



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

PEDRO FELIPE GADELHA SILVINO

**ANÁLISE DO GRAU DE AGREGAÇÃO DE ASFALTENO E DA FORMAÇÃO DE
EMULSÃO ÁGUA/ÓLEO ATRAVÉS DE MODELO COARSE GRAIN**

FORTALEZA

2018

PEDRO FELIPE GADELHA SILVINO

ANÁLISE DO GRAU DE AGREGAÇÃO DE ASFALTENO E DA FORMAÇÃO DE
EMULSÃO ÁGUA/ÓLEO ATRAVÉS DE MODELO COARSE GRAIN

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.

FORTALEZA

2018

PEDRO FELIPE GADELHA SILVINO

ANÁLISE DO GRAU DE AGREGAÇÃO DE ASFALTENO E DA FORMAÇÃO DE
EMULSÃO ÁGUA/ÓLEO ATRAVÉS DE MODELO COARSE GRAIN

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Aprovada em: 05/12/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Felipe de Freitas Munarin
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A minha esposa, Rúbia.

A minha filha, Fernanda

Aos meus pais, Pedro e Lúcia.

AGRADECIMENTOS

A Deus por guiar meus passos ao longo desta caminhada, sempre me protegendo e me amando, e por nunca deixar faltar fé.

Ao Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena, pela excelente orientação, compartilhando com muita dedicação e paciência seu conhecimento comigo desde o período de iniciação científica.

Aos participantes da banca examinadora de qualificação: Prof. Dr. Felipe de Freitas Munarin e Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

À minha família: Rúbia, Fernanda, Pedro, Lúcia, Antônio, Lídia, José, Maria, Francisco, Odaisa, Francisca, Dalva, Sandra, Cristina Pedro Filho, Carolina, Sanni, Arthur, Mateus, Vitória, Iury, Sofia, Guilherme, Shirley, Rubem, Antônio, Jurani, Lourdes, Francisco, Ilca, Francisco, Eliane e aos meus demais familiares de forma geral.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFC pela liberação em tempo parcial para conclusão do doutorado, em especial Luciana, Diana, Moisés, Hosiberto, Vitor e Murilo.

Aos amigos do Laboratório de Modelagem e Visualização 3D, Daniel, Alexandre, Ramon, Hugo, Rafael, Leon e Paulo pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

“If you want to understand function, study structure.”

Francis Crick

RESUMO

Asfaltenos são os componentes mais pesado presentes no petróleo e representam uma classe de solubilidade de compostos que são solúveis em tolueno e insolúveis em n-heptano. Devido a variações de pressão, de temperatura ou de composição, os asfaltenos podem precipitar na formação ou nos equipamentos de produção e de processamento, além disso, asfaltenos são alguns dos principais compostos responsáveis pela estabilização das emulsões água/óleo no petróleo bruto. A precipitação de asfalto e a estabilização de emulsões são questões importantes da indústria do petróleo e aumentam o custo de produção. A simulação molecular é uma importante ferramenta para estudar os mecanismos envolvidos nesses fenômenos, trazendo informações valiosas para melhorar os métodos existentes de prevenção de precipitação e emulsão. Técnicas de dinâmica molecular de *Coarse-Grain* (CG) foram aplicadas para simular a precipitação de asfaltenos e a estabilização de emulsões com escalas de tempo e de espaço compatíveis com a complexidade desses sistemas. Uma proposição para um modelo CG de moléculas de asfalto para estas simulações foi parametrizada por comparação com simulações atomísticas. O comportamento do asfalto na interface óleo/água foi estudado através do ângulo entre as moléculas de asfalto e a interface e através do perfil de distribuição de densidade. O efeito da concentração e do tipo de asfalto sobre a tensão interfacial óleo/água foi validado. As evoluções temporais da agregação de moléculas de asfalto em variados óleos modelo heptano/tolueno foram avaliadas e uma metodologia baseada em simulação foi aplicada para determinar o início da precipitação do asfalto. A formação e a estabilização de emulsões foram simuladas, sendo possível determinar a quantidade mínima de asfaltenos necessária para evitar a coalescência das gotículas de água. Os modelos e metodologias propostos neste trabalho podem ser usados para representar sistemas petrolíferos complexos e grandes por meio de simulações com longas durações e descrever o comportamento do asfalto em diferentes condições.

