

Estudo da Nanoagregação de Asfaltenos e do Efeito de Aditivos por Dinâmica Molecular

Patricia Borges Vilela

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientadores: Doutor Eduardo Jorge Morilla Filipe

Doutor Pedro Jorge Rodrigues Morgado

Júri

Presidente: Doutor Carlos Manuel Faria de Barros Henriques

Orientador: Doutor Eduardo Jorge Morilla Filipe

Vogal: Doutor João Manuel Costa Araújo Pereira Coutinho

Novembro 2016

Agradecimentos

A realização desta tese de mestrado contou com a colaboração de pessoas essenciais para o seu desenvolvimento e aos quais estarei eternamente grata.

Em primeiro lugar, quero agradecer aos meus orientadores. Ao Professor Eduardo Filipe pela oportunidade e pela confiança de realizar um trabalho completamente novo para mim. É um Professor pelo qual tenho grande admiração. Ao Pedro Morgado tenho muito a agradecer por todo o apoio, dedicação, paciência e profissionalismo fornecidos desde a primeira simulação até ao fim desta etapa que me permitiu adquirir conhecimentos que, com certeza, serão úteis para o meu futuro profissional.

Por último, mas não menos importante, quero agradecer à minha família, ao meu namorado e amigos que desde o primeiro dia nesta instituição me deram apoio incondicional fazendo com que tudo se tornasse mais fácil.

Resumo

O estudo da nanoagregação de asfalto com o uso de aditivos tornou-se uma importante nova área de pesquisa, pois pode ser útil para obter uma visão sobre o mecanismo de precipitação e dispersão de asfaltos. Além disso, estes aditivos podem encontrar aplicação em processos tais como desasfaltação, em que o material asfáltico é removido a partir de resíduos de petróleo como parte de alguns derivados de petróleo, tais como cera ou óleos lubrificantes. Uma outra potencial aplicação destes compostos pode ser a melhoria do óleo pesado, em que uma redução parcial da fração asfáltica iria melhorar o preço de mercado do óleo bruto.

Neste trabalho, a nanoagregação de dispersões de asfalto e o efeito de aditivos foi estudada por simulações de Dinâmica Molecular. Os sistemas em estudo foram escolhidos de forma a reproduzir, tanto quanto possível, sistemas reais experimentalmente estudados na UFRJ no Brasil. Em particular, foram investigados o efeito de cardanol (uma fração de líquido extraído a partir da casca de castanha de caju obtido a partir da planta *Anacardium occidentale*) e de policardanol. Tanto as simulações como os sistemas estudados na UFRJ foram realizados na presença de tolueno e heptano. O tempo de vida de dímeros de asfalto foi analisado neste trabalho e comparado entre os vários sistemas.

Palavras-chave – Asfaltos, Aditivos, Cardanol, Nanoagregação, Dinâmica Molecular

Abstract

The study of asphaltene nanoaggregation using additives has become an important new area of research because it may be useful to obtain insight on the mechanism of asphaltene precipitation and redispersion. Furthermore, these additives may find application in processes such as deasphaltation, in which asphaltic material is removed from petroleum residues as part of some petroleum derivatives, such as wax or lubricating oils. Another potential application of these compounds may be heavy-oil upgrade, in which a partial reduction of the asphaltic fraction would improve the crude oil market price.

In this work, the nanoaggregation of asphaltene dispersions and the effect of additives was studied by Molecular Dynamics simulations. The systems under study were chosen to mimic as closely as possible real systems experimentally studied at the UFRJ in Brasil. In particular, the effect of cardanol (a liquid fraction extracted from the shell of a cashewnut obtained from *Anacardium occidentale*) and polycardanol, were investigated. Both the simulations and the systems studied in UFRJ, were performed in the presence of toluene and heptane. The life-time of dimers of asphaltenes were analysed in this work and compared between the systems.

Keywords – Asphaltenes, Additives, Cardanol, Nanoaggregation, Molecular Dynamics

Índice

Resumo	iii
Abstract.....	v
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
1. Introdução	1
1.1. Constituição do Petróleo	1
1.2. Simulação Molecular [2]	2
1.2.1. Dinâmica Molecular	3
1.3. Estado da Arte	4
2. Modelos Moleculares e Detalhes da Simulação [16]	9
2.1. Modelos Moleculares.....	9
2.2. Detalhes da Simulação.....	12
3. Resultados e Discussão.....	13
3.1. Definição dos Sistemas	13
3.2. Comportamento dos Aditivos na Mistura de Solventes	14
3.3. Comportamento dos Asfaltenos nos Solventes	18
3.4. Comportamento dos Aditivos na Presença de Asfalto	23
3.5. Efeito dos Aditivos na Nanoagregação	25
3.6. Efeito do Dióxido de Carbono nos Asfaltenos	27
4. Conclusões e Projetos Futuros	29
Referências	31
Anexos.....	35
Anexo A: Parâmetros e funções do OPLS-AA e Modelos Moleculares	35
Anexo B: Cálculo dos Coeficientes de Difusão [33]	50
Anexo C: Funções de Distribuição Radial	51

Índice de Figuras

Figura 1 - Método SARA. Adaptado de [1].	2
Figura 2 - Precipitação de asfaltenos por várias amostras de policardanol na ausência de heptano. [7]	5
Figura 3 - Diagrama de precipitação de asfaleno em misturas tolueno/heptano em solução com ou sem policardanol. Concentração inicial de asfaleno separado de resíduo asfáltico = 100 mg/L. (+) sem aditivos, (●) 1% massa cardanol, (x) 1% massa policardanol PCN1(MM=2300 Da). [7]	6
Figura 4 - Snapshots da interação octilfenóis com a periferia dos asfaltenos e exposição dos centros aromáticos dos mesmos. [10]	7
Figura 5 - Modelo molecular do heptano.	9
Figura 6 - Modelo molecular do tolueno.	9
Figura 7 - Modelo molecular do asfaleno.	10
Figura 8 - Modelo molecular do cardanol.	10
Figura 9 - Modelo molecular do policardanol (poliadição).	11
Figura 10 - Modelo molecular policardanol (policondensação).	11
Figura 11 - Modelo molecular do dióxido de carbono.	11
Figura 12 - Número de hidrogénios do cardanol que rodeiam os átomos de oxigénio do cardanol em função da concentração.	14
Figura 13 - Percentagem de configurações correspondentes a cada tamanho de agregado.	15
Figura 14 - Função de distribuição radial entre os carbonos C4C dos cardanois.	16
Figura 15 - Função de distribuição radial entre o oxigénio e o hidrogénio dos cardanois.	16
Figura 16 - Snapshot da interação entre OHC e HOC do sistema com 5% (m/m) de cardanol.	17
Figura 17 - Funções de distribuição radial C5A-CTH e C5A-CTT.	18
Figura 18 - Integral das funções de distribuição radial entre C5A-CTH e C5A-CTT.	18
Figura 19 - Função de distribuição radial CTA-CTH e CTA-CTT.	19
Figura 20 - Integral das funções de distribuição radial entre CTA-CTT e CTA-CTH.	19
Figura 21 - Distância entre pares de moléculas em função do tempo de simulação.	20
Figura 22 - Snapshot de duas moléculas de asfaleno com (A) $d=4,35\text{Å}$ e (B) $d=7\text{Å}$.	20
Figura 23 - Tempo de vida dos dímeros de asfaleno em sistemas com 10 moléculas de asfaleno em tolueno e heptano, respetivamente.	21
Figura 24 - Percentagem de configurações correspondentes a cada tamanho de agregado.	21
Figura 25 - Funções de distribuição radial C5A-C5A para sistemas com tolueno e heptano, respetivamente.	22
Figura 26 - Funções de distribuição radial CDA-CDA em sistemas com tolueno e heptano, respetivamente.	22
Figura 27 - Tempo de vida dos dímeros de asfaleno em sistemas com 10 moléculas de asfaleno em tolueno e heptano, respetivamente.	23
Figura 28 - Tempo de vida dos dímeros de asfaleno em sistemas com 5 moléculas de asfaleno em tolueno e heptano na presença ou ausência de aditivos.	25
Figura 29 - Sistema com 5 moléculas de asfaleno com policardanol (A) e cardanol (B) numa mistura heptano e tolueno.	26
Figura 30 - Percentagem de configurações correspondentes a cada tamanho de agregado.	26
Figura 31 - Tempo de vida dos dímeros de asfaleno em sistemas com 5 moléculas de asfaleno em tolueno/heptano e em tolueno/dióxido de carbono, respetivamente.	27
Figura 32 - Modelo molecular do Tolueno.	36
Figura 33 - Modelo molecular do Heptano.	37
Figura 34 - Modelo Molecular do Asfaleno.	39
Figura 35 - Modelo Molecular do Cardanol.	41
Figura 36 - Modelo Molecular do Policardanol de Poliadição.	44
Figura 37 - Modelo molecular do policardanol por condensação.	47
Figura 38 - Função de distribuição radial OHP-HOP do sistema 3P200T100H.	51
Figura 39 - Função de distribuição radial OHP-HOP do sistema 1PC200T100H.	51

Figura 40 - Função de distribuição radial NAA-HOC para o sistema 1A10C300T.	52
Figura 41 - Função de distribuição radial OHC-HOC para o sistema 1A10C300T.....	52
Figura 42 - Função de distribuição radial NAA-HOC para o sistema 1A3P200T100H.....	52
Figura 43 - Função de distribuição radial OHP-HOP para o sistema 1A3P200T100H.	53
Figura 44 - Função de distribuição radial OHP-HOP para o sistema 1A1PC200T100H.....	53
Figura 45 - Função de distribuição radial NAA-HOP para o sistema 1A1PC200T100H.	53
Figura 46 - Função de distribuição radial CDA-CDA para o sistema 5A200T100H.	54
Figura 47 - Função de distribuição radial OHP-HOP do sistema 5A10C200T100H.	54
Figura 48 - Função de distribuição radial NAA-HOP do sistema 5A10C200T100H.	54
Figura 49 - Função de distribuição radial CDA-CDA do sistema 5A10C200T100H.	55
Figura 50 - Função de distribuição radial OHP-HOP do sistema 5A3P200T100H.....	55
Figura 51 - Função de distribuição radial NAA-HOP do sistema 5A3P200T100H.	55
Figura 52 - Função de distribuição radial CDA-CDA do sistema 5A3P200T100H.	56
Figura 53 - Função de distribuição radial NAA-HOC para o sistema 5A10C300T.	56
Figura 54 - Função de distribuição radial OHC-HOC para o sistema 5A10C300T.....	56
Figura 55 - Função de distribuição radial CDA-CDA para o sistema 5A10C300T.	57

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Densidades e coeficientes de difusão dos modelos e experimentais para os solventes.	9
Tabela 2 - Características do modelo de asfalto usado em DM e experimentais.	10
Tabela 3- Densidade experimental e densidade do modelo de dióxido de carbono.	11
Tabela 4 - Definição dos sistemas simulados.	13
Tabela 5 – Pontes de hidrogênio dos policardanois.	17
Tabela 6 - Pontes de Hidrogênio OHC-HOC e OHC-NAA.	24
Tabela 7 - Pontes de hidrogênio OHP-OHP e NAA-HOP.	24
Tabela 8 - Integral e incertezas associadas para distâncias de 8,5Å.	27
Tabela 9 - Parâmetros de interação entre átomos não-ligados do tolueno. [17], [18] (Equação 4)	36
Tabela 10 - Parâmetros das ligações do tolueno. [31] (Equação 5)	36
Tabela 11 - Parâmetros de flexão do ângulo de ligação do tolueno. [31] (Equação 6)	37
Tabela 12 - Parâmetros de torção de diedros do tolueno. [31] (Equação 7)	37
Tabela 13 – Parâmetros de interação entre os átomos não-ligados do heptano. [17] (Equação 4)	37
Tabela 14 - Parâmetros das ligações do heptano. [17] (Equação 5)	38
Tabela 15 - Parâmetros de flexão do ângulo de ligação do heptano. [17] (Equação 6)	38
Tabela 16 - Parâmetros de torção de diedros do heptano. [17] (Equação 7)	38
Tabela 17 - Parâmetros de interação entre os átomos não-ligados do asfalto. [17], [24] (Equação 4)	39
Tabela 18 - Parâmetros das ligações do asfalto. [17] (Equação 5)	40
Tabela 19 - Parâmetros de flexão dos ângulos de ligação do asfalto. [17], [32], [31] (Equação 6) .	40
Tabela 20 - Parâmetros de torção dos diedros do asfalto. [17], [32], [31] (Equação 7)	40
Tabela 21 - Parâmetros de interação entre os átomos não- ligados do cardanol. [17], [24] (Equação 4)	41
Tabela 22 - Parâmetros das ligações do cardanol. [17] (Equação 5)	42
Tabela 23 - Parâmetros de flexão dos ângulos de ligação do cardanol. [17], [31], [32] (Equação 6) ..	42
Tabela 24 - Parâmetros de torção dos diedros do cardanol. [17], [31], [32] (Equação 7)	43
Tabela 25 - Parâmetros de interação entre os átomos não-ligados do policardanol. [17] [24] (Equação 4)	44
Tabela 26 - Parâmetros das ligações do policardanol. [17] (Equação 5)	45
Tabela 27 - Parâmetros de flexão dos ângulos do policardanol. [17] [32] [31] (Equação 6)	45
Tabela 28 - Parâmetros de torção dos diedros do policardanol. [17] [32] [31] (Equação 7)	46
Tabela 29 - Parâmetros de interação entre átomos não-ligados do policardanol. [17] [24] (Equação 4)	47
Tabela 30 - Parâmetros das ligações do Policardanol. [17] (Equação 5)	48
Tabela 31 - Parâmetros de flexão dos ângulos do policardanol. [17] [31] [32] (Equação 6)	48
Tabela 32 - Parâmetros de torção dos diedros do policardanol. [17] [31] [32] (Equação 7)	49

1. Introdução

O petróleo é uma das principais fontes de energias da atualidade com um valor económico elevado tornando-se necessário implementar medidas e técnicas que melhorem a sua manutenção e extração permitindo um melhor aproveitamento e rendimento do mesmo.

Um dos problemas que se coloca na indústria do petróleo é a presença de compostos que têm tendência para formar aglomerados e obstruir as tubagens. Esses compostos são, entre outros, os asfaltenos e um estudo que permita controlar a sua precipitação e solubilização é de extrema importância uma vez que se trata de uma indústria de milhões de dólares. O controlo do comportamento dos asfaltenos com o uso de aditivos pode também ter uma importante aplicação em processos nos quais as frações asfálticas são removidas.

1.1. Constituição do Petróleo

O petróleo pode ser definido, quanto à sua composição química, por uma mistura complexa de compostos orgânicos. Os principais compostos presentes no petróleo bruto são os hidrocarbonetos (parafinas, naftenos e aromáticos) existindo também os não-hidrocarbonetos. Os últimos contêm outros elementos para além do carbono e do hidrogénio, como por exemplo, azoto, oxigénio, enxofre e alguns metais.

O principal processo de separação das diferentes frações do petróleo é a destilação, no qual são obtidos produtos com volatilidades e pontos de ebulição diferentes. No entanto, existem compostos que possuem uma volatilidade demasiado baixa tornando-se compostos não destiláveis, nos quais estão incluídos os asfaltenos e as resinas. Estes compostos podem ser separados através de um método alternativo, onde se recorre ao uso de solventes. O método SARA consiste na separação dos compostos em quatro frações: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. (Figura 1)

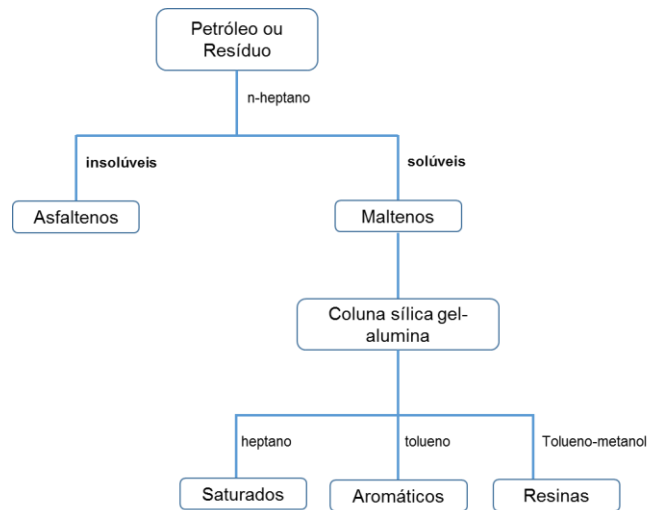


Figura 1- Método SARA. Adaptado de [1].

As resinas e os asfaltenos são as frações mais complexas do petróleo. Estes são compostos estruturalmente semelhantes em que cada molécula é constituída por anéis aromáticos com cadeias alifáticas e também por heteroátomos (O, N, S), tendo, por isso, um elevado ponto de ebulição. As resinas distinguem-se dos asfaltenos pelo facto de serem solúveis em hidrocarbonetos alifáticos, como o heptano contrariamente aos asfaltenos que são solúveis apenas em hidrocarbonetos aromáticos, como o tolueno. Pensa-se que as resinas possam estabilizar os asfaltenos mantendo-os em solução.

Os asfaltenos são os componentes mais polares e não voláteis presentes no petróleo e de elevado peso molecular. Devido ao seu carácter polar e aromático, as moléculas de asfalto têm uma elevada tendência para formar aglomerados que podem precipitar durante o transporte levando à obstrução das tubagens. Sendo assim, surgiu a necessidade de estudar métodos que permitissem a estabilização desta fração como forma de minimização do problema.

Uma das estratégias para tentar manter os asfaltenos em solução é utilizar aditivos sintéticos ou de outras origens com uma constituição química semelhante às resinas e que possam, eventualmente, promover a sua estabilização.

1.2. Simulação Molecular [2]

Para uma melhor compreensão dos fenómenos de estabilização ou de precipitação dos asfaltenos pode-se recorrer a técnicas de modelação ou simulação molecular que permite descrever sistemas ao nível molecular. Através deste método podemos verificar propriedades físicas macroscópicas que podem ser distinguidas em:

- (1) Propriedades estatísticas de equilíbrio, como a energia potencial de um sistema, a densidade e a função de distribuição radial;

- (2) Propriedades dinâmicas ou de não equilíbrio, como a viscosidade de um líquido ou o processo de difusão.

A escolha da técnica a utilizar depende da adequação do método aos sistemas em estudo e das questões concretas que se pretende elucidar. Podem ser utilizados dois métodos: Monte Carlo e Dinâmica Molecular.

1.2.1. Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular é um método de simulação computacional que permite seguir a trajetória de um conjunto de átomos e/ou moléculas-modelo ao longo de determinado tempo e, usando modelos realistas, possibilita a compreensão e explicação dos fenómenos macroscópicos de um dado sistema a partir do seu comportamento ao nível molecular.

Neste método as partículas são colocadas dentro de uma caixa de simulação onde cada uma possui uma coordenada. Tendo em conta que os sistemas são normalmente pequenos (menos do que um milhão de átomos), devido a restrições computacionais, uma proporção grande do aglomerado de partículas iria ter ligações indesejadas com o meio envolvente (vácuo) se a simulação fosse conduzida com fronteiras de fase real. Para contornar esse problema, a caixa de simulação é rodeada por réplicas de si mesma.

O movimento das partículas é governado pela equação de movimento de Newton (Equação 1) para um sistema de N átomos que possuem interação:

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i, i = 1 \dots N \quad (1)$$

Onde m_i é a massa da partícula, $\frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2}$ é a aceleração e F_i a força resultante.

As interações das partículas dividem-se em:

- Interações de átomos não-ligados: todas as interações de pares entre uma partícula e as restantes partículas do sistema;
- Interações intramoleculares: energia dos ângulos, energia dos diedros e energia de ligações.

A energia de interação entre átomos não-ligados é descrita por potenciais compostos pelos termos de van der Waals e eletrostático, representados pelos potenciais de Lennard-Jones e de Coulomb, respetivamente. Para ambos, é utilizado um *cut-off* que permite estabelecer uma distância a partir da qual as interações entre os átomos são ignoradas. Para distâncias acima do *cut-off* são aplicados métodos como a soma de Ewald.

Relativamente aos componentes intramoleculares, a energia das ligações e dos ângulos são normalmente tratadas como osciladores harmónicos em relação aos valores de equilíbrio. A energia

dos diedros está associada à torção dos ângulos diedros de moléculas flexíveis e é representada por uma série de Fourier.

As simulações em dinâmica molecular podem ser realizadas em abordagens diferentes usando ensembles como, NVE, NPT ou NVT. Num sistema realizado em NVE, a pressão e a temperatura não são reguladas e não ocorrem trocas de energia. Os sistemas NVT e NPT são semelhantes, no entanto em NPT para além de ser utilizado um termostato que permite regular a temperatura, é também utilizado um baróstato para controlo da pressão. O controlo da temperatura do sistema é realizado através de pequenos ajustes das velocidades das partículas mantendo a energia total constante e o controlo da pressão é feito através de pequenas variações do tamanho da caixa de modo a que se mantenha a pressão desejada.

O sistema é seguido por algum tempo e as coordenadas são escritas para um ficheiro *output* com intervalos regulares. As coordenadas em função do tempo representam a trajetória do sistema. Depois de algumas alterações iniciais, o sistema atinge um estado de equilíbrio. A partir do ficheiro de *output*, pela média de uma trajetória equilibrada, as propriedades macroscópicas podem ser calculadas.

