espectros de ^{13}C RMN é muito difícil devido ao grande número de moléculas de asfaltenos envolvidas. Os espectros de ^{13}C RMN de asfaltenos naturais apresentam um grande número de picos em regiões de deslocamentos pouco usuais, que podem ser difíceis de atribuir e interpretar. Foi empregado o funcional densidade ωB97X-D com 6-31G (d, p) para racionalizar tendências comuns nos deslocamentos químicos de RMN de compostos modelo de asfaltenos. Os deslocamentos químicos calculados ^{13}C RMN foram calculados para a série de calibração com 14 compostos de referência e se correlacionam linearmente com os respectivos valores experimentais. Verificou-se que a presença de heteroátomos bem como ambientes com um elevado índice de condensação aromática podem afetar significativamente os deslocamentos químicos. A influência de heteroátomos no deslocamento químico de misturas de asfaltenos, um fato que tem sido raramente encontrado na literatura, é avaliada em detalhe aqui. Os resultados têm por objetivo auxiliar a interpretar os espectros de ^{13}C-RMN e permitir uma caracterização mais completa de moléculas asfaltênicas.

A COMPUTATIONAL STUDY OF THE INTERACTIONS AMONG UNCONVENTIONAL PETROLEUM CONSTITUENTS AND ^{13}C NMR CHEMICAL SHIFTS OF MODEL ASPHALTENE COMPOUNDS

Abstract of the *DSc*. Thesis presented to the Graduate Program Chemical Technology and Biochemical Processes of the Federal University of Rio de Janeiro – Brazil.

By: Jackeline da Silva Coelho Oliveira

Advisor: Prof. Peter Rudolf Seidl, PhD and Stanislav Raykov Stoyanov, PhD.

Unconventional oils are the heavy, extra-heavy and ultra-heavy oil explored and produced outside the usual technological conditions, with higher costs and in remote areas difficult to access. Density functional theory calculations are performed using the ωB97X-D/6-31G(d,p) method to study the contributions of dispersion interactions and steric and heteroatom effects in a series of dimers of model compounds containing fused aromatic, cyclic aliphatic and heteroatomic moieties. The aggregation behavior of these molecules is analyzed in terms of the optimized geometry, atomic charges, interaction enthalpy (ΔH), non-covalent interaction index and Gibbs free energy (ΔG^{298}). This analysis allows to evaluate the contributions of non-covalent interactions, such as electrostatic and π- π stacking as well as those of hydrogen atoms with π-electronic clouds of aromatics, involved in the aggregation process. The hydrogen atoms of cyclic aliphatic moieties have a key role in the orientation of the monomers in dimer aggregates. The interaction among cyclic aliphatic hydrogen atoms belonging to adjacent molecules causes steric repulsion, whereas the interaction of these hydrogen atoms with the π -electronic clouds of aromatic rings in adjacent molecules causes attraction. The cyclic aliphatic hydrogen atoms cause deviation of the molecules from the initial parallel displaced configuration in dimers. These results reflect the importance of cyclic aliphatic rings and their steric interactions in determining the relationship between structures of unconventional petroleum constituents and the tendency to aggregate and cause fouling.

Abstract

A variety of spectroscopic techniques has been employed to characterize asphaltenes, but their structures remain largely elusive because of the complexity, variety of samples and assignment limitations. Carbon-13 nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR) spectroscopy has contributed extensively to asphaltene characterization. However, proper assignment of ^{13}C NMR spectra is very challenging because spectra of natural asphaltenes feature a large number of peaks in unusual environments, which may be difficult to assign and interpret. We employ the dispersion-corrected ωB97X-D density functional with 6-31G(d,p) basis set to rationalize common trends in the ^{13}C NMR chemical shifts of asphaltene model compounds. The calculated ^{13}C NMR chemical shifts for a calibration series of 14 aromatic and heterocyclic reference compounds containing C atoms of types similar to those in the asphaltene model compounds are found to correlate linearly with the respective experimental values. It is found that the presence of heteroatoms as well as environments with a high aromatic condensation index can significantly affect the chemical shifts. The effect of heteroatoms on the chemical shift, a situation that has scarcely been addressed in the literature, is evaluated here in detail. The results are intended to help interpret ^{13}C NMR spectra and allow for a more complete characterization of asphaltene molecules.