Palavras-chave: Simulação Molecular. Asfalto. Mesoescala. Precipitação. Emulsão.

ABSTRACT

Asphaltenes compounds are the heaviest hydrocarbon fraction in the petroleum and represent a solubility class of compounds that are toluene soluble and n-heptane insoluble. Due changes in pressure, temperature or composition, asphaltenes can precipitate in the formation or in the production and processing equipment, in addition, asphaltenes are some of the main compounds responsible for the stabilization of water/oil emulsions in crude oil. The asphaltene precipitation and the stabilization of emulsions are important petroleum industry issues that increase the production cost. Molecular simulation is an important tool to study the mechanisms involved in these phenomena bring valuable insights to improve the existing methods of precipitation and emulsion prevention. Coarse-Grained (CG) molecular dynamics techniques were applied to simulate the asphaltene precipitation and the stabilization of emulsions with time and space scales compatible with the complexity of these systems. A proposition for an asphaltene molecules CG model for these simulations was parameterized by comparison with atomistic simulations. The behavior of asphaltene at the oil/water interface was studied using the angle between asphaltenes molecules and interface and the density distribution profile. The effect of asphaltene concentration and type on the oil/water interfacial tension was validated. The temporal evolutions of asphaltenes molecules aggregation at several heptane/toluene model oils were evaluated and a simulation-based methodology was applied to determine the onset of asphaltene precipitation. The formation and stabilization of emulsions were simulated, it being possible to determine the minimum amount of asphaltenes necessary to avoid water droplets coalescence. The models and methodologies proposed in this work can be used to represent complex and large petroleum systems by long-time simulations and describe the asphaltene behavior at different conditions.

Keywords: Molecular Simulation. Asphaltene. Mesoscale. Precipitation. Emulsion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Exemplo de estruturas moleculares de asfalto	22
Figura 2.1 – Fluxograma de fracionamento do óleo cru através de um procedimento SARA	28
Figura 2.2 – Envelope de Precipitação de Asfalto (APE): pressão-composição, pressão-temperatura	31
Figura 2.3 – Microscopia ótica de uma emulsão água/óleo	33
Figura 2.4 – Modelo Yen para a macroestrutura de asfalto. A: Cristalitos; B: Agrupamento em Cadeia; C: Partículas; D: Micela; E: Ligação Fraca; F: Lacuna; G: Associação Intracluster; H: Associação Intercluster; I: Resina; J: Camada Simples; K: Petroporfirinas; L: Metal	35
Figura 2.5 – Dimensões de um cristalito de asfalto segundo o modelo Yen	35
Figura 2.6 – Representação do Modelo Yen-Mullins	37
Figura 2.7 – Imagens obtidas por microscopia de força atômica de moléculas de asfalto	38
Figura 2.8 – Estruturas moleculares de asfalto obtidas de diferentes amostras de óleo propostas a partir de imagens de microscopia de força atômica	39
Figura 2.9 – Representação de uma bicamada lipídica através de escala atômica (All-Atom – AA) (a esquerda) e de escala Coarse Grained (CG) (a direita)	42
Figura 2.10 – Estruturas de agregados de asfalto com geometria: (a) face-a-face e (b) em forma de “T”	45
Figura 3.1 – Fluxograma das etapas de uma dinâmica molecular	52
Figura 3.2 – Representação esquemática (2D) da condição de contorno periódica	53
Figura 3.3 – Representação esquemática das forças atuantes sobre uma molécula no interior de uma fase e na região interfacial, e tensão interfacial resultante	60
Figura 3.4 – (a) Exemplo de um perfil distribuição axial de densidade: caixa de simulação e (b) perfil de densidade deste sistema	62
Figura 3.5 – Representações moleculares (a) de água, (b) do tolueno e (c) do n-heptano: (a1, b1, c1) modelos atômicos, (a2, b2, c2) agrupamentos para construção dos modelos CG e (a3, b3, c3) modelos CG	64