1.3. Estado da Arte

Uma possibilidade de prevenir a nanoagregação dos asfaltenos foi estudada através do uso de dispersantes anfífilos, em particular, os derivados de alquilbenzenos que têm uma composição química semelhante às resinas naturais do petróleo, sendo estes os mais importantes para este trabalho. Estes compostos possuem, normalmente, um grupo polar que se liga à superfície da molécula de asfalteno, e são também compostos por uma cadeia alifática que impede a aproximação de outra molécula de asfalteno. Esta característica permite que o dispersante seja solúvel em solventes alifáticos.

Chang e Fogler usaram derivados de alquilbenzenos anfífilos e concluíram que a estabilização dos asfaltenos era controlada principalmente pela polaridade do grupo presente na molécula anfífilica bem como pelo comprimento da cadeia alifática. Estes autores verificaram que uma maior acidez do grupo polar poderá promover às moléculas anfífilicas uma maior habilidade de estabilizar os asfaltenos, aumentando possivelmente a interação ácido-base. Por outro lado, observaram também que quanto maior for a cadeia alifática, mais estáveis estariam os asfaltenos. [3]

De modo a compreender se seria possível evitar a deposição dos asfaltenos nas tubagens, mantendo-os estáveis, o grupo do Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com o qual o grupo de investigação do Cento de Química Estrutural mantém contacto, estudou experimentalmente o comportamento dos mesmos na presença de um aditivo. O aditivo em estudo foi o cardanol, um dos constituintes do líquido da casca da castanha de caju (LCC) obtido da *Anarcadium occidentale* ou *Anarcadium anum* que são árvores nativas do norte do Brasil. Este possui a vantagem de ser um composto fenólico obtido naturalmente e de grande produção no Brasil. No entanto, apenas uma fração tem aplicação industrial sendo necessário desenvolver novas aplicações.

O cardanol é um fluido viscoso e escuro constituído por uma mistura de compostos com vários isómeros. Estes isómeros são principalmente compostos fenólicos com uma cadeia alifática constituída por 15 átomos de carbono que se encontra substituída na posição meta do anel aromático, mas podem ter várias insaturações ou insaturações em diferentes locais da cadeia alifática. [4] [5] Acredita-se que o cardanol tenha um comportamento semelhante às resinas naturais presentes no petróleo bruto em que, quando estas se juntam às partículas de asfalto, formariam uma camada estabilizante à volta dos mesmos, mantendo-os em solução. [6]

Como forma de comparação foi já estudado no mesmo laboratório o comportamento dos asfaltos na presença do policardanol. Este polímero pode ser obtido por policondensação ou por poliadição. As massas molares obtidas para o policardanol por condensação são consideravelmente maiores em comparação com as obtidas por adição [5]. A concentração de policardanol por adição de diferentes pesos moleculares provoca diferentes efeitos, em que parece desestabilizar os asfaltos até determinada concentração, induzindo a precipitação, mas também provocar a estabilização para concentrações elevadas na presença de tolueno como solvente, como se verifica na Figura 2. [7]

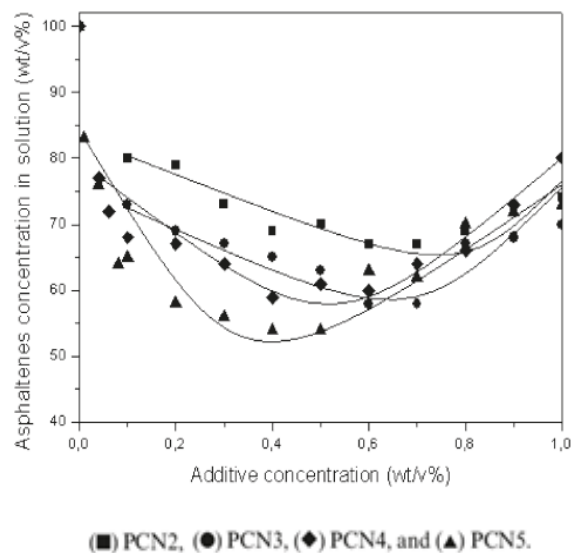


Figura 2 - Precipitação de asfaltos por várias amostras de policardanol na ausência de heptano. [7]

Através da Figura 3 podemos ver o efeito do policardanol e do monómero na precipitação dos asfaltos na mistura heptano/tolueno.

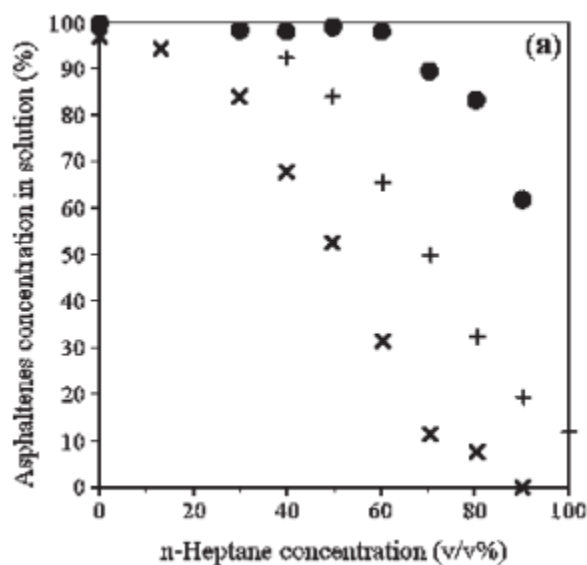


Figura 3 - Diagrama de precipitação de asfalto em misturas tolueno/heptano em solução com ou sem policardanol. Concentração inicial de asfalto separado de resíduo asfáltico = 100 mg/L. (+) sem aditivos, (●) 1% massa cardanol, (x) 1% massa policardanol PCN1(MM=2300 Da). [7]

Enquanto o cardanol aparenta ser um bom dispersante com o aumento da razão heptano/tolueno, o policardanol (1 % m/m) induz a precipitação para baixas concentrações de heptano e aumenta a quantidade de precipitado para todas as razões de solvente.

Com uma abordagem molecular, Cuiying Jia *et al* simularam a agregação de asfalto em tolueno. [8] Com os resultados verificaram que os agregados formados em tolueno parecem menores e menos estáveis comparativamente com os agregados formados em água onde os asfaltos não são solúveis. A interação entre o tolueno e os centros poliaromáticos do asfalto seria uma justificação para esse comportamento (interação π - π), tendo mais importância estas interações do que as interações entre as cadeias laterais.

Thomas F. Headen *et al* usaram a Dinâmica Molecular para compreender a nanoagregação de asfaltos em tolueno e heptano. [9] Estes concluíram que, no geral, as moléculas de asfalto formaram dímeros e trímeros em ambos os solventes. No entanto, uma vez formados, estes aparentam persistir mais tempo (alguns quase o tempo total de simulação de 20ns), isto é, teriam um maior tempo de vida em heptano comparativamente com o tolueno, em que apenas duravam alguns nanossegundos.

O grupo do Departamento de Química de Engenharia de Petróleo da Universidade de Wyoming estudou também a agregação dos asfaltos e o impacto dos alquilfenóis. [10] Este grupo usou Dinâmica Molecular para compreender o mecanismo de interação entre o modelo de asfalto e o octilfenol em misturas de heptano e tolueno. Através das simulações verificaram que as moléculas de octilfenol tendem a formar ligações de hidrogénio com os asfaltos. Estas ligações ocorrem na periferia dos asfaltos e, como resultado, nanoagregados e aglomerados ficariam impedidos de aumentar o seu tamanho devido à repulsão entre as cadeias alifáticas do octilfenol. Para além disso, as moléculas de octilfenol parecem saturar os centros de ligação dos hidrogénios dos asfaltos,

diminuindo a probabilidade de interações entre asfaltenos. A eficácia do octilfenol foi prejudicada devido à sua auto associação e pelo facto de estes interagirem com os asfaltenos pela periferia, deixando os centros aromáticos expostos (Figura 4).

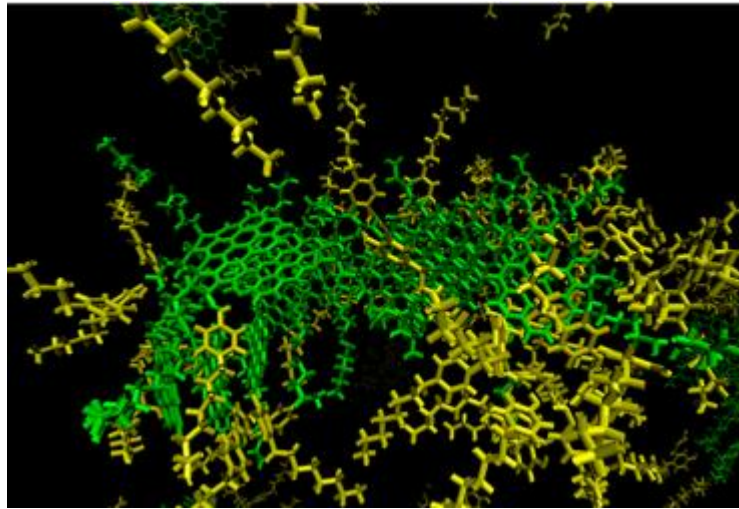


Figura 4 - *Snapshots* da interação octilfenóis com a periferia dos asfaltenos e exposição dos centros aromáticos dos mesmos. [10]

Roger e Lénon simularam alquilbenzenos anfifílicos a altas e baixas concentrações em superfícies de asfaltenos com o objetivo de estudar as interações entre os mesmos, a orientação dos aditivos na superfície dos asfaltenos bem como a estrutura das camadas de aditivo. [11] Concluíram que para altas concentrações na superfície, a adsorção seria mais favorável. A zona polar do aditivo aparenta estar paralela à superfície do asfalto e a formação de pontes de hidrogénio entre moléculas de aditivos adsorvidas indica o início de formação de micelas. Consoante o tamanho do grupo polar aumenta, melhor seria a barreira e, como consequência, melhor a atividade do aditivo como estabilizante do asfalto.

A estrutura dos asfaltenos tem também elevada importância no efeito de agregação. [12] A presença de heteroátomos na estrutura bem como o número de anéis aromáticos e a presença de cadeias alifáticas são fatores relevantes. A posição dos heteroátomos nos asfaltenos também influencia a interação aromática entre os asfaltenos, podendo estes estarem ligados ao núcleos aromáticos ou às cadeias alifáticas. O tamanho e o número de cadeias alifáticas têm um impacto importante na agregação dos asfaltenos, estas parecem provocar uma repulsão dificultando a associação das moléculas.

Nos dias de hoje é muito estudado o efeito do dióxido de carbono sobre os asfaltenos, devido à sua insolubilidade no mesmo. Estudos experimentais mostram que o asfalto se torna mais estável à medida que a temperatura diminui, na presença de dióxido de carbono. [13] Thomas F. Headen e Edo S. Boek estudaram por Dinâmica Molecular a agregação dos asfaltenos na presença de CO₂ bem como o efeito do limoneno e concluíram que o número de moléculas por agregado era maior na presença de CO₂, com agregados de até seis moléculas, comparativamente ao tolueno e heptano em que foram observadas no máximo trímeros. [14]

Michael L. Greenfield realizou uma revisão de alguns estudos sobre simulações de moléculas de asfaltenos. [15]

Neste trabalho o objetivo foi tentar elucidar a nível molecular o comportamento dos sistemas com asfaltenos e aditivos como o cardanol e policardanol. Para tal recorreu-se à Dinâmica Molecular e os sistemas foram realizados de modo a se aproximar o máximo possível aos sistemas experimentais do Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro com o qual foi mantida uma ligação durante o processo. [7]

2. Modelos Moleculares e Detalhes da Simulação [16]

2.1. Modelos Moleculares

Na dinâmica molecular estabelece-se um modelo de moléculas que, neste caso, é atomístico, o que significa que cada átomo corresponde a um centro interativo. Todo o estudo foi baseado no modelo OPLS – AA desenvolvido por Jorgensen *et al.* [17]

A escolha dos parâmetros dos modelos das moléculas foi um passo crucial para a realização do trabalho, uma vez que definem os modelos usados nas simulações, condicionando assim os resultados. Todos os parâmetros usados nos campos de forças e respetivas equações, bem como a nomenclatura atomística utilizada, encontram-se em detalhe no anexo A.

Inicialmente começou-se por contruir os solventes, tolueno e heptano. Para os modelos dos solventes utilizou-se os parâmetros de Jorgensen *et al.* [17] No entanto, no caso do tolueno o modelo é semelhante ao OPLS-AA original, mas com cargas dos átomos reparametrizadas por Udier–Blagovic *et al.* [18] A Figura 5 e a Figura 6 representam o modelo de heptano e tolueno, respetivamente.

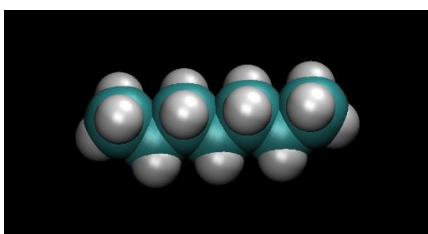


Figura 5 - Modelo molecular do heptano.

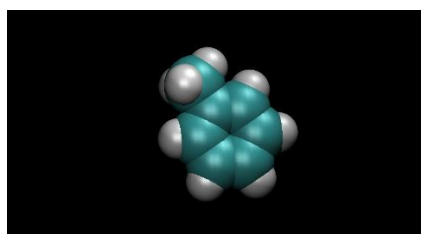


Figura 6 - Modelo molecular do tolueno.

Para ambos os modelos dos solventes, foram realizadas simulações de forma a verificar a densidade (ρ) e os coeficientes de auto-difusão (D) dos sistemas comparando-os com valores reais. (Tabela 1). Os valores de densidade obtidos por simulação são muito próximos dos valores experimentais, com erros inferiores a 2%. Os coeficientes de difusão afastam-se significativamente dos valores experimentais, (58% e 24%, respetivamente), mas considerou-se este desvio aceitável uma vez que os modelos utilizados não foram otimizados para reproduzir esta propriedade, e que não se pretende fazer neste trabalho uma análise quantitativa da difusão nos sistemas estudados. O método de cálculo dos coeficientes de difusão encontra-se detalhado no anexo B.

Tabela 1 - Densidades e coeficientes de difusão dos modelos e experimentais para os solventes.

	ρ_{Modelo} (g cm^{-3})	$\rho_{\text{Experimental}}$ (g cm^{-3})	D_{Modelo} (m^2s^{-1})	$D_{\text{Experimental}}$ (m^2s^{-1})
Tolueno	0,8820	0,8623 [19]	$1,03 \times 10^{-9}$	$2,18 \times 10^{-9}$ [20]
Heptano	0,6711	0,6799 [21]	$2,38 \times 10^{-9}$	$3,12 \times 10^{-9}$ [22]

Uma vez que o asfalto é uma grande família de compostos, e não uma molécula bem definida, foi necessário escolher um modelo. Este modelo foi escolhido respeitando características obtidas em dados experimentais do Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro de

forma a ter um modelo representativo do tipo de asfaltenos presentes numa estrutura real. Para além disso, também foi tido como base estruturas propostas numa tese de Doutoramento. [1] As principais características tidas em conta foram as percentagens de hidrogénios aromáticos e alifáticos presentes na molécula, heteroátomos e peso molecular. (Tabela 2)

Tabela 2 - Características do modelo de asfalto usado em DM e experimentais.

	Modelo	Experimental [23]
MM (g/mol)	449,7	445
% H _{alifático}	77	78
% H _{aromático}	23	22
% N	3,11	1,14

O asfalto foi contruído tendo como base o modelo da piridina proposto por Coleman *et al* e os modelos de benzeno e de cadeias alifáticas propostas no artigo OPLS-AA original. [24] [25] As cargas dos anéis centrais foram ajustadas de forma a manter a molécula neutra. [17] As cargas dos átomos das cadeias alifáticas tiveram como base o modelo de alcanos. [17] Este modelo de asfalto tem a particularidade de não poder fazer pontes de hidrogénio entre si. A Figura 7 representa o modelo escolhido para o asfalto.

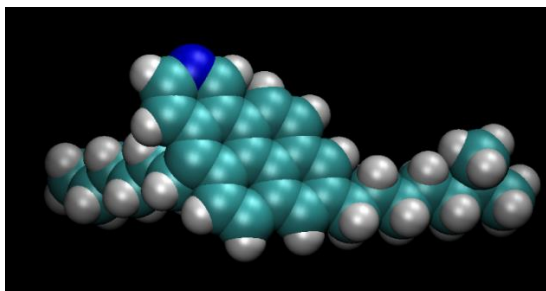


Figura 7 - Modelo molecular do asfalto.

Na construção do modelo do cardanol, partiu-se do modelo OPLS-AA do fenol, reparametrizado por Coleman *et al*. [24] A carga do primeiro carbono da cadeia alifática foi aplicada de modo a compensar a carga do hidrogénio do fenol mantendo, assim, a molécula neutra. Para o restante da cadeia alifática usou-se as cargas de alcanos e alcenos. [17] O modelo escolhido corresponde ao isómero mais abundante, que representa cerca de 52% dos isómeros existentes na mistura. [4] A Figura 8 representa o modelo de cardanol.

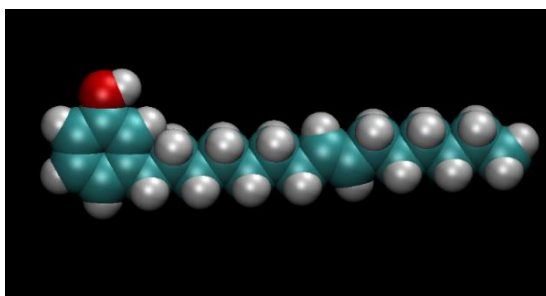


Figura 8 - Modelo molecular do cardanol.

O policardanol, como referido anteriormente, pode ser polimerizado pela ligação dupla por adição radicalar (poliadição) ou pelo anel benzénico com o uso de formaldeído (policondensação). Neste trabalho foram construídos ambos os modelos. Para o modelo de policardanol por adição construiu-se um trímero, que como pode verificar-se possui já um grande impedimento estereoquímico. Para estes modelos utilizaram-se os mesmos parâmetros do monómero. Na Figura 9 e na Figura 10 encontram-se representados o policardanol por adição e por condensação, respetivamente.

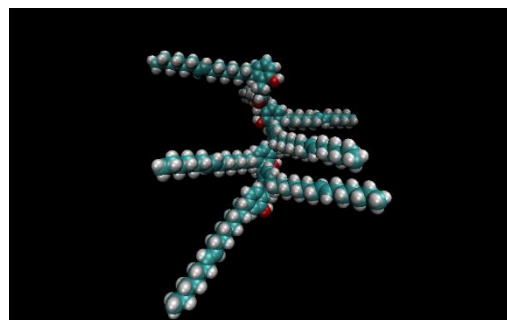
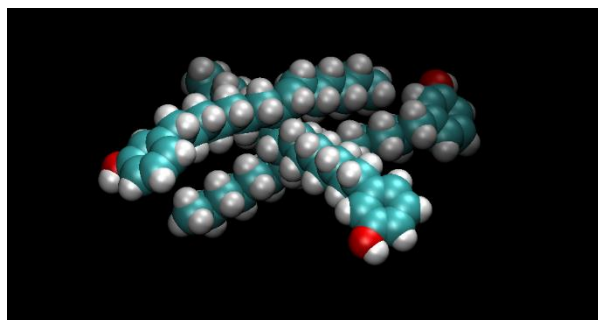


Figura 9 - Modelo molecular do policardanol (poliadição).

Figura 10 - Modelo molecular policardanol (policondensação).

O modelo da molécula de CO₂ usado nas simulações foi o EPM2 em que ângulos e ligações são considerados rígidos. [26] Para este modelo foi também determinada a densidade por simulação e comparada com o valor experimental, representados na Tabela 3, sendo o desvio entre os valores de 1,3%. O modelo molecular encontra-se na Figura 11.

Tabela 3- Densidade experimental e densidade do modelo de dióxido de carbono.

	ρ_{Modelo} (g cm ⁻³)	$\rho_{\text{Experimental}}$ (g cm ⁻³)
CO ₂	1,022	1,036 [27]

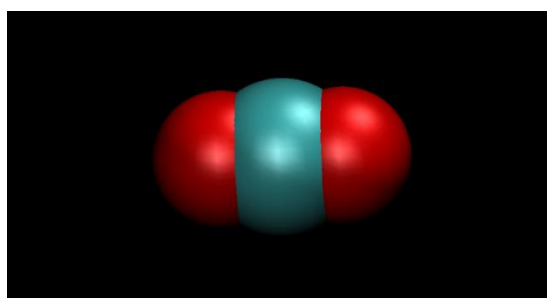


Figura 11 - Modelo molecular do dióxido de carbono.

2.2. Detalhes da Simulação

As simulações de dinâmica molecular foram realizadas no programa *DL_POLY CLassic*. [16] Como solventes utilizaram-se o tolueno, o heptano e a sua mistura numa proporção 70:30 tolueno/heptano (v/v%), fazendo assim com que aproximadamente sejam 200 moléculas de tolueno para 100 de heptano nos sistemas simulados. A todos os sistemas foram aplicadas condições periódicas de fronteira em todas as direções de forma a eliminar os efeitos de superfície fazendo com que as partículas sofram o efeito de forças como se estivessem no interior do sistema. Os tamanhos iniciais das caixas foram estimados de forma a se ajustar ao número e tamanho de moléculas da simulação.

Para cada sistema, foi aplicado o seguinte método: uma simulação inicial para relaxação das moléculas, equilíbrio em NpT durante 3 ns seguido de um tempo de produção de simulação de 50 ns em NpT. As simulações foram realizadas a uma temperatura de 298,15 K e 1 atm. Quanto às simulações com dióxido de carbono, a pressão utilizada foi de 100 atm e à mesma temperatura. O termostato de Nosé-Hoover foi usado para as simulações em NVT e NpT em que o sistema é acoplado a um banho de calor que permite que temperatura média do sistema seja mantida no valor requerido com uma constante de relaxação de 0,5 ps. O baróstato de Nosé-Hoover é também utilizado nas simulações em NpT de forma a manter a pressão desejada ajustando o volume da caixa de simulação com uma constante de 0,2 ps.