Figura 3.6 – Representações moleculares (a) do asfalto do tipo ilha, (b) do asfalto do tipo arquipélago e (c) da resina: (a1, b1 e c1) modelos atômicos e (a2, b2 e c2) modelos CG	66
Figura 3.7 – Modelos moleculares atômicos proposto por Liu, Zhao e Ren (2015) para asfaltos (a1) do tipo carvão e (b1) do tipo petróleo e (a2 e b2) modelos CG propostos para estas moléculas	67
Figura 3.8 – (a) Representação esquemática de um sistema interfacial em detalhe, exemplo de caixa de simulação inicial do sistema interfacial água/óleo: (b) vazia e (c) preenchida. Região da fase água (azul), região da fase óleo (verde) e região interfacial (vermelha)	70
Figura 3.9 – Representação esquemática do ângulo formado entre a interface água/óleo e os planos dos anéis aromáticos condensados das moléculas de asfalto	73
Figura 3.10 – (a) Configuração inicial das caixas de simulação do sistema formados por duas gotas de água em fase óleo, com asfalto. (b) Exemplo de configuração inicial (tolueno em cinza claro, asfalto em azul escuro e água em azul claro)	82
Figura 4.1 – Configurações do sistema B-1 (300 K e 1,0 bar): (a) 0 ns, (b) 6,0 ns e (c) detalhe da configuração final (moléculas de tolueno removidas da visualização)	86
Figura 4.2 – Configurações do sistema B-2 (300 K e 1,0 bar): (a) 0 ns, (b) 6,0 ns e (c) detalhe da conformação final das moléculas de asfalto (moléculas de n-heptano removidas da visualização)	90
Figura 4.3 – Configuração final dos sistemas F-3 (a), e do sistema F-8 (b) (moléculas de água e n-heptano com visualização simplificada para o padrão de “dot and line”, nas cores azul claro e cinza, respectivamente. Moléculas de resina, asfalto tipo ilha e asfalto tipo arquipélago destacadas com o padrão de visualização “ball and stick”, nas cores vermelho, cinza escuro e verde claro, respectivamente) (300 K e 1 bar)	101
Figura 5.1 – Configurações iniciais e finais dos sistemas G-1, G-2, G-4 e G-5	107

Figura 5.2 – Conformação molecular do asfalto no sistema H-13, com 100 moléculas de asfalto do tipo ilha em n-heptano puro como solvente a 20 ns de simulação NVT (300 K e 1,0 bar). Detalhe da formação de nanoagregados e clusters de nanoagregados	109
Figura 5.3 – Configurações finais, após 100 ns de simulação NVT a 300 K e 1,0 bar, de sistemas selecionados, com (a) 0%, (b) 25%, (c) 55% e (d) 100% de n-heptano. Moléculas de n-heptano e tolueno removidas da visualização apenas para facilitar a análise	111
Figura 6.1 – Configurações finais (50 ns) dos sistemas I-1 a I-4, com: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de asfalto	122
Figura 6.2 – Configurações finais (50 ns) dos sistemas I-5 a I-9 com: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de asfalto	124
Figura 6.3 – Configurações finais (50 ns) dos sistemas I-9 a I-20, com fase óleo modelo heptol com razões elementares H/C 1,9, 1,7 e 1,5, com 0, 5, 10 e 15% de asfalto	126
Figura 6.4 – Configurações moleculares dos sistemas contendo 15% de asfalto, após 100 ns de simulação, com fase óleo composta por: (a) n-heptano, (b) tolueno, (c) heptol com razão H/C 1,9, (d) heptol com razão H/C 1,7 e (e) heptol com razão H/C 1,5	128
Figura 6.5 – Configurações do sistema J-1 (100 molec. asf. “carvão”, $r\grave{a}gua = 40 \text{ \AA}$ – vácuo): (a) 0,0 ns e (b) 4,0 ns	128
Figura 6.6 – Configurações do sistema J-2 (200 molec. asf. “carvão”, $r\grave{a}gua = 30 \text{ \AA}$ – vácuo): (a) 0,0 ns e (b) 4,0 ns	130
Figura 6.7 – Configurações do sistema J-3 (400 molec. asf. “carvão”, $r\grave{a}gua = 30 \text{ \AA}$ – vácuo). CG (presente trabalho): (a) 0,0 ns e (b) 6,0 ns; e (c) AA: (LIU; ZHAO; REN, 2015) 6,0 ns	130
Figura 6.8 – Configurações do sistema J-4 (200 molec. asf. “petróleo”, $r\grave{a}gua = 30 \text{ \AA}$ – vácuo). CG (presente trabalho): (a) 0,0 ns e (b) 6,0 ns; (c) AA: (LIU; ZHAO; REN, 2015) 6,0 ns	131
Figura 6.9 – Configurações do sistema J-5 (400 molec. asf. “carvão”, $r\grave{a}gua = 30 \text{ \AA}$ - tolueno): (a) 0 ns e (b) 10 ns (moléculas de tolueno removidas da visualização); (c) AA: (LIU; ZHAO; REN, 2015) 6,0 ns	131

- Figura 6.10 – Comparação entre conformações obtidas com simulações (a, b) atomísticas (LIU; ZHAO; REN, 2015) e (c, d) CG (presente trabalho, 0 e 400 moléculas de asfalto tipo “carvão”), (a, c) para os sistemas de duas gotas sem asfalto e (b, d) com asfalto, a 0, 0,2 e 2 ns de simulação, 300 K (moléculas de tolueno removidas da visualização para análise) 132
- Figura 6.11 – Evolução das configurações dos sistemas K-1 a K-9 (300 K e 1,0 bar), a 0, 0,5, 1 e 4 ns. Moléculas de asfalto do tipo “carvão” (moléculas de tolueno removidas da visualização para facilitar análise) 133

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 2.1 – Exemplo de um procedimento de cálculo de onset de precipitação de asfalteno	32
Gráfico 3.1 – Representação esquemática do padrão de evolução energética do sistema com o método Steepest Descent para a minimização de uma função bidimensional	56
Gráfico 4.1 – Perfil axial de densidade do sistema interfacial A-1 (tolueno/água) a 300 K e 1,0 bar, comparação entre: CG, este trabalho, e AA, Kunieda <i>et al.</i> (2010)	85
Gráfico 4.2 – Perfil axial de densidade do sistema interfacial A-2 (n-heptano/água) a 300 K e 1,0 bar, comparação entre: CG, este trabalho, e AA, Kunieda <i>et al.</i> (2010)	85
Gráfico 4.3 – Perfis de densidade do sistema B-1 (300 K e 1,0 bar): CG, este trabalho, e AA, Mikami <i>et al.</i> (2013)	87
Gráfico 4.4 – Detalhe dos perfis de densidade de asfalteno obtido para o sistema B-2 (300 K e 1,0 bar) com diferentes parâmetros de interação $\epsilon_{SC4(\text{asfalteno})-C1}$: 3,1 kJ/mol (valor original), 2,3 kJ/mol, 2,0 kJ/mol, 2,2 kJ/mol e AA (MIKAMI <i>et al.</i> , 2013)	88
Gráfico 4.5 – Perfis de densidade do sistema B-2 (300 K e 1,0 bar): CG, presente trabalho, e AA, Mikami <i>et al.</i> (2013)	89
Gráfico 4.6 – Ângulos formados pelos planos dos anéis aromáticos condensados das moléculas de asfalteno com a interface água/óleo (300 K e 1,0 bar) com (a) uma molécula (Sistema C-1), (b) duas moléculas (Sistema C-2) e (c) três moléculas de asfalteno (Sistema C-3)	91
Gráfico 4.7 – Tensão interfacial do sistema água/asfalteno/n-heptano (300 K e 1 bar) em função da quantidade de asfalteno do tipo ilha: CG, este trabalho e AA, Mikami <i>et al.</i> (2013)	93
Gráfico 4.8 – Tensão interfacial do sistema água/asfalteno/n-heptano (300 K e 1 bar) em função da quantidade de asfalteno 3-tipos: CG, este trabalho e AA, Mikami <i>et al.</i> (2013)	96
Gráfico 4.9 – Perfil de densidade para o sistema F-3 (com 33 moléculas de asfalteno 3-tipos a 300 K e 1 bar): CG, este trabalho e AA, Mikami <i>et al.</i> (2013) ...	97