Todas as simulações foram realizadas com um passo de 2fs à exceção da simulação com CO₂ em que o passo utilizado foi de 1fs. As vibrações das ligações envolvendo átomos de hidrogénio foram restringidas ao seu valor de equilíbrio usando um algoritmo de tolerância de vibração (*SHAKE algorithm*). Para os potenciais de Lennard-Jones e electrostáticos foi estabelecida uma distância de *cut-off* de 12 Å. Para as interações eletrostáticas de longa distância, depois da distância estabelecida pelo *cut-off*, foi utilizado o método de soma de Ewald. [28]

As trajetórias foram visualizadas com o programa *Visual Molecular Dynamics* (VMD). [29] Quanto às análises de nanoagregação e algumas distribuições de funções radiais estas foram realizadas com recurso ao *software TRAVIS*. [30]

De forma a confirmar o estado de equilíbrio do sistema, foram verificadas as variações de todos os componentes da energia. Tipicamente, todas as energias têm uma variação inferior a 0,4% em relação à média.

3. Resultados e Discussão

3.1. Definição dos Sistemas

Para elucidar a diferença do comportamento dos aditivos nos dois solventes quando estão isolados bem como o seu efeito na nanoagregação, foram realizados os sistemas que se encontram mencionados na Tabela 4. A composição típica dos compostos em sistemas reais encontra-se, para o caso dos aditivos, numa gama entre 0,05 - 1 m/vol % e para o caso dos asfaltenos a 1 % m/v. No entanto, como essas não são acessíveis do ponto de vista do tamanho dos sistemas e do tempo necessário, foram então usadas concentrações maiores, utilizadas também em outros trabalhos de simulação. Em relação ao sistema com dióxido de carbono, o número de moléculas de CO₂ usados foi determinado de forma a manter a mesma proporção volumétrica 70/30 (%v/v) utilizadas nos outros sistemas.

Tabela 4 - Definição dos sistemas simulados.

Sistema	Composição (%m/m)	Tempo de Simulação/ ns
5C200T100H	5 Cardanol (5) 200 Toluenos, 100 Heptanos	50
10C200T100H	10 Cardanol (9,6) 200 Toluenos, 100 Heptanos	50
20C200T100H	20 Cardanol (17,5) 200 Toluenos, 100 Heptanos	50
5A200T100H	5 Asfalto (7,3) 200 Toluenos, 100 Heptanos	50
3P200T100H	3 Policardanol por adição (8,7) 200 Toluenos, 100 Heptanos	50
1PC200T100H	3 Policardanol por condensação (7,1) 200 Toluenos, 100 Heptanos	50
1A3P200T100H	1 Asfalto (1,4) 3 Policardanol por adição (8,6) 200 Toluenos, 100 Heptanos	50
1A1PC200T100H	1 Asfalto (1,4) 1 Policardanol por condensação (7) 200 Toluenos, 100 Heptanos	50
1A10C200T100H	1 Asfalto (1,4) 10 Cardanol (9,7) 200 Toluenos, 100 Heptanos	50
5A10C200T100H	5 Asfaltenos (6,7) 10 Cardanol (9) 200 Toluenos, 100 Heptanos	50
5A3P200T100H	5 Asfalto (6,7) 3 Policardanol por adição (8,1) 200 Toluenos, 100 Heptanos	50
1A10C300T	1 Asfalto (1,4) 10 Cardanol (9,7) 300 Toluenos	50
10A300T	10 Asfalto (14) 300 Toluenos	50
10A300H	10 Asfalto (13) 300 Heptanos	50
1A200T100H	1 Asfalto (1,6) 200 Toluenos, 100 Heptano	10
5A200T300CO ₂	5 Asfaltenos (6,6) 200 Toluenos 300 Dióxidos de Carbono	10

3.2. Comportamento dos Aditivos na Mistura de Solventes

Antes de estudar o comportamento do asfalto, foi necessário compreender o comportamento dos aditivos na mistura de solventes, e para tal foram realizadas simulações com diferentes concentrações dos monómeros e comparadas entre si e também com os polímeros. Este comportamento foi analisado através da quantificação das pontes de hidrogénio.

As funções de distribuição radial, $g(r)$, representam a probabilidade de encontrar uma partícula a uma distância r de outra partícula. A curtas distâncias (menores do que o raio atómico), a função de distribuição radial é zero devido às fortes forças repulsivas. Quando integramos estas funções, através da equação 2, conseguimos obter o número de átomos que rodeiam um determinado átomo de referência, $N(r)$.

$$N(r) = \int_0^r \rho 4\pi g(r) r^2 dr \quad (2)$$

Onde r é o raio da coroa esférica e ρ é o número de partículas por unidade de volume.

Através desta integração, é possível quantificar as pontes de hidrogénio entre o oxigénio e o hidrogénio dos cardanois e representar os resultados obtidos em função da concentração. O critério estabelecido para esta quantificação corresponde a um valor de 2,68 Å, sendo este o primeiro mínimo observado nas funções de distribuição radial. (Figura 12).

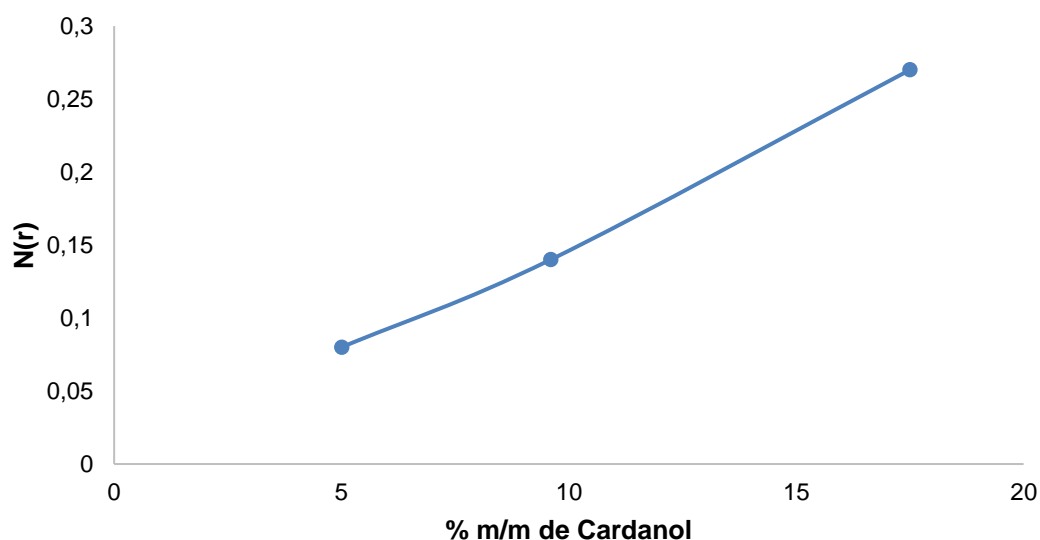


Figura 12 - Número de hidrogénios do cardanol que rodeiam os átomos de oxigénio do cardanol em função da concentração.

Pela análise do gráfico acima, verifica-se que quanto maior a concentração dos cardanois na mistura de solventes, maior o número médio de pontes de hidrogénio formadas indicando que a interação entre os monómeros aumenta com a concentração.

Neste trabalho foi também realizada a contagem do número de agregados com recurso ao programa desenvolvido por Bernardes *et al.* [31] Este programa, entre outras funcionalidades, analisa a agregação estabelecendo um critério de distância entre dois átomos e considera como pertencendo ao mesmo agregado quando os átomos estão a uma distância inferior à estabelecida.

Relativamente ao número de agregados pode-se ver, na Figura 13, que o sistema com maior concentração é propício a formar agregados com maior tamanho, tendo-se estabelecido uma distância de agregação de 3,9 Å. No entanto, não se verifica a formação de agregados com mais do que sete monómeros mesmo para a simulação de maior concentração que corresponde à presença de 20 monómeros de cardanol (20C200T100H).

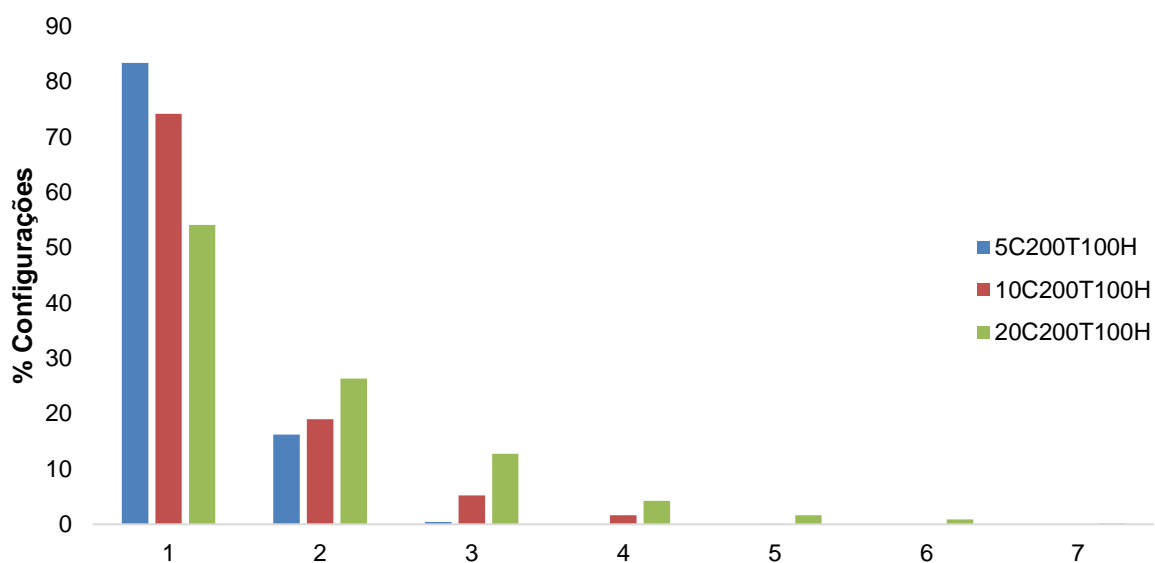


Figura 13 - Percentagem de configurações correspondentes a cada tamanho de agregado.

Ao representar a $g(r)$ entre os carbonos C4C dos cardanois (Figura 14) e comparar com a $g(r)$ entre os oxigénios (OHC) e os hidrogénios (HOC) do cardanol (Figura 15), podemos tirar algumas conclusões sobre a posição preferencial quando estes interagem.

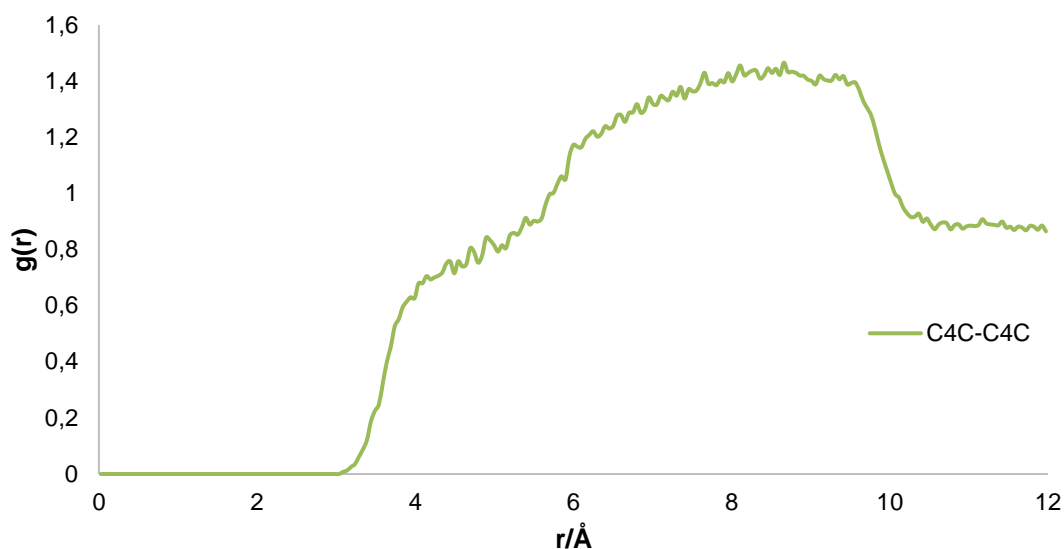


Figura 14 - Função de distribuição radial entre os carbonos C4C dos cardanois.

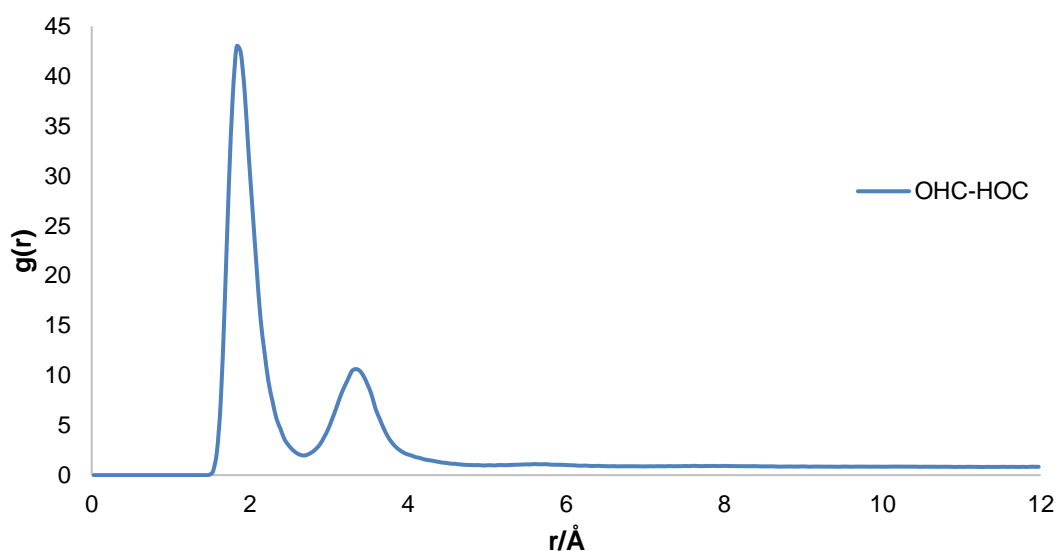


Figura 15 - Função de distribuição radial entre o oxigênio e o hidrogênio dos cardanois.

Para os cardanois na mistura, encontram-se representados na figuras acima apenas as $g(r)$ para um sistema sendo que o comportamento para os restantes sistemas de diferente concentração é semelhante. Os picos de ambas as funções de distribuição radial não se encontram na mesma distância, sugerindo que os monómeros não têm tendência para se aproximarem através dos anéis aromáticos, ficando antes numa conformação linear. (Figura 16) Isto leva a crer que a interação principal entre as moléculas de cardanol ocorre através de pontes de hidrogênio. O pico de interação entre os carbonos é mal definido e tem o máximo apenas para distâncias mais longas que $\sim 8\text{Å}$, podendo ser influenciado pelas configurações que estão a fazer pontes de hidrogênio.

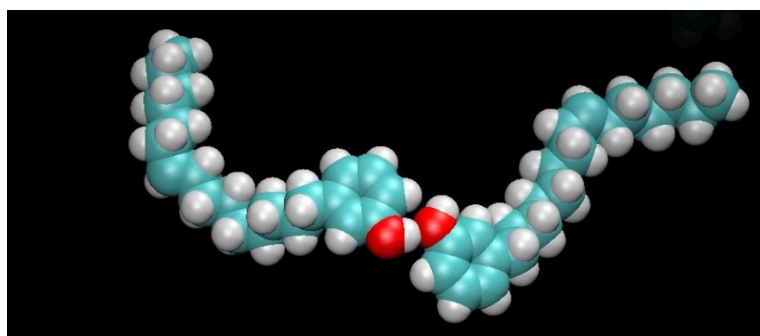


Figura 16 - *Snapshot* da interação entre OHC e HOC do sistema com 5% (m/m) de cardanol.

Para além do monómero foi também estudado o comportamento dos polímeros na mistura de solventes onde foram quantificadas as pontes de hidrogénio formadas nos sistemas em causa (Tabela 5). Para estas moléculas estão contabilizadas as pontes de hidrogénio intermoleculares e intramoleculares bem como as incertezas associadas.

Tabela 5 – Pontes de hidrogénio dos policardanois.

	Concentração de aditivo %(m/m)	% Pontes de Hidrogénio OHP-HOP		
		Total	Intramolecular	Intermolecular
Policardanol por adição	8,7	14±2	5,2±0,9	8±1
Policardanol por condensação	7	77±3	77±3	-

Pelos valores da tabela, verifica-se que a tendência do policardanol por condensação para fazer pontes de hidrogénio é bastante superior comparativamente ao policardanol por adição e ao monómero, para concentrações semelhantes. Na molécula de policardanol por condensação, os grupos OH dos polímeros encontram-se bastante próximos entre si, o que leva a uma maior formação de pontes de hidrogénio sugerindo que a molécula adote uma conformação que permite o enrolamento sobre si mesma.

3.3. Comportamento dos Asfaltenos nos Solventes

Em primeiro lugar, procurou-se compreender a diferente interação entre o asfalteno e os dois diferentes solventes, através de uma simulação com uma mistura de solventes e uma molécula de asfalteno com um tempo de produção de 10ns. Foi possível compreender a eficácia da solvatação do tolueno e do heptano com recurso às análises das funções de distribuição radial (Figura 17) e dos integrais das mesmas (Figura 18).

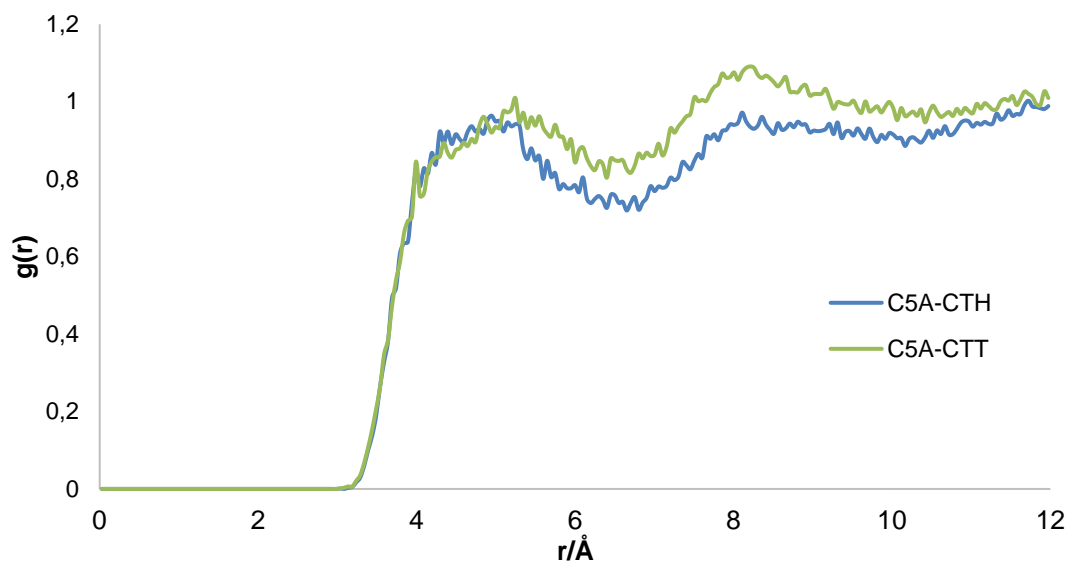


Figura 17 - Funções de distribuição radial C5A-CTH e C5A-CTT.

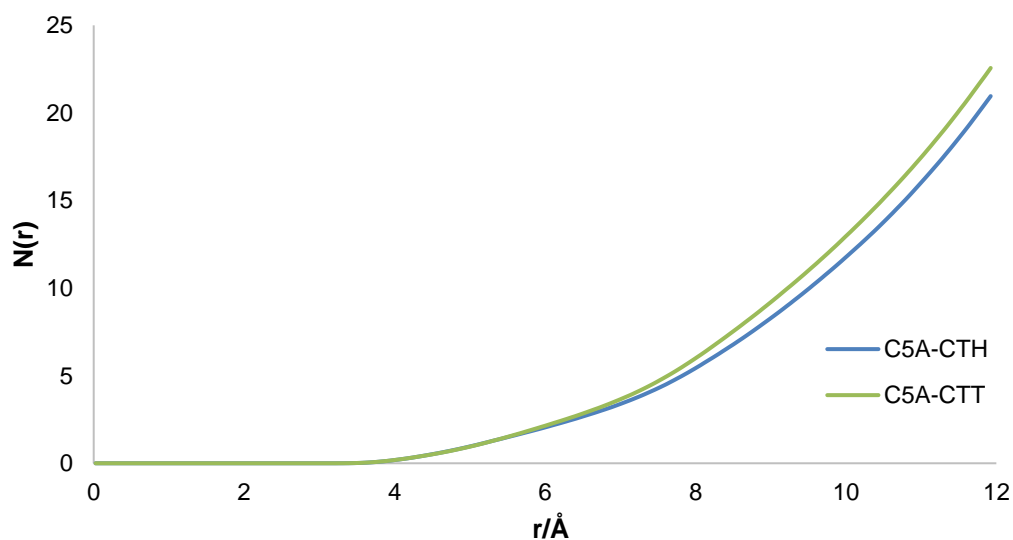


Figura 18 - Integral das funções de distribuição radial entre C5A-CTH e C5A-CTT.