Gráfico 4.10 – Perfis de densidade individuais do sistema F-3 (com 33 moléculas de asfalto 3-tipos a 300 K e 1,0 bar) para o asfalto tipo arquipélago, para os asfalto tipo ilha e para a resina: CG, presente trabalho e AA, Mikami <i>et al.</i> (2013)	98
Gráfico 4.11 – Perfis de densidade para o sistema F-8 (com 88 moléculas de asfalto 3-tipos a 300 K e 1,0 bar) para o asfalto tipo arquipélago, para os asfalto tipo ilha e para a resina: CG, presente trabalho e AA, Mikami <i>et al.</i> (2013)	99
Gráfico 4.12 – Perfis de densidade individuais do sistema F-8 (com 88 moléculas de asfalto 3-tipos a 300 K e 1,0 bar) para o asfalto tipo arquipélago, para os asfalto tipo ilha e para a resina: CG, presente trabalho e AA, Mikami <i>et al.</i> (2013)	99
Gráfico 5.1 – Distanciamento entre moléculas de asfalto ao longo da simulação com os sistemas CG: G-1, G-2 e G-3 a 300 K, configuração inicial: dímero. Fase contínua: n-heptano a 1 bar (sistema G-1); tolueno a 1 bar (sistema G-2); e vácuo (sistema G-3)	104
Gráfico 5.2 – Distanciamento entre moléculas de asfalto ao longo da simulação com os sistemas CG: G-4 e G-5, configuração inicial: duas moléculas de asfalto separadas. Fase contínua: n-heptano (sistema G-4) e tolueno (sistema G-5), ambos a 300 K e 1,0 bar	106
Gráfico 5.3 – Histogramas de distribuição de unidades discretas de asfalto a 0 ns e a 100 ns de simulação: (a) 0% de n-heptano e (b) 100% de n-heptano	112
Gráfico 5.4 – Acompanhamento do grau de agregação (g_2) para sistemas contendo 100 moléculas de asfalto em solventes modelos com: 100% tolueno, 50% de n-heptano e 100% de n-heptano (300 K e 1,0 bar)	113
Gráfico 5.5 – Histórico do número de unidades discretas de asfalto e do valor de g_2 para o sistema contendo 67% m/m de n-heptano; e configurações moleculares	114
Gráfico 5.6 – Parâmetro de agregação médio (considerando os passos de 80 a 100 ns das simulações NVT) com diferentes frações mássicas de tolueno (300 K e 1,0 bar)	115
Gráfico 5.7 – Determinação do onset de precipitação a partir do grau de agregação: valores de g_2 médios e reta ajustada ao centro da curvatura	116

Gráfico 5.8 – Comparação entre: perfil simulado de g_2 (CG, 25°C, modelo ilha), ajuste sigmoidal aos dados CG, curvas de solubilidade de asfalto (AKBARZADEH <i>et al.</i> , 2005) (23°C, amostra de asfalto Athabasca) e ajuste aos dados experimentais (AKBARZADEH <i>et al.</i> , 2005)	117
Gráfico 6.1 – Grau de agregação da água em sistemas sem asfalto com: n-heptano e tolueno	120
Gráfico 6.2 – Grau de agregação da água com n-heptano puro como fase óleo, com 0%, 5%, 10% e 15% de asfalto	121
Gráfico 6.3 – Grau de agregação da água com tolueno puro como fase óleo, com 0%, 5%, 10% e 15% de asfalto	123
Gráfico 6.4 – Grau de agregação dos sistemas contendo solventes com diferentes razões H/C: 1,9, 1,7 e 1,5	125
Gráfico 6.5 – Grau de agregação de água nos sistemas com 15% de asfalto (100 ns): n heptano, tolueno e heptol H/C 1,9, 1,7 e 1,5	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – °API e fração mássica de asfalto de amostras de petróleo de diferentes origens	29
Tabela 2.2 – Questões na ciência dos asfaltos, Modelo Yen-Mullins de asfalto	36
Tabela 3.1 – Detalhes dos ciclos de otimização geométrica	57
Tabela 3.2 – Parâmetros de interação intermolecular	68
Tabela 3.3 – Parâmetros do potencial de comprimento de ligação	68
Tabela 3.4 – Parâmetros do potencial de ângulo de ligação	69
Tabela 3.5 – Número de mesomoléculas nos sistemas interfaciais	71
Tabela 3.6 – Número de mesomoléculas nos sistemas de dímero em diferentes meios contínuos	75
Tabela 3.7 – Número de mesomoléculas em cada sistema de solvente modelo	76
Tabela 3.8 – Descrição e composição dos sistemas de dinâmica de coalescência	79
Tabela 3.9 – Descrição dos sistemas contendo apenas uma gota de água	81
Tabela 3.10 – Descrição dos sistemas de emulsão com duas gotas de água	83
Tabela 4.1 – Tensões interfaciais dos sistemas n	84
Tabela 4.2 – Tensão interfacial, sistema água/asfalto/n-heptano (300 K e 1 bar) (mN/m)	95
Tabela 5.1 – Valores de g_2 , considerando de 80 a 100 ns de simulação (300 K e 1 bar)	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	<i>All-Atom</i> , Modelo atomístico completo;
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de Força Atômica);
APE	<i>Asphaltene Precipitation Envelope</i> (Envelope de Precipitação de Asfalteno);
API	<i>American Petroleum Institute</i> (Instituto Americano de Petróleo);
CG	<i>Coarse-Grain</i> ;
DPD	<i>Dissipative Particle Dynamic</i> (Dinâmica Dissipativa de Partículas);
EUA	Estados Unidos da América;
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> (Largura à meia altura);
H/C	Razão elementar entre Hidrogênio e Carbono;
Heptol	Mistura de n-heptano e de tolueno, solvente modelo;
LA	Louisiana, estado norte americano;
MM	Massa molar;
MS	Mississippi, estado norte americano;
NPT	Ensemble com Número de moléculas, Pressão e Temperatura constantes;
NVT	Ensemble com Número de moléculas, Volume e Temperatura constantes;
OK	Oklahoma, estado norte americano;
PAHs	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos);
QMR	<i>Quantitative Molecular Representation</i> (Representação Quantitativa Molecular);
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos;
TX	Texas, estado norte americano;
UA	<i>United-Atom</i> , modelo atomístico Átomo-Unitário;

LISTA DE SÍMBOLOS

U	Potencial de interação da molécula;
F	Força molecular;
m	Massa da molécula;
a	Aceleração da molécula;
v	Velocidade da molécula;
r	Posição da molécula;
t	Tempo da simulação;
t_{final}	Tempo final da simulação;
$U_{LJ}(r)$	Potencial 12-6 de Lennard-Jones de interação intermolecular (kJ/mol);
ϵ_{ij}	Parâmetro energético da interação de Lennard-Jones (kJ/mol);
σ_{ij}	Parâmetro geométrico da interação de Lennard-Jones (Å);
r_{ij}	Distância entre dois centros de interação (Å);
r_{cutoff}	Raio de corte, raio de truncamento da interação intermolecular (Å);
$V_{bond}(R)$	Potencial harmônico de comprimento de ligação (kJ/mol);
K_{bond}	Parâmetro energético do potencial de comprimento de ligação (kJ/mol.Å ²);
R	Comprimento de ligação (Å);
R_{bond}	Comprimento de ligação no equilíbrio (Å);
$V_{angle}(\theta)$	Potencial harmônico de ângulo de ligação (kJ/mol);
K_{angle}	Parâmetro energético do potencial de ângulo de ligação (kJ/mol);
θ	Ângulo da ligação (°);
θ_0	Ângulo de ligação no equilíbrio (°);
Δt	Passo de tempo de uma iteração (ps);
\vec{r}_n	Vetor posição molecular atual (x, y, z) (Å);
\vec{r}_{n+1}	Vetor posição molecular após o passo de integração (x, y, z) (Å);
$f(\vec{r}_n)$	Função energia molecular, considerando efeitos intra e intermoleculares (kJ/mol);
k_n	Passo da iteração definido para o ajuste da posição (Å.ps.mol/kJ);
$\varphi_n(k)$	Função objetiva para determinação do passo da iteração (Å);
$\vec{v}_{i,n}$	Vetor velocidade molecular atual (m/s);
$\vec{v}_{i,n+1}$	Vetor velocidade molecular após o passo de integração (m/s);
T_0	Temperatura especificada para o termostato (K);
T_n	Temperatura atual do sistema (K);