Pela análise das $g(r)$ e dos integrais entre um átomo do centro aromático (C5A) do asfalteno e os átomos sp^3 do heptano (CTH) e do tolueno (CTT), verifica-se que os centros aromáticos dos asfaltenos

são preferencialmente solvatados pelas moléculas de tolueno, o que era de esperar devido às interações π - π entre as duas moléculas. Quanto às cadeias alifáticas do asfaltenos estas são preferencialmente solvatadas pelo heptano, como podemos verificar através da Figura 19 e da Figura 20 uma vez que há um maior número de átomos CTT de heptano à volta dos átomos CTA do asfalteno.

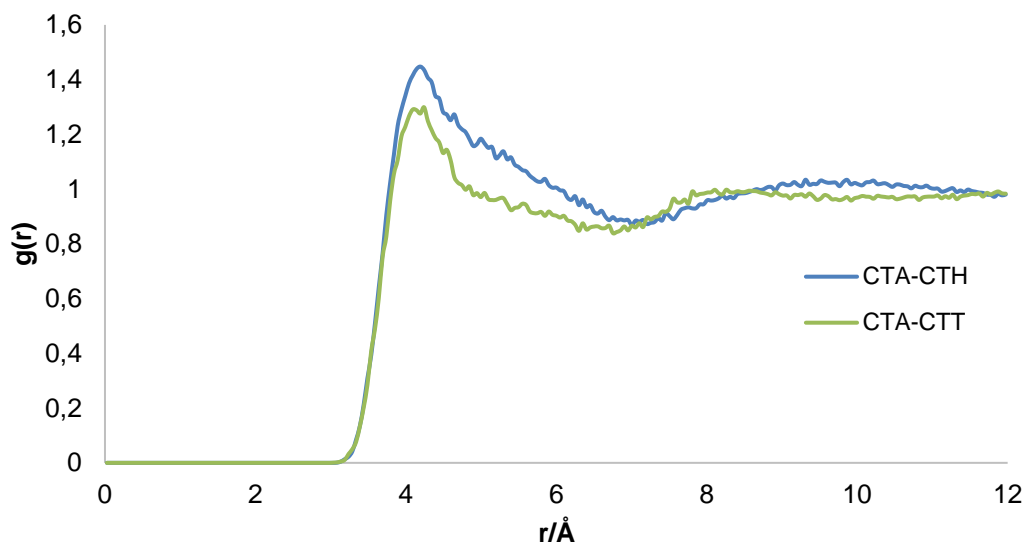


Figura 19 - Função de distribuição radial CTA-CTH e CTA-CTT.

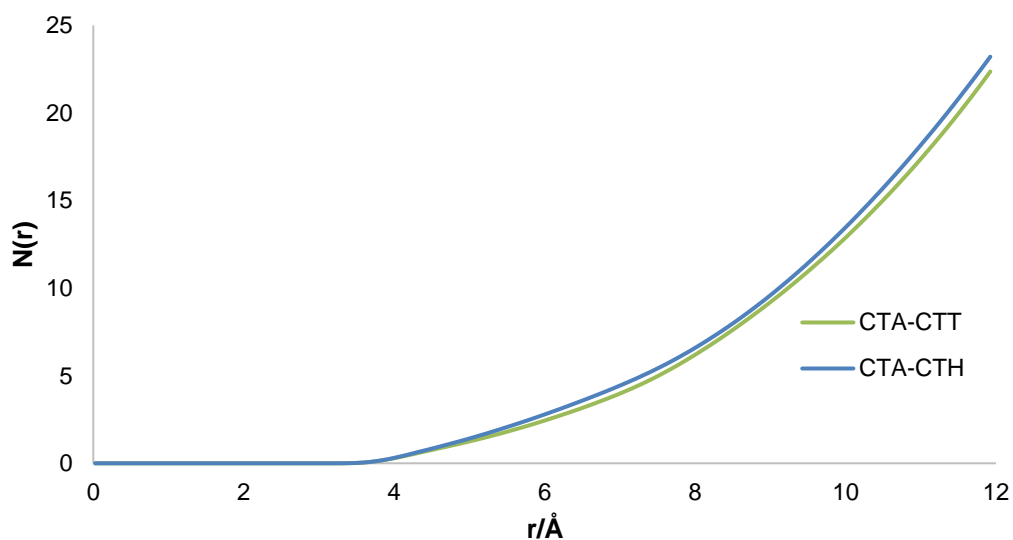


Figura 20 - Integral das funções de distribuição radial entre CTA-CTT e CTA-CTH.

Como referido anteriormente, o asfalteno é uma fração solúvel em tolueno e insolúvel em heptano e a agregação dos mesmos quando solvatados por heptano é maior. De forma a verificar este comportamento com o modelo de asfalteno escolhido para este trabalho, foram realizadas duas simulações com dez moléculas de asfalteno em tolueno e heptano, respetivamente, e analisada a nanoagregação das mesmas.

Para proceder à análise da nanoagregação, foi necessário estabelecer um critério que é análogo ao estabelecido por Lamia Goual *et al.* [10] Quando representada a distância entre dois átomos de asfalto em função do tempo de simulação, considerou-se que as moléculas estariam agregadas quando a distância entre estes dois átomos fosse inferior a 8,5 Å e não agregadas para uma distância superior a 10 Å. Entre estes valores, a agregação seria aceite ou não de acordo com as distâncias dos *frames* seguintes. As análises temporais foram realizadas para o carbono CDA central e na Figura 21 encontram-se representados as análises para apenas dois pares de moléculas para o sistema de asfaltos em heptano de forma a ilustrar o critério estabelecido. A Figura 22 representa dois pares de moléculas de asfalto a diferentes distâncias, que correspondem a diferentes conformações.

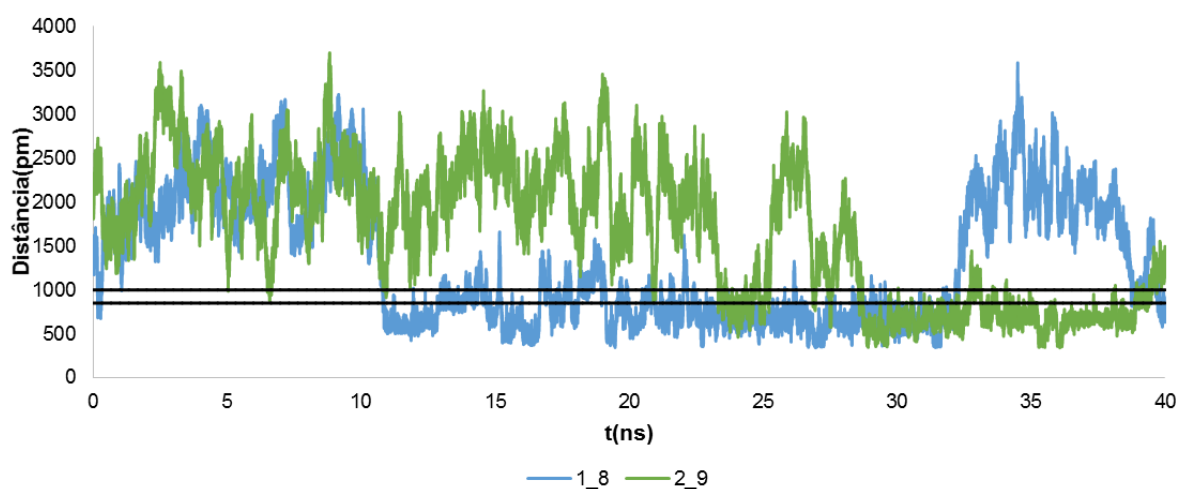


Figura 21 - Distância entre pares de moléculas em função do tempo de simulação.

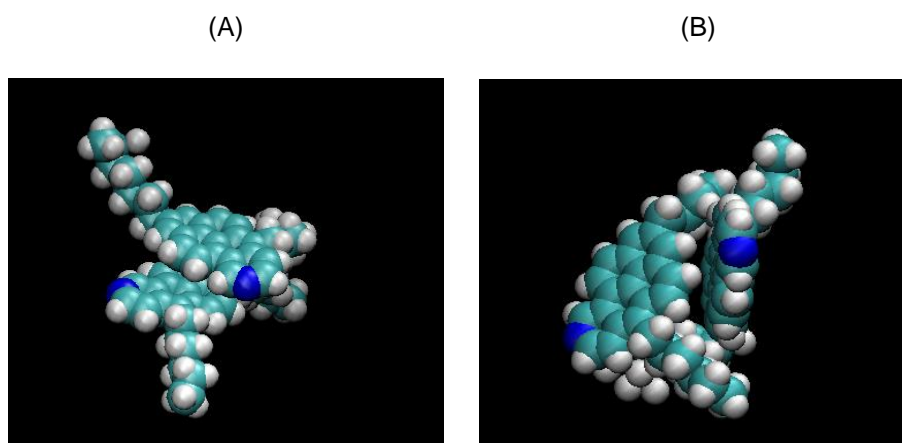


Figura 22 - Snapshot de duas moléculas de asfalto com (A) $d=4,35\text{Å}$ e (B) $d=7\text{Å}$.

Realizada a contagem dos dímeros de asfaltos e representada a frequência em função do tempo de duração dos mesmos obteve-se o seguinte histograma. (Figura 23)

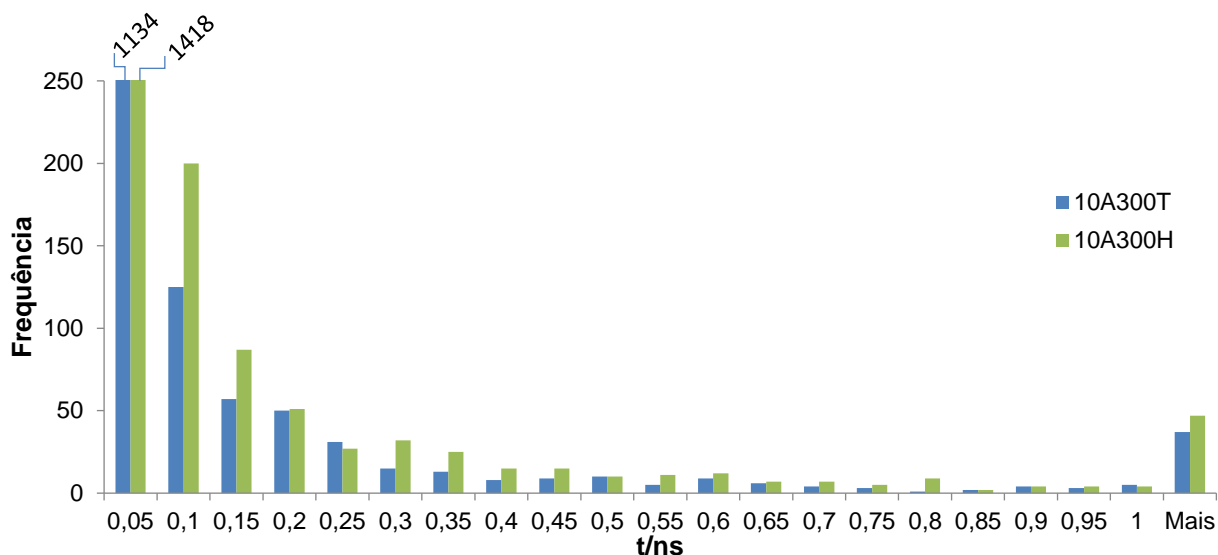


Figura 23 - Tempo de vida dos dímeros de asfalto em sistemas com 10 moléculas de asfalto em tolueno e heptano, respetivamente.

Através do histograma, verifica-se que o número de nanoagregados formados num sistema solvatado apenas por heptano é superior, tanto para nanoagregados de curta duração como de longa duração, o que vai de encontro aos resultados experimentais. O gráfico da Figura 24 representa a percentagem de configurações correspondente a cada tamanho de agregado, onde é visível que a formação de nanoagregados constituídos por mais moléculas (8,9 e 10 asfaltenos) ocorre para o sistema solvatado por heptano. Considera-se que pertencem ao mesmo agregado todas as moléculas que se encontram a uma distância inferior a 8,5 Å.

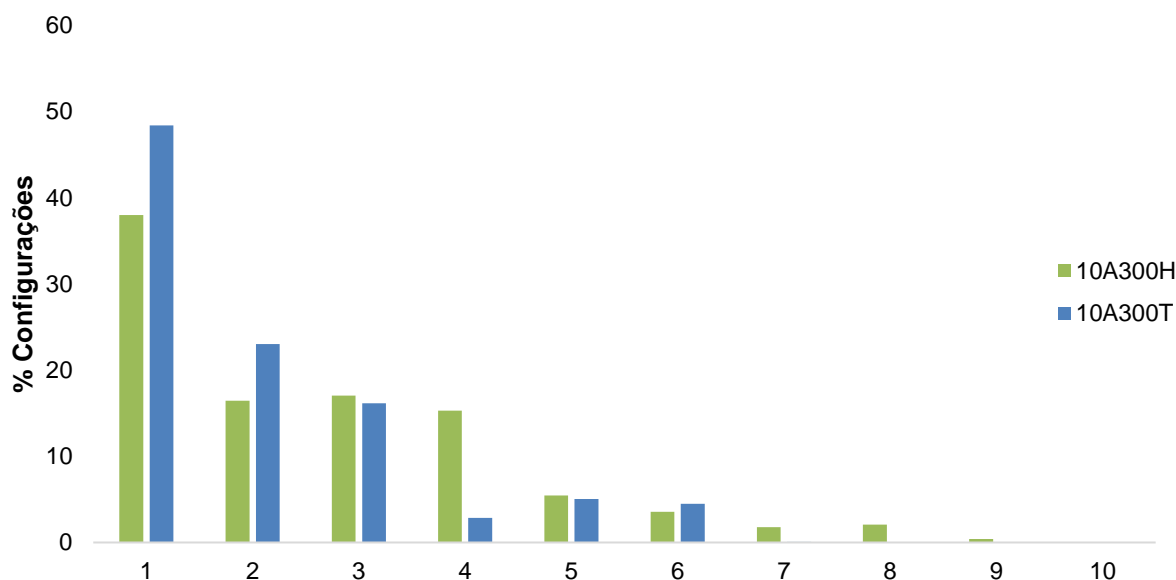


Figura 24 - Percentagem de configurações correspondentes a cada tamanho de agregado.

O resultado das funções de distribuição radial entre os carbonos C5A dos asfaltenos de ambos os sistemas (Figura 25) vão de encontro aos resultados onde pode-se observar que num meio apenas

com tolueno, o pico mais alto da $g(r)$ encontra-se para um valor próximo de 8\AA o que indica que as moléculas de asfalto se encontram mais afastadas do que num meio com heptano onde o pico se situa a um valor de 4\AA , típico de uma grande proximidade entre dois carbonos.

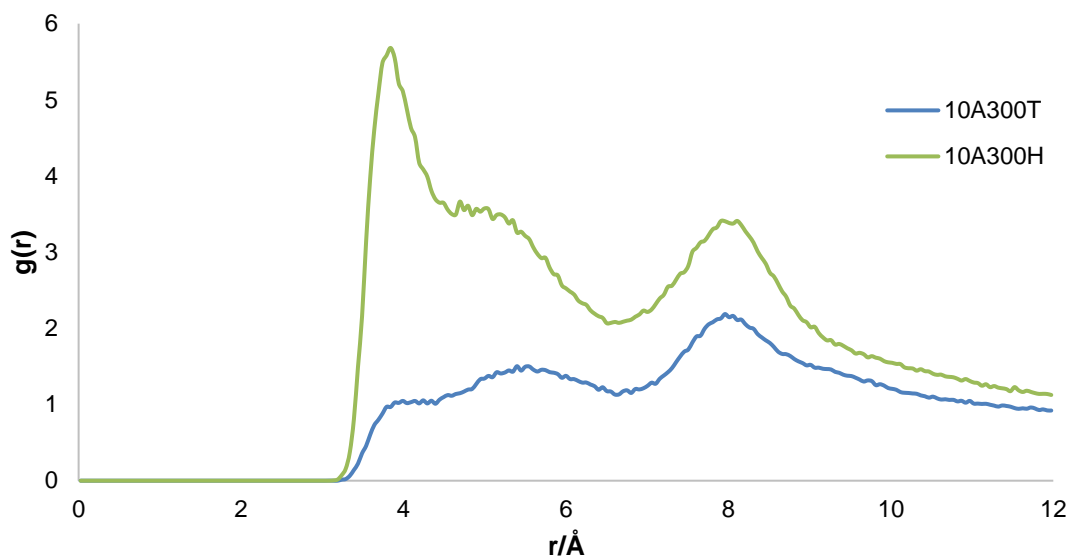


Figura 25 - Funções de distribuição radial C5A-C5A para sistemas com tolueno e heptano, respetivamente.

Para além de ser possível verificar que as moléculas de asfalto têm uma maior tendência para se agregar na presença de heptano, podemos através das funções de distribuição radial da Figura 26 perceber a posição mais provável a que estas se encontram em cada um dos meios.

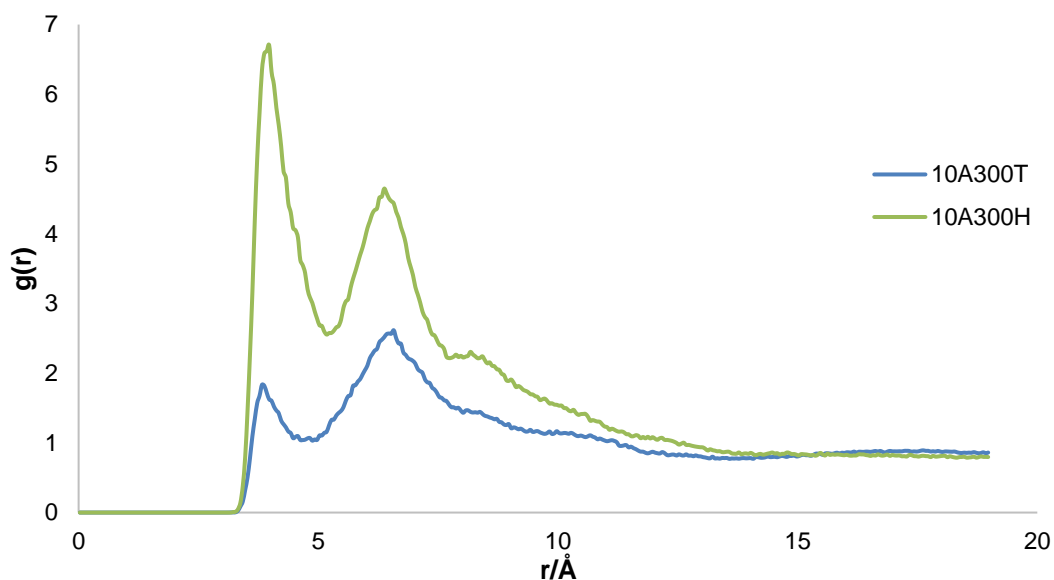


Figura 26 - Funções de distribuição radial CDA-CDA em sistemas com tolueno e heptano, respetivamente.

A $g(r)$ indica que o pico mais provável entre os átomos CDA centrais de duas moléculas de asfalto num meio solvatado por heptano ocorre a $\sim 4\text{\AA}$ enquanto que na presença de tolueno o pico encontra-se a uma distância de $\sim 6,5\text{\AA}$. Ou seja, quando os asfaltos se encontram num meio apenas com heptano, estes conseguem ter uma configuração em que os centros aromáticos se encontram

mais próximos, de forma quase paralela (Figura 22 (A)), no entanto, em tolueno esta configuração já não é tão provável tornando-se a configuração mais comum aquela em que os centros aromáticos estão quase perpendiculares (Figura 22 (B)). A análise de agregação realizada com um critério em que se considera que os dímeros de asfalto se agregam apenas para uma distância inferior a 5Å corrobora o resultado uma vez que se verifica, pela Figura 27, que o número de dímeros que se formam segundo este critério é maior em heptano.

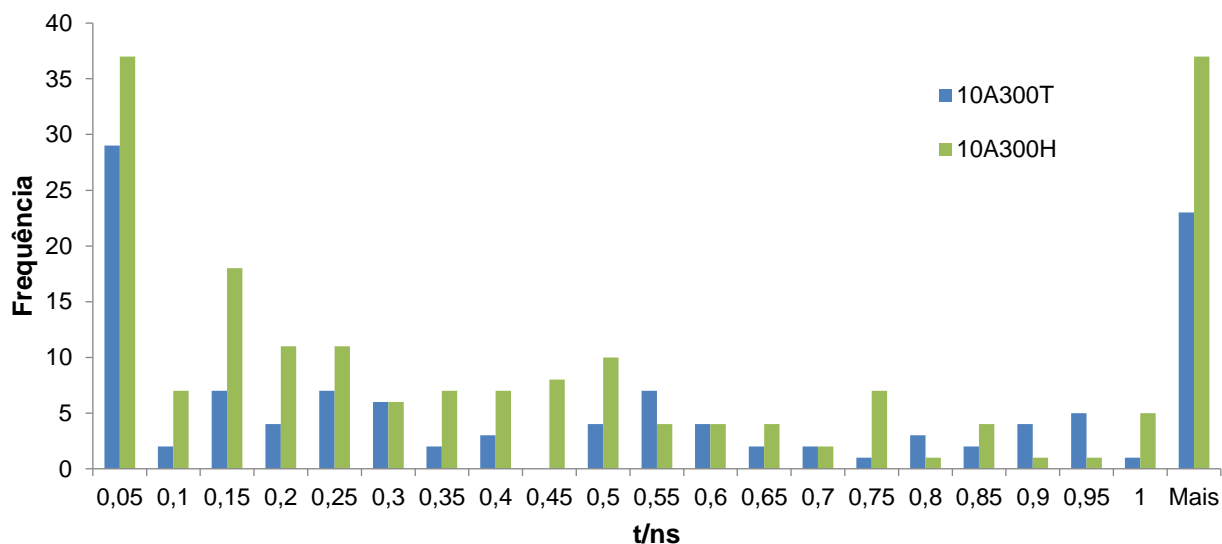


Figura 27 - Tempo de vida dos dímeros de asfalto em sistemas com 10 moléculas de asfalto em tolueno e heptano, respetivamente.