μ	Fator de ajuste da pressão do barostato (adimensional);
p_0	Pressão especificada para o barostato (bar);
p_n	Pressão atual do sistema (bar);
γ_p	Compressibilidade do sistema (bar^{-1});
τ	Constante de tempo de relaxação (ps);
γ_i	Tensão interfacial (mN/m);
L_z	Comprimento da caixa de simulação na direção perpendicular à interface (Å);
P_{zz}	Tensão medida na direção perpendicular à interface (mPa);
P_{xx}, P_{yy}	Tensões medidas nas direções paralelas à interface (mPa);
g_2	Grau de agregação (adimensional);
$n_i(t)$	Número de agregados contendo i moléculas (adimensional);
g_i	Número de moléculas por agregado (adimensional);
$\bar{g}_2(t)$	Grau de agregação médio (adimensional);
%C7	Fração mássica de n-heptano (% m/m);
$r_{\text{água}}$	Raio inicial da gota de água (Å);
A, B, C	Dimensões da caixa de simulação (Å);
α, β e γ	Ângulos da caixa de simulação ($^\circ$);
C_i	Tipificação do campo de força Martini para <i>beads</i> apolares, sufixo “i” indica o grau de polaridade, variando de 1 (menos polar) a 5 (mais polar);
N_i	Tipificação do campo de força Martini para <i>beads</i> não-polares, sufixo “i” indica a tendência de formação de ligação de hidrogênio: “d” (doador), “a” (receptor), “da” (doador/receptor) e “0” (não faz ligação de hidrogênio);
P_i	Tipificação do campo de força Martini para <i>beads</i> polares, sufixo “i” indica o grau de polaridade, variando de 1 (menos polar) a 5 (mais polar);
S	Prefixo especial para tipificação de moléculas cíclicas;
B	Prefixo especial para tipificação de partículas anticongelantes;
% v/v	Fração volumétrica;
% m/m	Fração mássica;
u	Unidade de massa atômica;
ns	Nanossegundo ($10^{-9} s$);
ps	Picossegundo ($10^{-12} s$);
fs	Femtosegundo ($10^{-15} s$);
nm	Nanometro ($10^{-9} m$);

Å	Ângstrom ($10^{-10} m$);
Da	Dalton (unidade de massa atômica);
g	Gramas;
mg	Miligrama ($10^{-3} g$);
cm ³	Centímetro cúbico;
L	Litro;
K	Kelvin (unidade de temperatura);
°C	Graus Celsius (unidade de temperatura);
bar	Unidade de pressão;
kJ	Quilojoule (10^3 joules);
kcal	Quilocaloria (10^3 calorias);
mol	Unidade de medida, $6,023 \times 10^{23}$ átomos;
US\$	Dólar americano;
C	Carbono (elemento químico);
H	Hidrogênio (elemento químico);
N	Nitrogênio (elemento químico);
O	Oxigênio (elemento químico);
P	Fósforo (elemento químico);
S	Enxofre (elemento químico).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	Principais contribuições científicas e tecnológicas da tese	25
1.2	Objetivos	26
<i>1.2.1</i>	<i>Objetivo Geral</i>	26
<i>1.2.2</i>	<i>Objetivos Específicos</i>	26
1.3	Conteúdo da Tese	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	Asfaltenos	28
2.2	Problemas Associados ao Asfalto	30
2.3	Estrutura Molecular do Asfalto	34
2.4	Simulação Molecular	40
<i>2.4.1</i>	<i>Dinâmica Molecular Coarse-Grain</i>	41
2.5	Simulação Molecular de Asfalto	44
<i>2.5.1</i>	<i>Representação Molecular Quantitativa</i>	44
<i>2.5.2</i>	<i>Simulação Molecular de Asfalto em Escala Atômica</i>	44
<i>2.5.3</i>	<i>Simulação Molecular de Asfalto em Mesoescala</i>	48
3	METODOLOGIA	51
3.1	Dinâmica Molecular	52
3.2	Detalhes das Simulações	55
<i>3.2.1</i>	<i>Configurações Iniciais e Otimização Geométrica</i>	55
<i>3.2.2</i>	<i>Ensembles de Dinâmica Molecular, Termostato e Barostato</i>	57
<i>3.2.3</i>	<i>Cálculo da Tensão Interfacial</i>	59
<i>3.2.4</i>	<i>Distribuição de Densidade Axial</i>	61
3.3	Modelos Moleculares e Campo de Força	63
<i>3.3.1</i>	<i>Modelos Moleculares das Fases Óleo e Água</i>	63
<i>3.3.2</i>	<i>Modelos Moleculares de Asfalto</i>	64
<i>3.3.3</i>	<i>Parâmetros do Campo de Força</i>	67
3.4	Sistemas Interfaciais	70
3.5	Sistemas Modelos	74
<i>3.5.1</i>	<i>Dímero de Asfalto</i>	74
<i>3.5.2</i>	<i>Grau de Agregação em Solventes Modelos</i>	75