Isto permite também compreender o facto de que, num meio em que o solvente é o heptano, há formação de nanoagregados com um maior número de moléculas (Figura 23). Como em heptano a conformação mais provável corresponde às interações π - π , os asfaltos conseguem estar mais compactados e não sentem tanto o efeito das cadeias laterais que dificultam a agregação.

3.4. Comportamento dos Aditivos na Presença de Asfalto

A presença de moléculas de asfalto no meio influencia o comportamento dos aditivos. Esta influência foi estudada para os três aditivos onde foram contabilizadas as pontes de hidrogénio entre os grupos OH dos mesmos e também entre estes e o azoto da molécula de asfalto de forma a compreender as suas interações. A Tabela 6 apresenta os cálculos dos integrais que permite obter as pontes de hidrogénio, para as várias concentrações dos sistemas.

Tabela 6 - Pontes de Hidrogénio OHC-HOC e OHC-NAA.

	Concentração de Asfalto % (m/m)	Concentração de Cardanol % (m/m)	% Pontes de Hidrogénio OHC-HOC†	% Pontes de Hidrogénio NAA-HOC†
Cardanol em Tolueno	1,4	9,7	11±4	8±5
	6,8	9,2	7±1	16±6
Cardanol na Mistura	6,7	9	15±2	17±3

A partir dos valores representados na tabela, verifica-se que, em média, cada cardanol faz pontes de hidrogénio durante cerca de 10% do tempo. Isto significa que o cardanol está bastante dissociado, não havendo uma nanoagregação significativa do mesmo. Apesar do monómero possuir uma tendência para formar pontes de hidrogénio, está muitas vezes livre com aproximadamente 90% do tempo disponível.

Como se pode verificar o cardanol parece formar mais pontes de hidrogénio na mistura de solventes do que apenas em tolueno. A molécula de tolueno é mais polar e, devido a esse facto, solvata melhor o grupo OH do cardanol. Na presença de heptano, cada vez que estes grupos se encontram, têm tendência para permanecer juntos porque a solvatação não é tão eficaz.

Por outro lado, para a mesma concentração de asfalto, a interação entre o cardanol e o asfalto, parece ser equivalente para a mistura de solventes e para o tolueno. Num meio apenas com tolueno, para a mesma concentração de cardanol, mas aumentando a concentração de asfalto, parece haver uma maior percentagem de pontes de hidrogénio asfalto-cardanol.

Na Tabela 7 encontra-se os resultados relativos aos polímeros.

Tabela 7 - Pontes de hidrogénio OHP-OHP e NAA-HOP.

	Concentração de Asfalto % (m/m)	Concentração do Aditivo % (m/m)	% Pontes de Hidrogénio OHP-HOP†			% Pontes de Hidrogénio NAA-HOP†
			Total	Intra-molecular	Inter-molecular	
Policardanol por condensação	1,4	7	73±2	73±2	-	0
Policardanol por adição	1,4	8,6	18±6	8±3	10±4	14±8
	6,7	8,1	21±4	6±3	15±3	15±2

Para os sistemas com polímero, verifica-se que as pontes de hidrogénio OHP-HOP são mais frequentes no sistema com policardanol por condensação. No entanto as pontes de hidrogénios entre o polímero e os asfaltos são nulas. Relativamente ao policardanol por adição, um aumento da concentração de asfalto induz um aumento da interação entre o mesmo e o polímero.

† Devido à dimensão dos sistemas, os resultados apresentam uma significativa incerteza estatística. (Anexo C)

3.5. Efeito dos Aditivos na Nanoagregação[‡]

Através da análise do tempo de vida de dímeros de asfaltenos bem como o seu tempo de duração, foi possível compreender o efeito dos aditivos na nanoagregação dos asfaltenos. No histograma representado pela Figura 28 pode-se ver o número de nanoagregados de asfalto formados numa mistura de solventes bem como o seu tempo de duração de simulações distintas na presença de policardanol por adição ou cardanol.

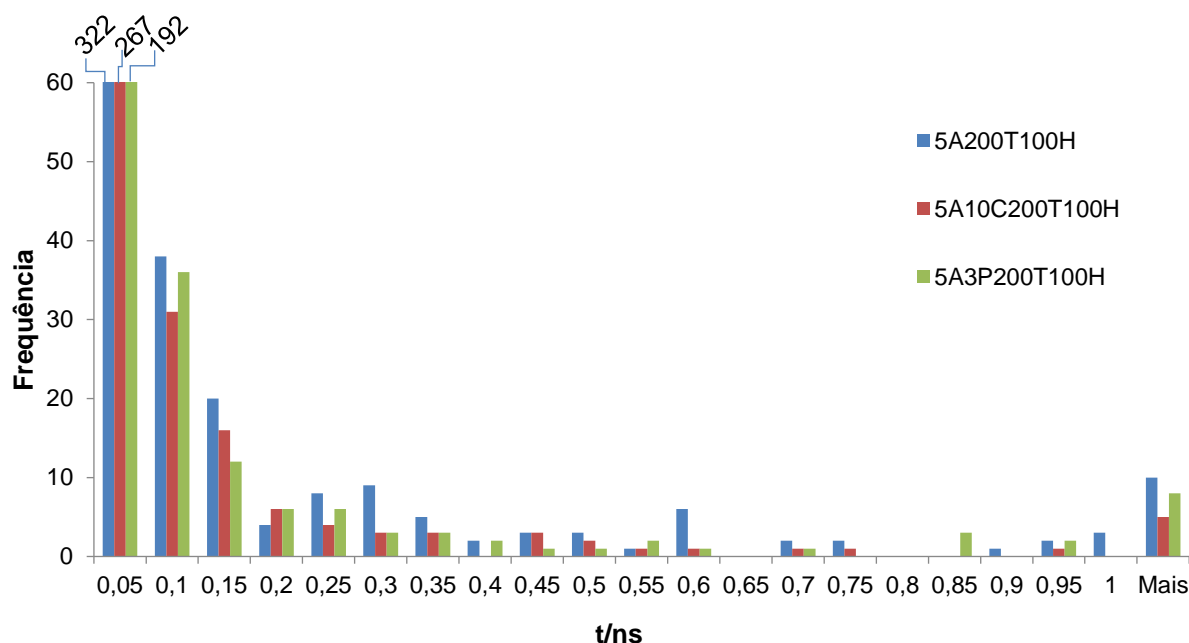


Figura 28 - Tempo de vida dos dímeros de asfalto em sistemas com 5 moléculas de asfalto em tolueno e heptano na presença ou ausência de aditivos.

Tanto o cardanol como os policardanois parecem reduzir a formação de nanoagregados. Para a simulação onde apenas existe asfalto na mistura de solventes (5A200T100H), a formação de nanoagregados é superior comparativamente aos sistemas onde está presente o cardanol (5A10C200T100H) e o policardanol por adição (5A3P200T100H). Isto ocorre para a maioria dos tempos de vida de formação dos dímeros de asfalto. Os *snapshots* da Figura 29 ilustram a interação entre os asfaltenos e os aditivos na mistura de solventes.

[‡]Devido à dimensão dos sistemas, os resultados apresentam uma significativa incerteza estatística. (Anexo C)

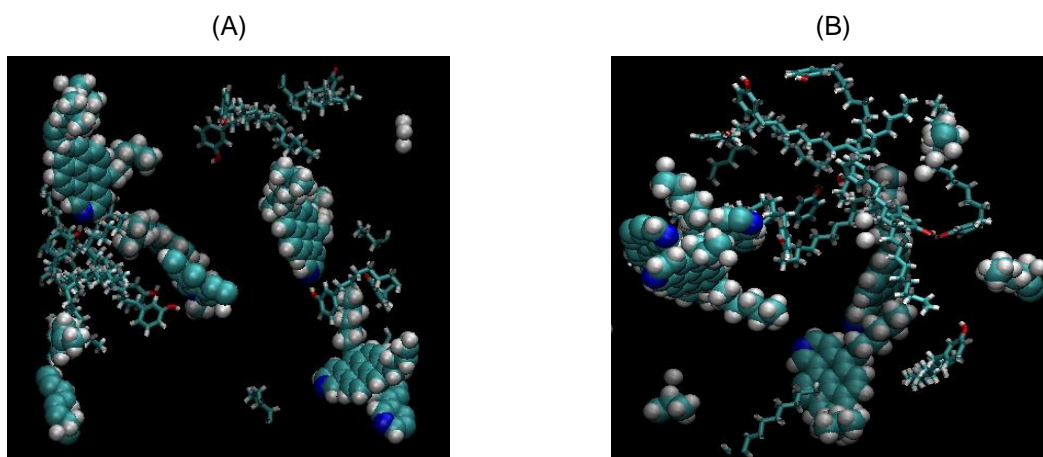


Figura 29 - Sistema com 5 moléculas de asfalto com policardanol (A) e cardanol (B) numa mistura heptano e tolueno.

Como referido anteriormente, as cadeias alifáticas dificultam a agregação dos asfaltos, reduzindo assim a possibilidade de aproximação dos anéis aromáticos. Na presença do cardanol ou do policardanol, o heteroátomo do asfalto é capaz de formar uma ponte de hidrogénio com o H do aditivo. Isto vai impedir ainda que agregação ocorra enquanto a ponte permanecer, com o mesmo efeito de uma cadeia alifática, por isso, para o sistema com aditivos, verifica-se que a maioria dos nanoagregados que se formam possui um menor número de moléculas (Figura 30).

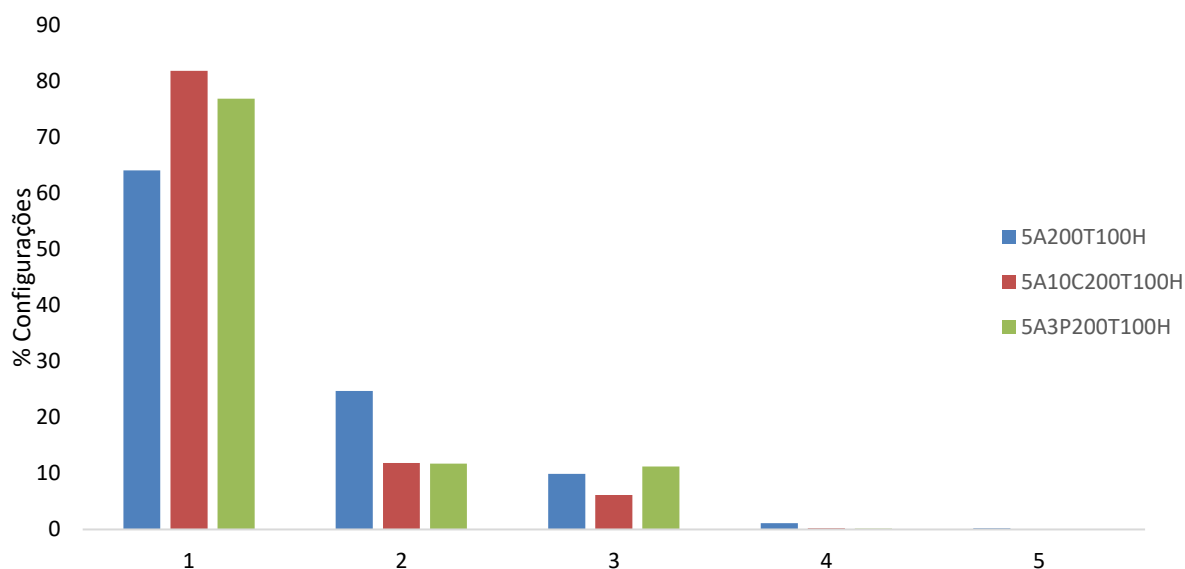


Figura 30 - Percentagem de configurações correspondentes a cada tamanho de agregado.

Para estes três sistemas foram também calculadas as probabilidades de encontrar um átomo CDA central à volta de outro átomo CDA central bem como a incerteza associada a esses valores, para uma distância de 8,5Å (Tabela 8). Apesar da elevada incerteza estatística parece verificar-se que as pontes de hidrogénio entre os carbonos CDA são inferiores para os sistemas em que o polímero e o cardanol estão presentes, o que indica uma redução na formação de nanoagregados.

Tabela 8 - Integral e incertezas associadas para distâncias de 8,5Å.

Simulação	%NAA-NAA
5A200T100H	38±20
5A3P200T100H	28±13
5A10C200T100H	21±11

3.6. Efeito do Dióxido de Carbono nos Asfaltenos

Devido à importância do efeito do dióxido de carbono na nanoagregação das moléculas de asfalto fez-se apenas um estudo preliminar em que foi realizada uma simulação com um tempo de produção de 10 ns de forma a ser possível comparar o efeito de um sistema em que os solventes seriam dióxido de carbono e tolueno com um sistema em que a mistura de solventes é tolueno e heptano. Para estes sistemas foram analisadas as nanoagregações dos dímeros de asfaltenos com os mesmos critérios de agregação já referidos anteriormente (Figura 31).

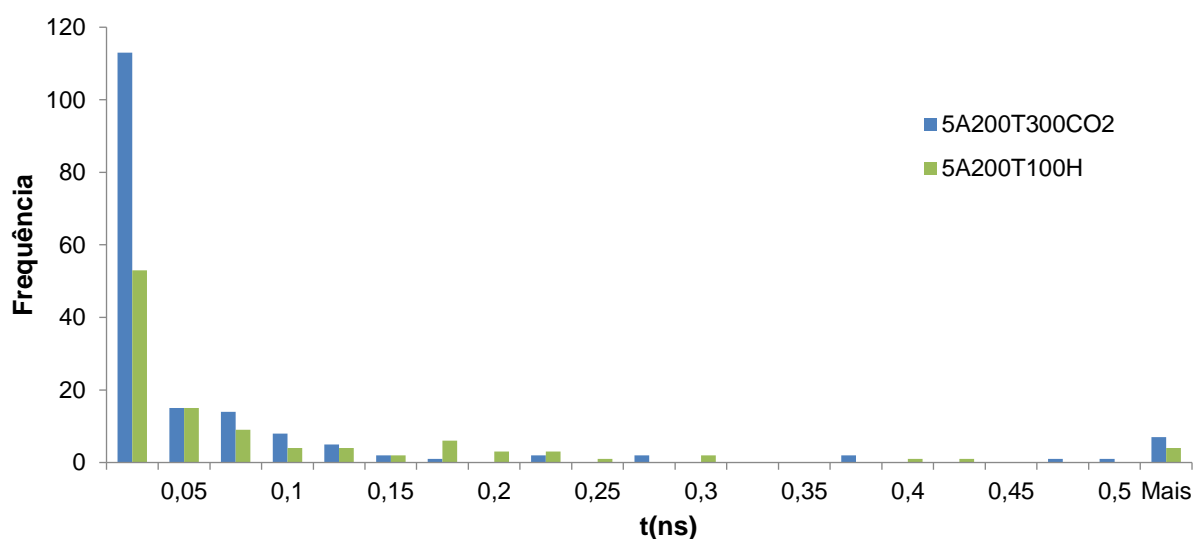


Figura 31 - Tempo de vida dos dímeros de asfalto em sistemas com 5 moléculas de asfalto em tolueno/heptano e em tolueno/dióxido de carbono, respetivamente.

Segundo a análise de agregação realizada, é notório que a nanoagregação é superior tanto para curtas durações como para longas durações para o sistema em que o CO₂ se encontra presente. Como foi referido anteriormente, o asfalto tem uma baixa solubilidade quando está na presença de dióxido de carbono, por isso, a associação destas moléculas vai ser significativamente superior.

4. Conclusões e Projetos Futuros

A dinâmica molecular permitiu compreender o comportamento dos sistemas através da análise das funções de distribuição radial e de nanoagregação. Os cardanois possuem tendência para se agregar com o aumento da sua concentração associando-se preferencialmente numa determinada posição. O facto de o polycardanol ser um polímero permite que estes formem pontes intramoleculares para além da interação com outras moléculas.

O comportamento dos asfaltenos nos solventes tolueno e heptano coincide com outros trabalhos já realizados em que estes agregam mais quando solvatados por heptano. Para além disso, a forma de aproximação nos dois sistemas das moléculas de asfalto não é aleatória sendo a interação entre anéis muito mais provável num meio com heptano.

Quando inserimos moléculas de asfalto em sistemas com solvente e aditivos verifica-se que o facto de o aditivo e o asfalto poderem fazer pontes de hidrogénio, provoca uma menor disponibilidade para os aditivos formarem pontes de hidrogénio entre si sendo estas, no entanto, ainda significativas. Na nanoagregação dos asfaltenos os aditivos reduzem a formação de nanoagregados tanto para tempos de vida curtos como para longos.

As características do sistema e a forma como a modelação foi realizada podem, para trabalhos futuros, ser variadas de forma a compreender se estes resultados são apenas representativos ou não, sendo possível observar a variação do equilíbrio do sistema e ainda compreender o tempo de agregação e desagregação das moléculas.

O modelo de asfalto também pode ser alterado permitindo uma compreensão dos efeitos das cadeias alifáticas bem como dos heteroátomos presentes.

Para futuros projetos, novos sistemas poderiam ser realizados com um maior tempo de simulação bem como sistemas de maiores dimensões. Isto poderia levar a conclusões mais específicas sobre a agregação dos asfaltenos uma vez que, para sistemas com apenas cinco moléculas, não é possível observar a formação de grandes agregados, apenas de nanoagregados. Concluindo, com estas variações poderíamos ter uma maior sensibilidade sobre a flutuação dos sistemas.

Referências

- [1] L. Quintero, Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos do petróleo brasileiros., Tese de Doutorado, 2009.
- [2] B. Hess, D. v. d. Spoel e E. Lindahl, GROMACS User Manual, Groningen, 2010.
- [3] C.-L. Chang e H. S. Fogler, "Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization," *Langmuir*, vol. 10, pp. 1749-1757, 1994.
- [4] L. F. B. Moreira, E. F. Lucas e G. González, "Stabilization of Asphaltenes by Phenolic Compounds Extracted from Cashew-Nut Shell Liquid," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 73, pp. 29-34, 1999.
- [5] S. Rodrigues Ferreira, H. Ferreira Louzada, R. Macarena Moyano Dip, G. González e E. Fernandes Lucas, "Influence of the Architecture of Additives on the Stabilization of Asphaltene and Water-in-Oil Emulsion Separation," *Energy & Fuels*, vol. 29, pp. 7213-7220, 2015.
- [6] O. Leo'n, E. Contreras, E. Rogel, G. Dambakli, J. Espidel e S. Acevedo, "The Influence of the Adsorption of Amphiphiles and Resins in Controlling Asphaltene Flocculation," *Energy & Fuels*, vol. 15, pp. 1028-1032, 2001.
- [7] A. F. Lima, C. Mansur, E. F. Lucas e G. González, "Polycardanol or Sulfonated Polystyrene as Flocculants for Asphaltenes Dispersions," *Energy & Fuels*, vol. 24, pp. 2369-2375, 2010.
- [8] C. Jian, T. Tang e S. Bhattacharjee, "Molecular Dynamics Investigation on the Aggregation of Violanthrone78-Based Model Asphaltenes in Toluene," *Energy & Fuels*, vol. 28, p. 3604-3613, 2014.
- [9] T. F. Headen, E. S. Boek e N. T. Skipper, "Evidence for Asphaltene Nanoaggregation in Toluene and Heptane from Molecular Dynamics Simulations," *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 1220-1229, 2009.
- [10] L. Goual, M. Sedghi, X. Wang e Z. Zhu, "Asphaltene Aggregation and Impact of Alkylphenols," *Langmuir*, vol. 30, pp. 5394-5403, 2014.
- [11] E. Rogel e O. Leo'n, "Study of the Adsorption of Alkyl-Benzene-Derived Amphiphiles on an Asphaltene Surface Using Molecular Dynamics Simulations," *Energy & Fuels*, vol. 15, pp. 1077-1086, 2001.
- [12] M. Sedghi, W. W. Lamia Goual e J. Kubelka, "Effect of Asphaltene Structure on Association and Aggregation Using Molecular Dynamics," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 117, pp. 5765-5776, 2013.
- [13] D. L. Gonzalez, F. M. Vargas, G. J. Hirasaki e W. G. Chapman, "Modeling Study of CO₂-Induced Asphaltene Precipitation," *Energy & Fuels*, vol. 22, p. 757-762, 2008.
- [14] T. F. Headen e E. S. Boek, "Molecular Dynamics Simulations of Asphaltene Aggregation in Supercritical Carbon Dioxide with and without Limonene," *Energy Fuels*, vol. 25, p. 503-508, 2011.
- [15] M. L. Greenfield, "Molecular modelling and simulation of asphaltenes and bituminous materials," *International Journal of Pavement Engineering*, vol. 12, pp. 325-341, 2011.

- [16] W. Smith, T. Forester e I. Todorov, The DL_POLY Classic User Manual, Daresbury Laboratory, 2012.
- [17] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell e J. Tirado-Rives, "Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 11225-11236, 1996.
- [18] Udier–Blagovic, M. Tirado, P. M. de, S. A. Pearlman e W. L. Jorgensen, "Accuracy of free energies of hydration using CM1 and CM3 Atomic Groups," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 25, p. 1322–1332, 2004.
- [19] H. Kashiwagi, T. Hashimoto, Y. Tanaka, H. Kubota e T. Makita, "Thermal Conductivity and Density of Toluene in the Temperature Range 273-373 K at Pressures up to 250 MPa," *International Journal of Thermophysics*, vol. 3, p. 201–215, 1982.
- [20] K. R. Harris, J. J. Alexander, T. Goscinska, W. L. A. Rakesh Malhotra b e J. H. Dymond, "Temperature and density dependence of the selfdiffusion coefficients of liquid n-octane and toluene," *Molecular Physics*, vol. 78, pp. 235-248, 1993.
- [21] D. I. Sagdeev, M. G. Fomina, G. K. Mukhamedzyanov e I. M. Abdulagatov, "Experimental Study of the Density and Viscosity of n-Heptane at Temperatures from 298 K to 470 K and Pressure up to 245 MPa," *International Journal of Thermophysics*, vol. 34, pp. 1-13, 2013.
- [22] F. A. L. Dullien, "Predictive equations for self-diffusion in liquids: A different approach," *AIChE Journal*, vol. 18, pp. 72-70, 1972.
- [23] S. Ferreira, F. Barreira, L. Spinelli, P. S. K. Leal e E. Lucas, "Comparison between asphaltenes (sub)fractions extracted from two different asphaltic residues: Chemical characterization and phase behavior," *Química Nova*, vol. 39, pp. 26-31, 2016.
- [24] C. Caleman, P. J. Maaren, M. Hong, J. S. Hub, L. T. Costa e D. Spoel, "Force Field Benchmark of Organic Liquids: Density, Enthalpy of Vaporization, Heat Capacities, Surface Tension, Isothermal Compressibility, Volumetric Expansion Coefficient, and Dielectric Constant," *J. Chem. Theor. Comput*, vol. 8, pp. 61-74, 2012.
- [25] G. K. Jorgensen e L. William, "Performance of the AMBER94, MMFF94, and OPLS-AA Force Fields for Modeling Organic Liquids," *J. Phys. Chem*, vol. 100, p. 18010–18013, 1996.
- [26] J. G. Harris e K. H. Yungt, "Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by a Simple Molecular Model," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 12021-12024, 1995.
- [27] P. Linstrom e W. Mallard, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>.
- [28] A. Y. Toukmaji e J. A. B. Jr., "Ewald summation techniques in perspective: a survey," *Computer Physics Communications*, vol. 95, pp. 73-92, 1996.
- [29] W. Humphrey, A. Dalke e K. Schulten, "VMD - Visual Molecular Dynamics," *J. Molec. Graphics*, vol. 14, pp. 33-38, 1996.
- [30] M. Brehm e B. Kirchner, "TRAVIS - A Free Analyzer and Visualizer for Monte Carlo and Molecular Dynamics Trajectories," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 51, p. 2007–2023, 2011.

- [31] C. E. S. Bernardes, P. M. E. M. Lopes e J. N. Canongia, "The Structure of Aqueous Solutions of a Hydrophilic Ionic Liquid: The Full Concentration Range of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and Water," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, pp. 2067-2074, 2011.
- [32] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, J. Kenneth M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell e P. A. Kollman, "A Second Generation Force Field for the Simulations of Proteins, Nucleic Acid, and Organic Molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, pp. 5179-5197, 1995.
- [33] G. Pranami e M. H. Lamm, "Estimating Error in Diffusion Coefficients Derived from Molecular Dynamics Simulations," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 11, p. 4586–4592, 2015.

Anexos

Anexo A: Parâmetros e funções do OPLS-AA e Modelos Moleculares

As simulações de dinâmica molecular foram realizadas usando o campo de forças OPLS-AA. O campo de forças permite o cálculo da energia potencial total U do sistema:

$$U_{Total} = U_{\text{átomos não-ligados}} + U_{\text{ligações}} + U_{\text{flexão de ângulos}} + U_{\text{torção de diedros}} \quad (3)$$

$$U_{\text{átomos não-ligados}} = \sum_i \sum_j 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad (4)$$

$$U_{\text{ligações}} = \sum_{\text{ligações}} \frac{K_r}{2} (r - r_{eq})^2 \quad (5)$$

$$U_{\text{flexão de ângulos}} = \sum_{\text{ângulos}} \frac{K_\theta}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (6)$$

$$U_{\text{torção de diedros}} = \sum_{\text{torção}, i} \frac{V_1^i}{2} [1 + \cos(\phi_i)] + \frac{V_2^i}{2} [1 - \cos(2\phi_i)] + \frac{V_3^i}{2} [1 + \cos(3\phi_i)] \quad (7)$$

Nas equações acima r_{ij} é a distância entre os centros interativos i e j , ε_{ij} e σ_{ij} são os parâmetros de energia e tamanho do potencial de par dos mesmos centros interativos; q_i e q_j são as cargas parciais dos centros interativos; e é a carga elementar; ε_0 é a permissividade no vácuo; r e θ são a distância de ligação e ângulo; r_{eq} e θ_{eq} são a distância de ligação e o ângulo de equilíbrio; K_r e K_θ são as constantes de forças harmônicas para o estiramento da ligação e a flexão dos ângulos, respetivamente; V_k^i são os parâmetros de torção para cada ângulo diedro (ϕ_i).

Nos campos de forças dos modelos deste trabalho foram aplicados diedros impróprios, descritos pela mesma função que os diedros próprios, que permitem restringir a geometria da molécula, neste caso para assegurar a que os anéis aromáticos se mantivessem planos.

1) Tolueno

A Figura 32 representa o modelo molecular do tolueno com a nomenclatura atômica utilizada na construção do campo de forças.

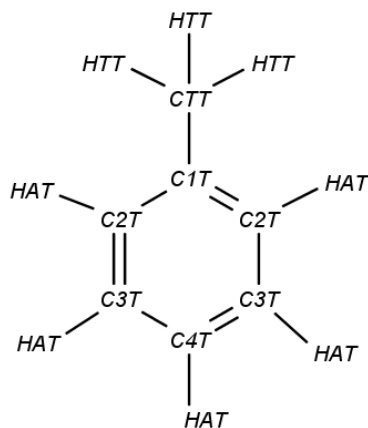


Figura 32 – Modelo molecular do Tolueno.

Tabela 9 - Parâmetros de interação entre átomos não-ligados do tolueno. [17], [18] (Equação 4)

Átomo	q_i	σ_{ii} (Å)	ϵ_{ii} (KJ/mol)
CTT	-0.197	3.50	0.27614
C1T	-0.081	3.55	0.29288
C2T	-0.147	3.55	0.29288
C3T	-0.145	3.55	0.29288
C4T	-0.154	3.55	0.29288
HTT	0.092	2.50	0.12552
HAT	0.148	2.42	0.12552

De forma a facilitar a leitura, a nomenclatura das seguintes tabelas foi simplificada onde:

- C1T, C2T, C3T e C4T correspondem a CA;
- HAT corresponde a HA;
- CTT corresponde a CT;
- HTT corresponde a HC.

Tabela 10 - Parâmetros das ligações do tolueno. [32] (Equação 5)

Ligação	r_{eq} (Å)	K_r (KJ/mol)
CT – HC	1.090	n.a.
CA – HA	1.080	n.a.
CA – CT	1.510	2652.7
CA – CA	1.400	3924.6

Tabela 11 - Parâmetros de flexão do ângulo de ligação do tolueno. [32] (Equação 6)

Ângulo	θ_{eq} (°)	K_r (KJ/mol)
HC – CT – HC	107.8	276.1
CA – CT – HC	109.5	418.5
CA – CA – CT	120.0	585.8
CA – CA – HA	120.0	292.9
CA – CA – CA	120.0	527.2

Tabela 12 - Parâmetros de torção de diedros do tolueno. [32] (Equação 7)

Diedro	V1	V2	V3
CA – CA – CT – HC	0	0	0
CA – CA – CA – CT	0	30.334	0
CT – CA – CA – HA	0	30.334	0
CA – CA – CA – HA	0	30.334	0
CA – CA – CA – CA	0	30.334	0
HA – CA – CA – HA	0	30.334	0
Diedros Impróprios			
CA – CT – CA – CA	0	9.2048	0
CA – HA – CA – CA	0	9.2048	0

2) Heptano

A Figura 33 representa o modelo molecular do heptano com a nomenclatura atômica utilizada na construção do campo de forças em que os átomos de hidrogénio que não estão representados correspondem na nomenclatura a HCH.

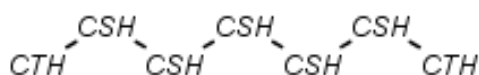


Figura 33 - Modelo molecular do Heptano.

Tabela 13 – Parâmetros de interação entre os átomos não-ligados do heptano. [17] (Equação 4)

Átomo	q_i	σ_{ii} (Å)	ϵ_{ii} (KJ/mol)
CTH	-0.180	3.50	0.276144
CSH	-0.120	3.50	0.276144
HCH	0.060	2.50	0.125520

De forma a facilitar a leitura, a nomenclatura das seguintes tabelas foi simplificada onde:

- CSH e CTH correspondem a CT;
- HCH corresponde a HC.

Tabela 14 - Parâmetros das ligações do heptano. [17] (Equação 5)

Ligação	r_{eq} (Å)	K_r (KJ/mol)
CT – HC	1.09	n.a.
CT – CT	1.529	2242.624

Tabela 15 - Parâmetros de flexão do ângulo de ligação do heptano. [17] (Equação 6)

Ângulo	θ_{eq} (°)	K_r (KJ/mol)
HC – CT – CH	107.8	276.144
CT – CT – CT	112.7	488.273
CT – CT – HC	110.7	313.80

Tabela 16 - Parâmetros de torção de diedros do heptano. [17] (Equação 7)

Diedro	V1	V2	V3
HC – CT – CT – HC	0	0	1.3305120
HC – CT – CT – CT	0	0	1.5313144
CT – CT – CT – CT	7.280160	-0.65688	1.1673360

3) Asfalteno

A Figura 34 representa o modelo molecular do asfalteno com a nomenclatura atômica utilizada na construção do campo de forças em que os átomos de hidrogénio que não se encontram representados correspondem na nomenclatura a HTA.

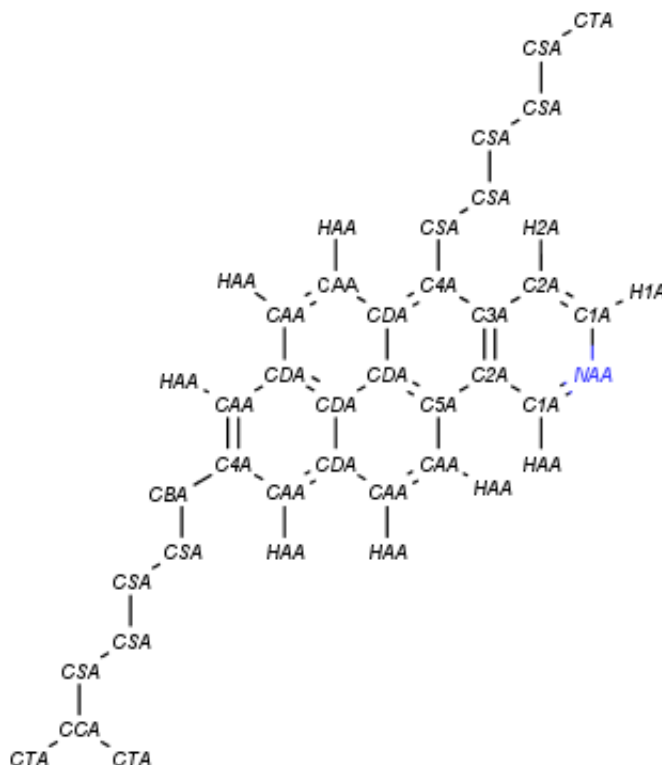


Figura 34 - Modelo Molecular do Asfalteno.

Tabela 17 - Parâmetros de interação entre os átomos não-ligados do asfalteno. [17], [24] (Equação 4)

Átomo	q_i	σ_{ii} (Å)	ϵ_{ii} (KJ/mol)
CCA	-0.060	3.50	0.27614
CTA	-0.180	3.50	0.27614
HTA	0.060	2.50	0.12552
CSA	-0.120	3.50	0.27614
CBA	-0.005	3.50	0.27614
CAA	-0.115	3.55	0.29288
HAA	0.115	2.42	0.12552
CDA	0	3.55	0.29288
C5A	0.155	3.55	0.29288
C4A	-0.050	3.55	0.29288
C2A	-0.447	3.55	0.29288
C3A	0.227	3.55	0.29288
H2A	0.155	2.42	0.12552
C1A	0.473	3.55	0.12552
NAA	-0.678	3.25	0.71128

De forma a facilitar a leitura, a nomenclatura das seguintes tabelas foi simplificada onde:

- CBA, CCA, CSA e CTA correspondem CT;
- HTA corresponde a HC;

- CAA, CDA, C1A, C2A, C3A, C4A e C5A correspondem a CA;
- HAA, H1A e H2A correspondem a HA;
- NAA corresponde a NC.

Tabela 18 - Parâmetros das ligações do asfalto. [17] (Equação 5)

Ligação	r_{eq} (Å)	K_r (KJ/mol)
CT – HC	1.090	n.a.
CA – HA	1.080	n.a.
CT – CT	1.529	2242.6
CA – CT	1.510	2652.7
CA – CA	1.400	3924.6
CA – NC	1.339	4041.7

Tabela 19 - Parâmetros de flexão dos ângulos de ligação do asfalto. [17], [25], [32] (Equação 6)

Ângulo	θ_{eq} (°)	K_r (KJ/mol)
CT – CT – CT	112.7	488.3
CT – CT – HC	110.7	313.8
HC – CT – HC	107.8	276.1
CA – CT – CT	114.0	527.2
CA – CT – HC	109.5	292.8
CA – CA – CT	120.0	585.8
CA – CA – CA	120.0	527.2
CA – CA – HA	120.0	292.9
CA – CA – NC	124.0	585.8
HA – CA – NC	116.0	292.9
CA – NC – CA	117.0	585.8

Tabela 20 - Parâmetros de torção dos diedros do asfalto. [17], [25], [32] (Equação 7)

Diedro	V1	V2	V3
CT – CT – CT – HC	0	0	1.2552
HC – CT – CT – HC	0	0	1.2552
CT – CT – CT – CT	5.4392	-0.20920	0.8368
CA – CT – CT – CT	5.4392	-0.20920	0.8368
CA – CT – CT – HC	0	0	1.9330
CA – CT – CT – CT	0	0	0
CA – CA – CT – HC	0	0	0
CT – CA – CA – CA	0	30.3340	0
CT – CA – CA – HA	0	30.3340	0
CA – CA – CA – CA	0	30.3340	0
CA – CA – CA – HA	0	30.3340	0
HA – CA – CA – HA	0	30.3340	0
CA – CA – CA – NC	0	30.3340	0
CA – NC – CA – CA	0	30.3340	0
HA – CA – CA – NC	0	30.3340	0
Diedros Impróprios			
CA – CA – CA – CA	0	9.20480	0
CA – CA – HA – CA	0	9.20480	0
CA – CT – CA – HA	0	9.20480	0
CA – HA – CA – CA	0	9.20480	0
CA – CA – CT – CA	0	9.20480	0
CA – HA – CA – NC	0	9.20480	0
CA – HA – NC – CA	0	9.20480	0

4) Cardanol

A Figura 35 representa o modelo molecular do cardanol com a nomenclatura atômica utilizada na construção do campo de forças em que os átomos de hidrogênio que não se encontram representados correspondem na nomenclatura a HTC.

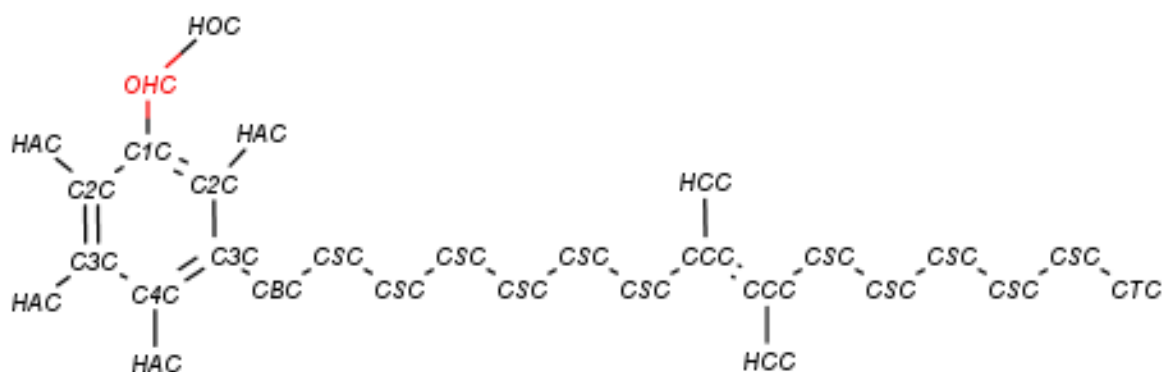


Figura 35 - Modelo Molecular do Cardanol.

Tabela 21 - Parâmetros de interação entre os átomos não- ligados do cardanol. [17], [24] (Equação 4)

Átomo	q_i	σ_{ii} (Å)	ϵ_{ii} (KJ/mol)
OHC	-0.585	3.07	0.71128
HOC	0.435	0	0
C1C	0.150	3.55	0.29288
C2C	-0.115	3.55	0.29288
C3C	-0.115	3.55	0.29288
C4C	-0.115	3.55	0.29288
HAC	0.115	2.42	0.12552
CBC	-0.005	3.50	0.276144
CSC	-0.12	3.50	0.276144
CCC	-0.115	3.55	0.317984
HCC	0.115	2.42	0.12552
CTC	-0.180	3.50	0.276144
HTC	0.06	2.50	0.12552

De forma a facilitar a leitura, a nomenclatura das seguintes tabelas foi simplificada onde:

- OHC corresponde a OH;
- HOC corresponde a HO;
- C1C, C2C, C3C e C4C correspondem a CA;
- CBC, CSC e CTC correspondem a CT;
- CCC corresponde a CM;
- HTC e HCC correspondem a HC;
- HAC corresponde a HA.

Tabela 22 - Parâmetros das ligações do cardanol. [17] (Equação 5)

Ligação	r_{eq} (Å)	K_r (KJ/mol)
HO - OH	0.945	n.a.
CA - HA	1.080	n.a.
CT - HC	1.090	n.a.
CM - HC	1.080	n.a.
CA - OH	1.364	3765.6
CA - CA	1.400	3924.6
CA - CT	1.510	2652.7
CT - CT	1.529	2242.6
CM - CT	1.510	2652.7
CM - CM	1.340	4594.0

Tabela 23 - Parâmetros de flexão dos ângulos de ligação do cardanol. [17], [32], [25] (Equação 6)

Ângulo	θ_{eq} (°)	K_r (KJ/mol)
CA - OH - HO	113.0	292.9
CA - CA - OH	120.0	585.8
CA - CA - CA	120.0	527.2
CA - CA - HA	120.0	292.9
CA - CA - CT	120.0	585.8
CA - CT - CT	114.0	527.2
CA - CT - HC	109.5	292.9
CT - CT - HC	110.7	313.8
HC - CT - HC	107.8	276.1
CT - CT - CT	112.7	488.3
CM - CT - CT	111.1	527.2
CM - CT - HC	109.5	292.9
CM - CM - CT	124.0	585.8
CT - CM - HC	117.0	292.9
CM - CM - HC	120.0	292.9

Tabela 24 - Parâmetros de torção dos diedros do cardanol. [17], [32], [25] (Equação 7)

Diedro	V1	V2	V3
CA – CA – OH – HO	0	7.0375	0
CA – CA – CA – OH	0	30.334	0
HA – CA – CA – OH	0	30.334	0
CA – CA – CA – CA	0	30.334	0
CA – CA – CA – HA	0	30.334	0
CA – CA – CA – CT	0	30.334	0
CT – CA – CA – HA	0	30.334	0
HA – CA – CA – HA	0	30.334	0
CA – CA – CT – CT	0	0	0
CA – CA – CT – HC	0	0	0
CA – CT – CT – CT	5.4392	-0.2092	0.8368
CA – CT – CT – HC	0	0	1.9330
CT – CT – CT – HC	0	0	1.2552
HC – CT – CT – HC	0	0	1.2552
CT – CT – CT – CT	5.4392	-0.2092	0.8368
CM – CT – CT – CT	5.4392	-0.2092	0.8368
CM – CT – CT – HC	0	0	1.5313
CM – CM – CT – CT	1.4477	1.6945	-3.7823
CT – CT – CM – HC	0	0	0
CM – CM – CT – HC	0	0	-1.5565
HC – CM – CT – HC	0	0	1.3305
CT – CM – CM – CT	87.864	0	29.288
CT – CM – CM – HC	87.864	0	29.288
HC – CM – CM – HC	87.864	0	29.288
Diedros Impróprios			
CA – OH – CA – CA	0	9.20480	0
CA – HA – CA – CA	0	9.20480	0
CA – CT – CA – CA	0	9.20480	0
CA – CA – HA – CA	0	9.20480	0
CM – CT – CM – HC	0	62.760	0

5) Policardanol por Adição

A Figura 36 representa o modelo molecular do policardanol com a nomenclatura atômica utilizada na construção do campo de forças, em que os átomos de hidrogénio que não se encontram representados correspondem na nomenclatura a HTP.

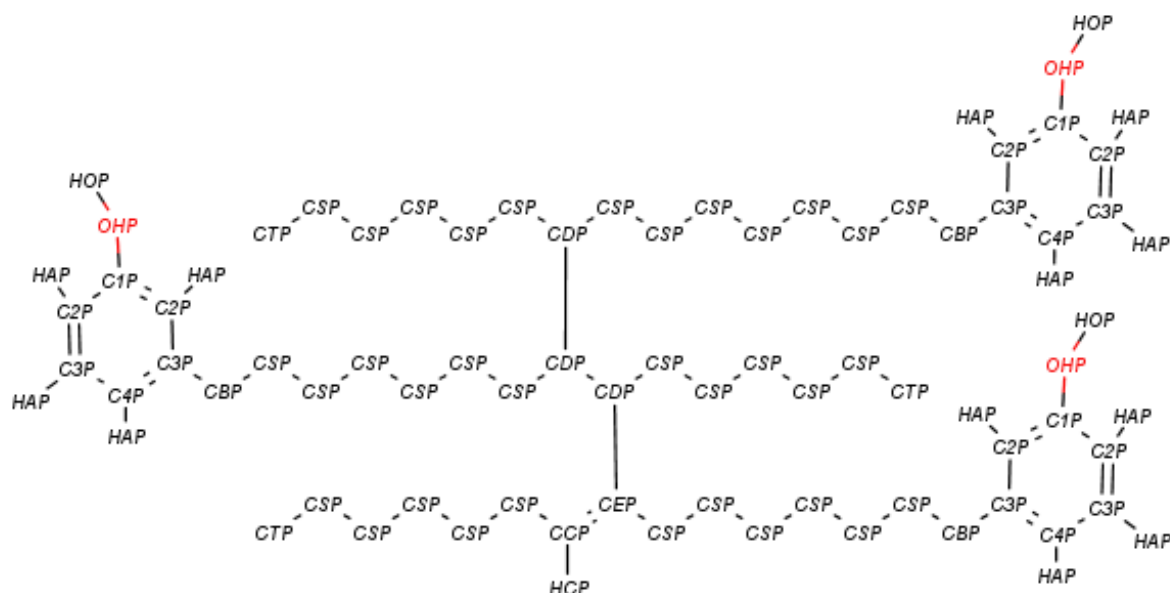


Figura 36 - Modelo Molecular do Policardanol de Poliadição.

Tabela 25 - Parâmetros de interação entre os átomos não-ligados do policardanol. [17] [24] (Equação 4)

Átomo	q_i	σ_{ii} (Å)	ϵ_{ii} (KJ/mol)
OHP	-0.585	3.07	0.71128
HOP	0.435	0	0
C1P	0.150	3.55	0.29288
C2P	-0.115	3.55	0.29288
C3P	-0.115	3.55	0.29288
C4P	-0.115	3.55	0.29288
HAP	0.115	2.42	0.12552
CBP	-0.005	3.50	0.276144
HCP	0.115	2.42	0.12552
CTP	-0.180	3.50	0.276144
HTP	0.060	2.50	0.12552
CEP	0	3.55	0.317984
CDP	-0.060	3.50	0.276144

De forma a facilitar a leitura, a nomenclatura das seguintes tabelas foi simplificada onde:

- OHP corresponde a OH;
- HOP corresponde a HO;
- C1P, C2P, C3P e C4P correspondem a CA;
- CBP, CSP, CDP e CTP correspondem a CT;
- CEP e CCP correspondem a CM;
- HTP e HCP correspondem a HC;

- HAP corresponde a HA.

Tabela 26 - Parâmetros das ligações do policardanol. [17] (Equação 5)

Ligação	r_{eq} (Å)	K_r (KJ/mol)
HO - OH	0.945	n.a.
CA - HA	1.080	n.a.
CT - HC	1.090	n.a.
CM - HC	1.080	n.a.
CA - OH	1.364	3765.6
CA - CA	1.400	3924.6
CA - CT	1.510	2652.7
CT - CT	1.529	2242.6
CM - CT	1.510	2652.7
CM - CM	1.340	4594.0

Tabela 27 - Parâmetros de flexão dos ângulos do policardanol. [17] [25] [32] (Equação 6)

Ângulo	θ_{eq} (°)	K_r (KJ/mol)
CA - OH - HO	113.0	292.9
CA - CA - OH	120.0	585.8
CA - CA - CA	120.0	527.2
CA - CA - HA	120.0	292.9
CA - CA - CT	120.0	585.8
CA - CT - CT	114.0	527.2
CA - CT - HC	109.5	292.9
CT - CT - HC	110.7	313.8
HC - CT - HC	107.8	276.1
CT - CT - CT	112.7	488.3
CM - CT - CT	111.1	527.2
CM - CT - HC	109.5	292.9
CM - CM - CT	124.0	585.8
CT - CM - HC	117.0	292.9
CM - CM - HC	120.0	292.9

Tabela 28 - Parâmetros de torção dos diedros do policardanol. [17] [25] [32] (Equação 7)

Diedro	V1	V2	V3
CA – CA – OH – HO	0	7.0375	0
CA – CA – CA – OH	0	30.334	0
HA – CA – CA – OH	0	30.334	0
CA – CA – CA – CA	0	30.334	0
CA – CA – CA – HA	0	30.334	0
CA – CA – CA – CT	0	30.334	0
CT – CA – CA – HA	0	30.334	0
HA – CA – CA – HA	0	30.334	0
CA – CA – CT – CT	0	0	0
CA – CA – CT – HC	0	0	0
CA – CT – CT – CT	5.4392	-0.2092	0.8368
CA – CT – CT – HC	0	0	1.9330
CT – CT – CT – HC	0	0	1.2552
HC – CT – CT – HC	0	0	1.2552
CT – CT – CT – CT	5.4392	-0.2092	0.8368
CM – CT – CT – CT	5.4392	-0.2092	0.8368
CM – CT – CT – HC	0	0	1.5313
CM – CM – CT – CT	1.4477	1.6945	-3.7823
CT – CT – CM – HC	0	0	0
CM – CM – CT – HC	0	0	-1.5565
HC – CM – CT – HC	0	0	1.3305
CT – CM – CM – CT	87.864	0	29.288
CT – CM – CM – HC	87.864	0	29.288
HC – CM – CM – HC	87.864	0	29.288
CT – CM – CT – CT	11.786	-0.7071	2.2719
CT – CM – CT – HC	0	0	1.2552
Diedros Impróprios			
CA – OH – CA – CA	0	9.20480	0
CA – HA – CA – CA	0	9.20480	0
CA – CT – CA – CA	0	9.20480	0
CA – CA – HA – CA	0	9.20480	0
CM – CT – CM – HC	0	62.760	0
CM – CT – CM – CT	0	62.760	0

6) Policardanol por Condensação

A Figura 37 representa o modelo molecular do policardanol com a nomenclatura atômica utilizada na construção do campo de forças, em que os átomos de hidrogénio que não se encontram representados correspondem na nomenclatura a HTP.

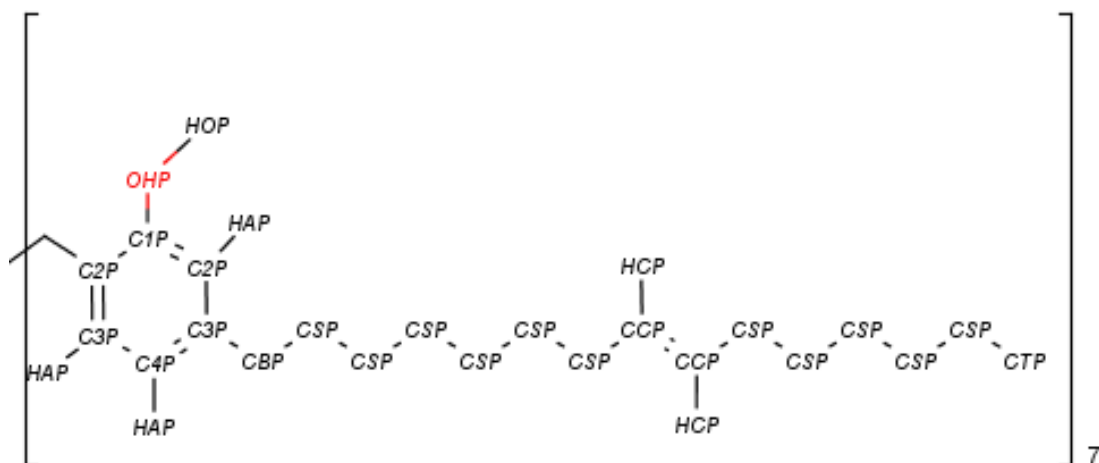


Figura 37 - Modelo molecular do policardanol por condensação.

Tabela 29 - Parâmetros de interação entre átomos não-ligados do policardanol. [17] [24] (Equação 4)

Átomo	q_i	σ_{ii} (Å)	ϵ_{ii} (KJ/mol)
OHP	-0.585	3.07	0.71128
HOP	0.435	0	0
C1P	0.150	3.55	0.29288
C2P	-0.115	3.55	0.29288
C3P	-0.115	3.55	0.29288
C4P	-0.115	3.55	0.29288
HAP	0.115	2.42	0.12552
CBP	-0.005	3.50	0.276144
CSP	-0.12	3.50	0.276144
CCP	-0.115	3.55	0.317984
HCP	0.115	2.42	0.12552
CTP	-0.180	3.50	0.276144
HTP	0.06	2.50	0.12552
CDP	0.11	3.50	0.276144

De forma a facilitar a leitura, a nomenclatura das seguintes tabelas foi simplificada onde:

- OHP corresponde a OH;
- HOP corresponde a HO;
- C1P, C2P, C3P e C4P correspondem a CA;
- CBP, CSP, CDP e CTP correspondem a CT;
- CCP corresponde a CM;

- HTP e HCP correspondem a HC;
- HAP corresponde a HA.

Tabela 30 - Parâmetros das ligações do Policardanol. [17] (Equação 5)

Ligação	r_{eq} (Å)	K_r (KJ/mol)
HO - OH	0.945	n.a.
CA - HA	1.080	n.a.
CT - HC	1.090	n.a.
CM - HC	1.080	n.a.
CA - OH	1.364	3765.6
CA - CA	1.400	3924.6
CA - CT	1.510	2652.7
CT - CT	1.529	2242.6
CM - CT	1.510	2652.7
CM - CM	1.340	4594.0

Tabela 31 - Parâmetros de flexão dos ângulos do policardanol. [17] [32] [25] (Equação 6)

Ângulo	θ_{eq} (°)	K_r (KJ/mol)
CA - OH - HO	113.0	292.9
CA - CA - OH	120.0	585.8
CA - CA - CA	120.0	527.2
CA - CA - HA	120.0	292.9
CA - CA - CT	120.0	585.8
CA - CT - CT	114.0	527.2
CA - CT - HC	109.5	292.9
CT - CT - HC	110.7	313.8
HC - CT - HC	107.8	276.1
CT - CT - CT	112.7	488.3
CM - CT - CT	111.1	527.2
CM - CT - HC	109.5	292.9
CM - CM - CT	124.0	585.8
CT - CM - HC	117.0	292.9
CM - CM - HC	120.0	292.9
CA - CT - CA	109.5	334.7

Tabela 32 - Parâmetros de torção dos diedros do policardanol. [17] [32] [25] (Equação 7)

Diedro	V1	V2	V3
CA – CA – OH – HO	0	7.0375	0
CA – CA – CA – OH	0	30.334	0
HA – CA – CA – OH	0	30.334	0
CA – CA – CA – CA	0	30.334	0
CA – CA – CA – HA	0	30.334	0
CA – CA – CA – CT	0	30.334	0
CT – CA – CA – HA	0	30.334	0
HA – CA – CA – HA	0	30.334	0
CA – CA – CT – CT	0	0	0
CA – CA – CT – HC	0	0	0
CA – CT – CT – CT	5.4392	-0.2092	0.8368
CA – CT – CT – HC	0	0	1.9330
CT – CT – CT – HC	0	0	1.2552
HC – CT – CT – HC	0	0	1.2552
CT – CT – CT – CT	5.4392	-0.2092	0.8368
CM – CT – CT – CT	5.4392	-0.2092	0.8368
CM – CT – CT – HC	0	0	1.5313
CM – CM – CT – CT	1.4477	1.6945	-3.7823
CT – CT – CM – HC	0	0	0
CM – CM – CT – HC	0	0	-1.5565
HC – CM – CT – HC	0	0	1.3305
CT – CM – CM – CT	87.864	0	29.288
CT – CM – CM – HC	87.864	0	29.288
HC – CM – CM – HC	87.864	0	29.288
CT – CA – CA – OH	0	30.334	
CT – CA – CA – CT	0	30.334	0
Diedros Impróprios			
CA – OH – CA – CA	0	9.20480	0
CA – HA – CA – CA	0	9.20480	0
CA – CT – CA – CA	0	9.20480	0
CA – CA – HA – CA	0	9.20480	0
CM – CT – CM – HC	0	62.760	0

Anexo B: Cálculo dos Coeficientes de Difusão [33]

O coeficiente de difusão (D) de uma partícula pode ser calculado através da relação de Einstein (Equação 8):

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle [\overline{r(t)} - \overline{r(0)}]^2 \rangle \quad (8)$$

Onde $d(=3)$ é a dimensão do sistema, $\overline{r(t)}$ é a posição da partícula no tempo t , $t = 0$ refere-se à origem do tempo e $\langle \rangle$ representa a média ao longo do tempo. $\langle [\overline{r(t)} - \overline{r(0)}]^2 \rangle$ refere-se à média do quadrado do deslocamento de um dado tipo de partícula que aumenta linearmente com o tempo para valores suficientemente grandes de t . Para um sistema tridimensional, D é igual a um sexto do declive da representação gráfica da média do quadrado do deslocamento em função do tempo.

Anexo C: Funções de Distribuição Radial

As funções de distribuição radial foram divididas em quatro partes iguais e analisadas de modo a compreender a evolução do sistema. Como em alguns dos sistema foi notado alguma diferença entre as $g(r)$ parciais, deve-se ter em conta que estes resultados possuem uma incerteza elevada. Nos casos em que se apresentam valores obtidos por integração das rdf, isto é, as contagens das pontes de hidrogénio, os resultados que se encontram representados acima correspondem à rdf total e as incertezas correspondem ao desvio padrão dos quatro blocos.

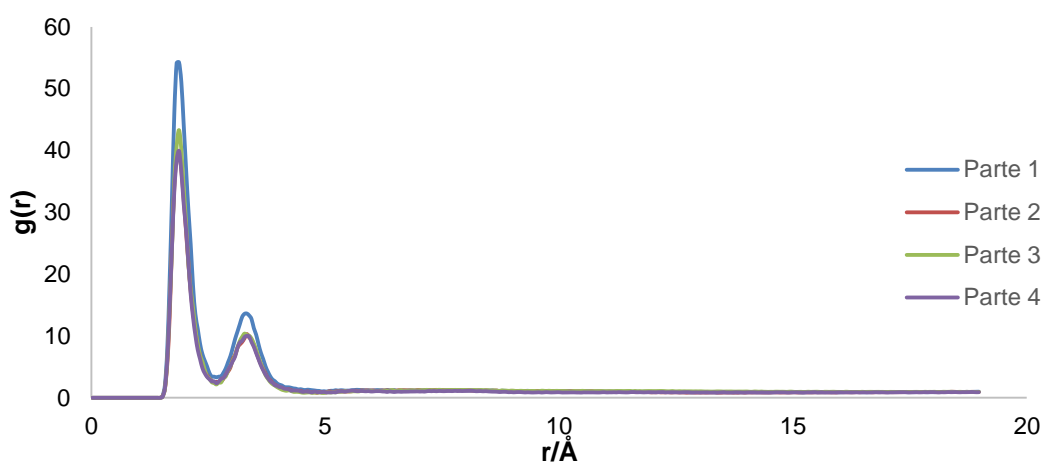


Figura 38 - Função de distribuição radial OHP-HOP do sistema 3P200T100H.

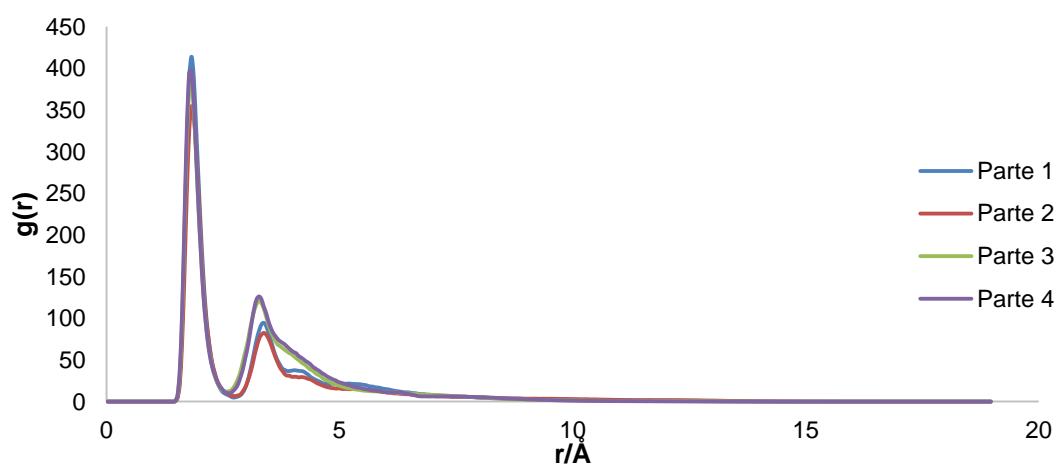


Figura 39 - Função de distribuição radial OHP-HOP do sistema 1PC200T100H.

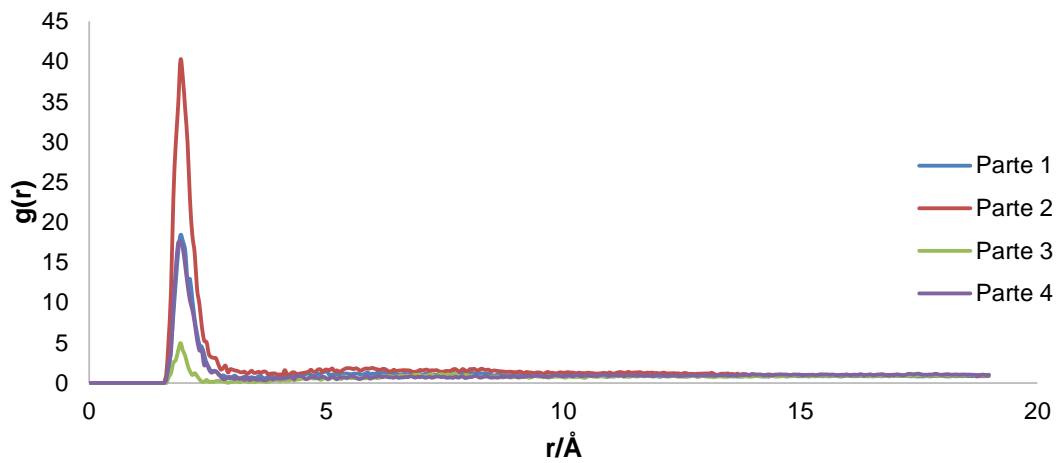


Figura 40 - Função de distribuição radial NAA-HOC para o sistema 1A10C300T.

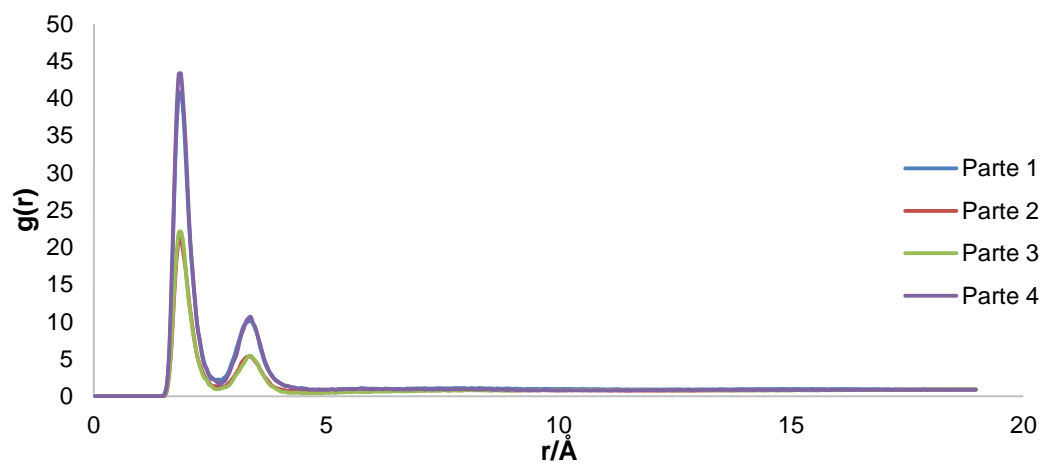


Figura 41 - Função de distribuição radial OHC-HOC para o sistema 1A10C300T.

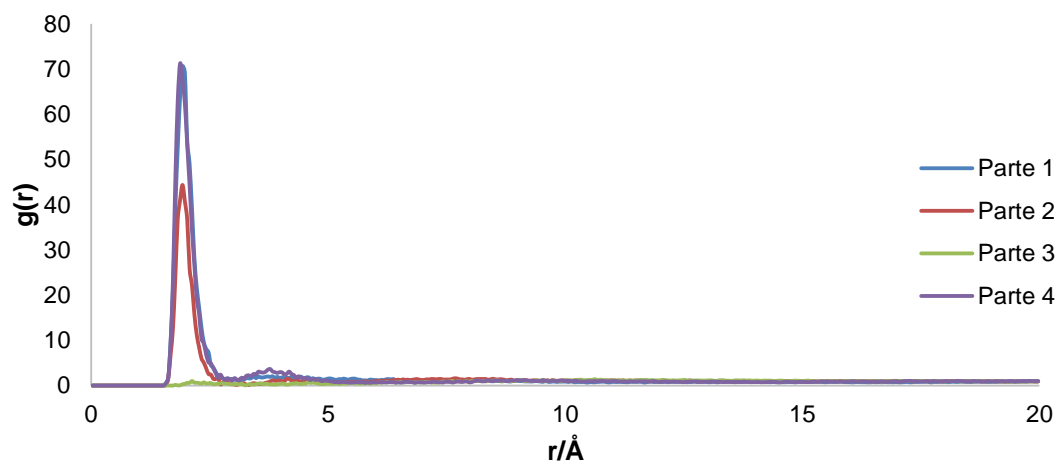


Figura 42 - Função de distribuição radial NAA-HOC para o sistema 1A3P200T100H.

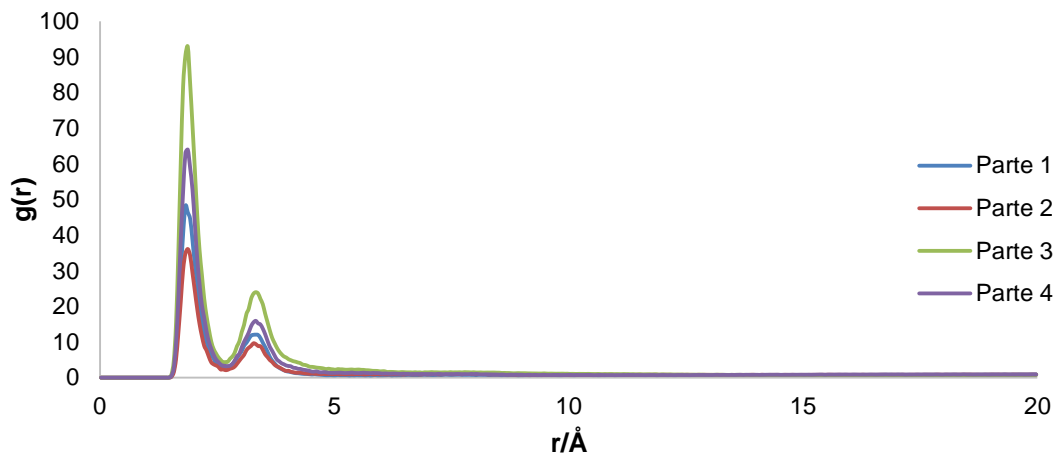


Figura 43 - Função de distribuição radial OHP-HOP para o sistema 1A3P200T100H.

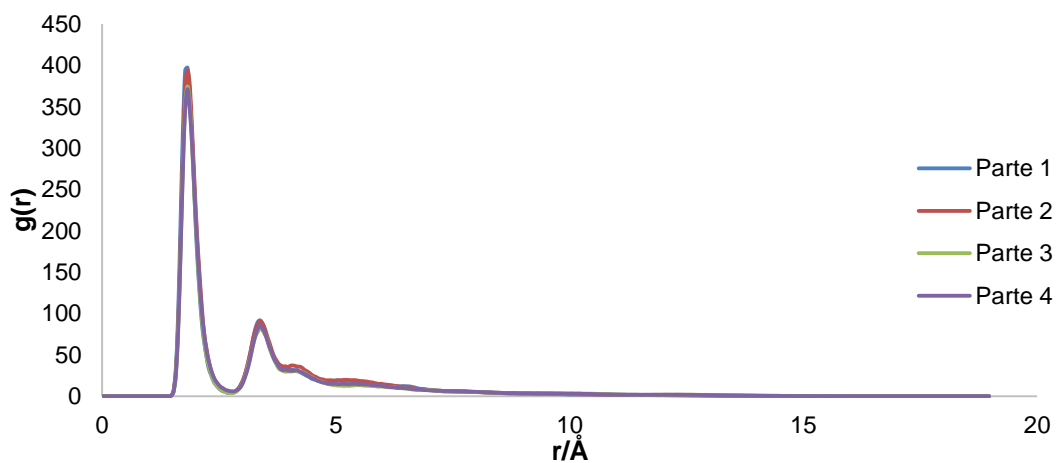


Figura 44 - Função de distribuição radial OHP-HOP para o sistema 1A1PC200T100H.

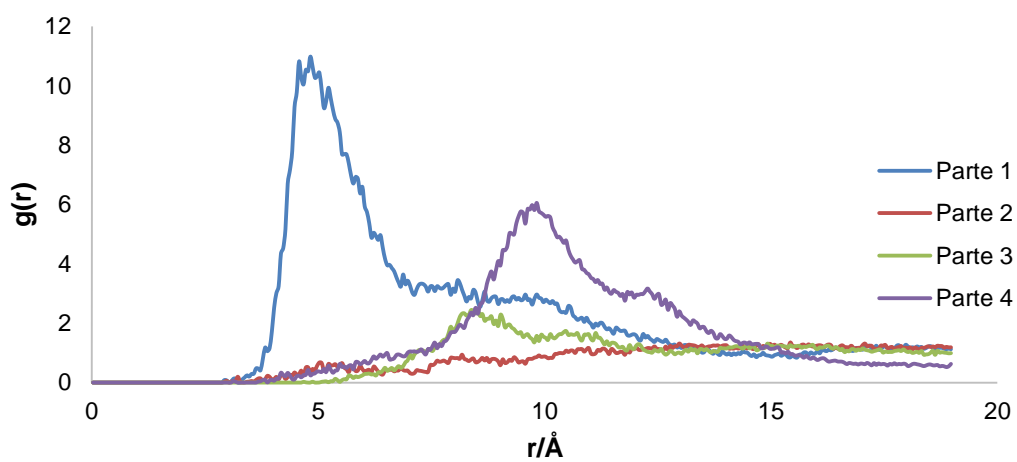


Figura 45 - Função de distribuição radial NAA-HOP para o sistema 1A1PC200T100H.

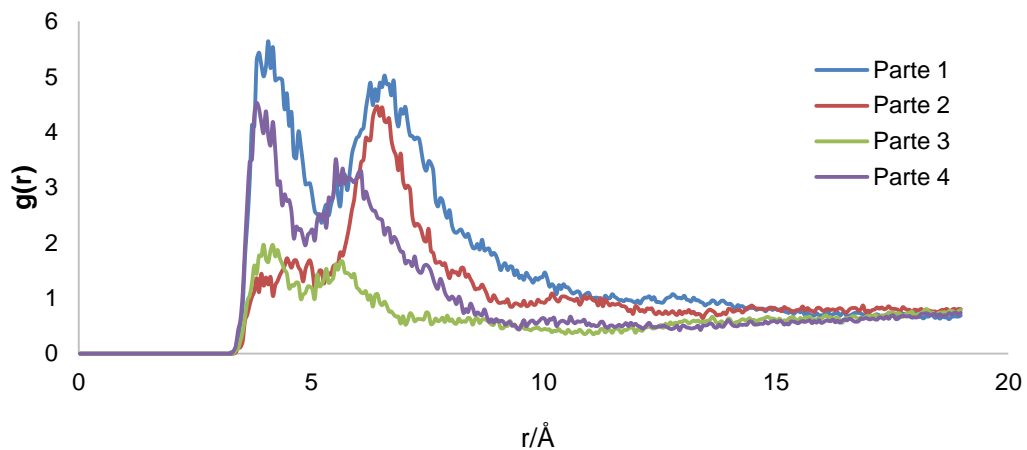


Figura 46 - Função de distribuição radial CDA-CDA para o sistema 5A200T100H.

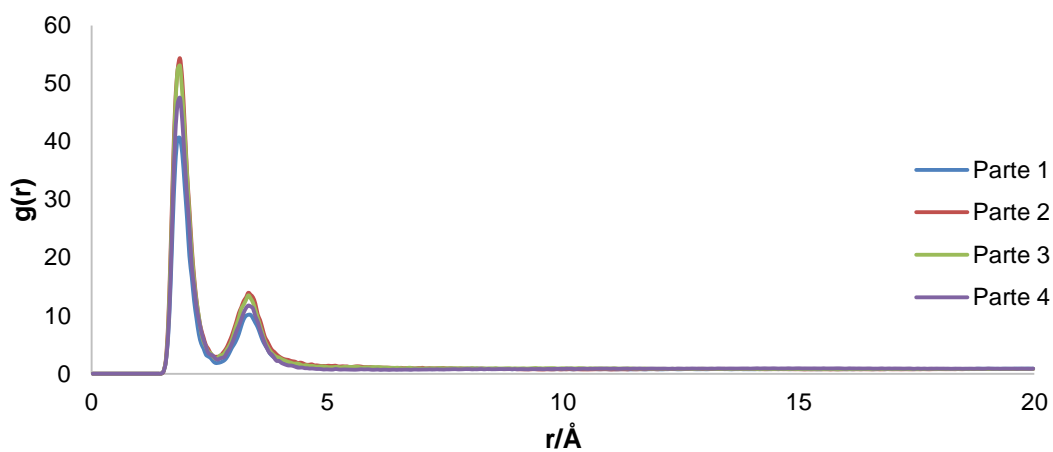


Figura 47 - Função de distribuição radial OHP-HOP do sistema 5A10C200T100H.

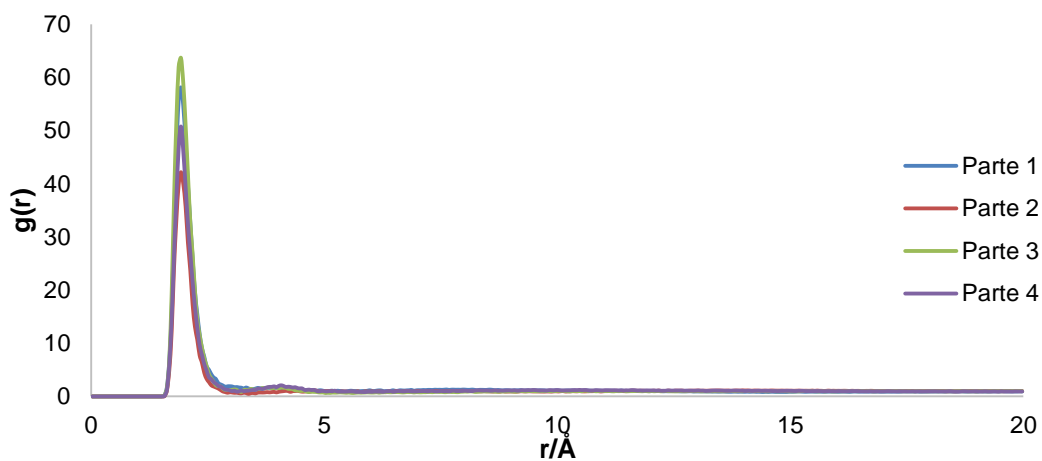


Figura 48 - Função de distribuição radial NAA-HOP do sistema 5A10C200T100H.

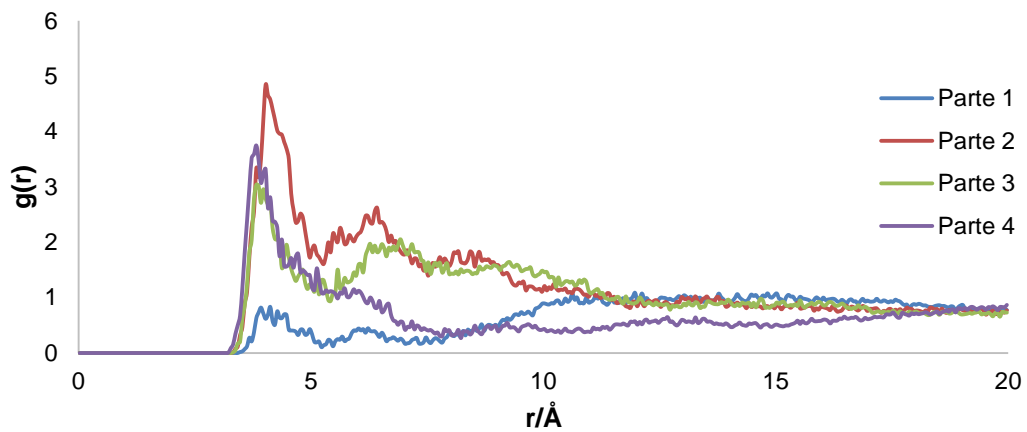


Figura 49 - Função de distribuição radial CDA-CDA do sistema 5A10C200T100H.

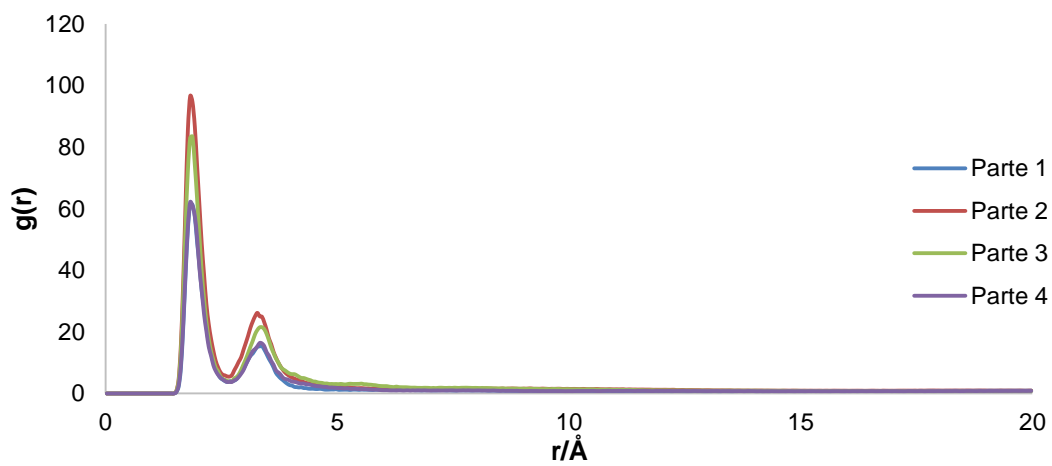


Figura 50 - Função de distribuição radial OHP-HOP do sistema 5A3P200T100H.

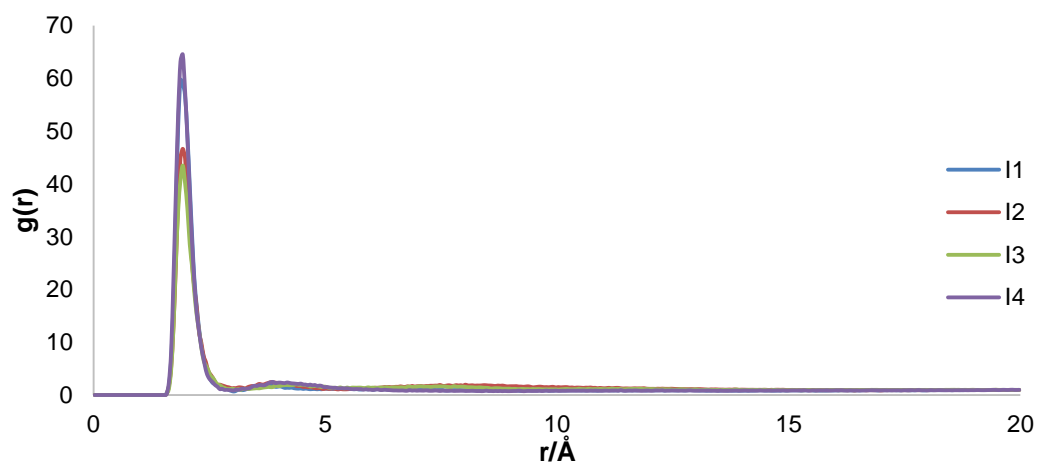


Figura 51 - Função de distribuição radial NAA-HOP do sistema 5A3P200T100H.

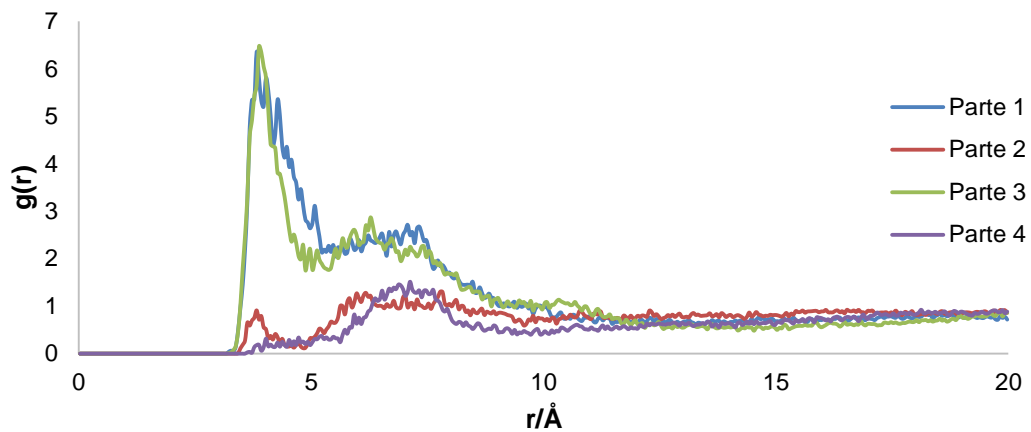


Figura 52 - Função de distribuição radial CDA-CDA do sistema 5A3P200T100H.

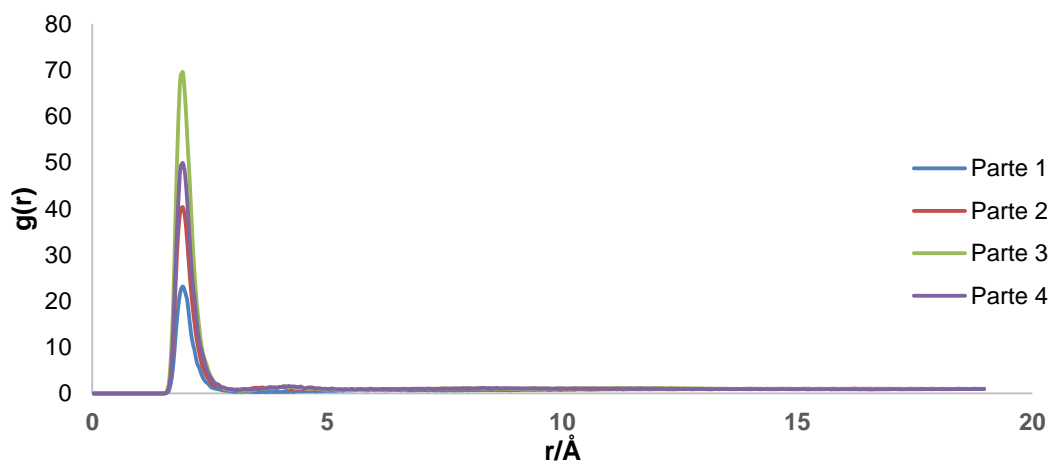


Figura 53 - Função de distribuição radial NAA-HOC para o sistema 5A10C300T.

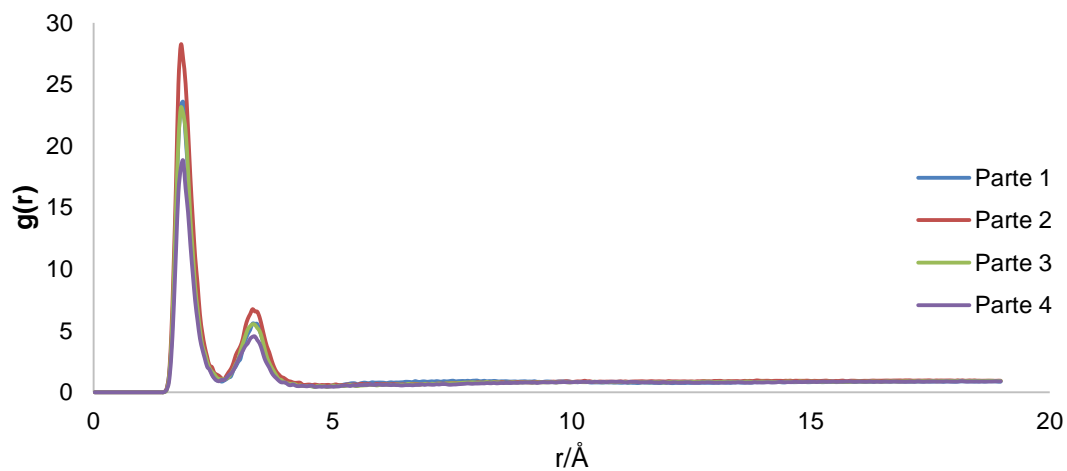


Figura 54 - Função de distribuição radial OHC-HOC para o sistema 5A10C300T.

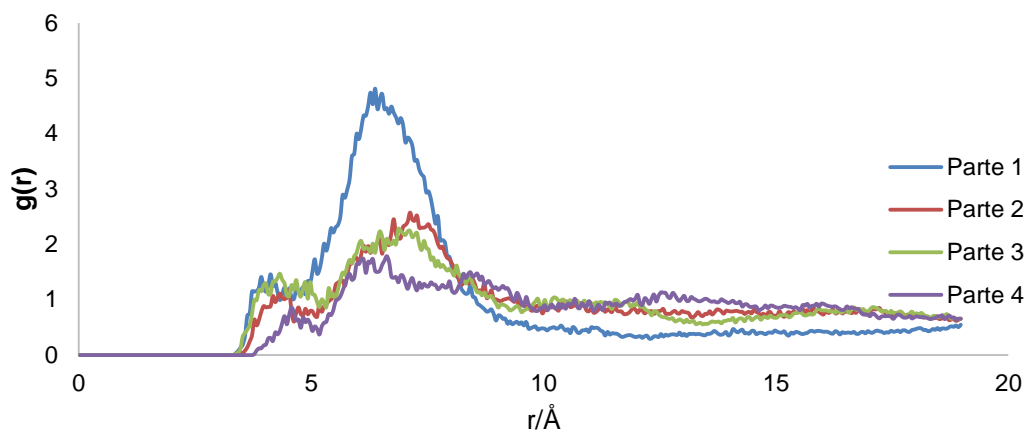


Figura 55 - Função de distribuição radial CDA-CDA para o sistema 5A10C300T.