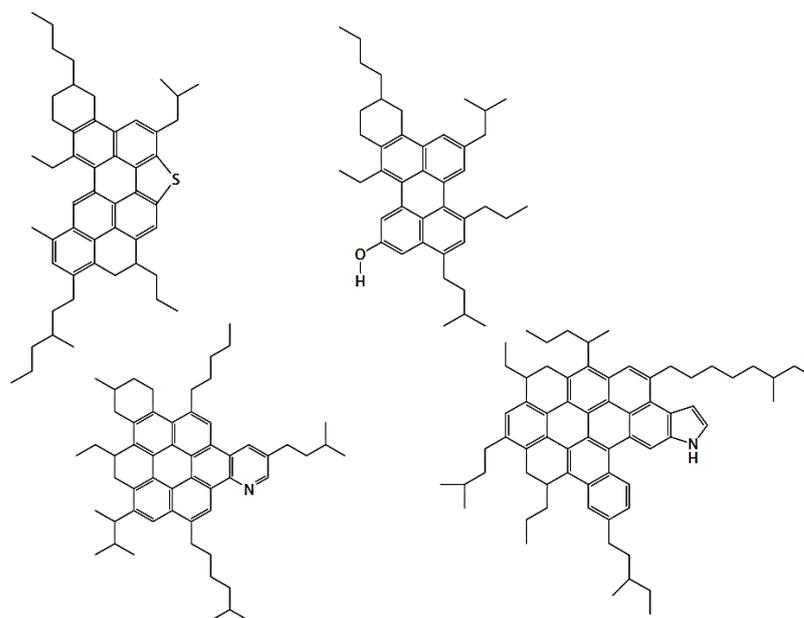
3.5.3	<i>Determinação do Onset de Precipitação</i>	77
3.6	Emulsões	78
3.6.1	<i>Formação de Emulsão</i>	78
3.6.2	<i>Estabilização de Emulsão</i>	80
4	SISTEMAS INTERFACIAIS	84
4.1	Sistemas A-1 e A-2: Tensão interfacial e perfis de densidade dos sistemas n heptano/água e tolueno/agua	84
4.2	Sistemas B-1 e B-2: Parametrização e avaliação do modelo CG de asfalto para sistemas interfaciais com diferentes hidrocarbonetos	86
4.3	Sistemas C-1 a C-3: Conformação angular do asfalto na interface	91
4.4	Sistemas D-1 a D-7: Efeito da quantidade de moléculas de asfalto sobre a tensão interfacial	93
4.5	Sistemas E-1 e E-2: Efeito do tipo de asfalto sobre a tensão interfacial ..	95
4.6	Sistemas F-1 a F-9: Modelo de asfalto 3-tipos	96
4.7	Considerações Finais	102
5	SISTEMAS MODELOS	104
5.1	Sistemas G-1 a G-5: Dímeros de asfalto	104
5.2	Sistemas H-1 a H-13: Grau de agregação	108
5.3	Cálculo de onset de precipitação	115
5.4	Considerações Finais	119
6	EMULSÕES	120
6.1	Sistemas I-1 a I-20: Formação de Emulsões	120
6.2	Sistemas J-1 a J-5: Comportamento superficial do asfalto na gota de água	129
6.3	Sistemas K-1 a K-9: Estabilização da Emulsão	132
6.4	Considerações Finais	136
7	CONCLUSÕES	138
7.1	Recomendações e delimitações para a utilização do modelo CG de asfalto	141
7.2	Perspectivas Futuras	142
	REFERÊNCIAS	143

1 INTRODUÇÃO

A constante demanda por novas fontes de energia tem encontrado solução na exploração de reservas não convencionais de petróleo, que traz consigo grandes desafios. Algumas das principais dificuldades enfrentadas durante a produção, a elevação e o processamento primário de óleo pesado estão associadas à presença de asfaltenos.

Asfaltenos são os componentes mais pesados dentre a vasta gama de compostos presentes naturalmente no petróleo, não devem ser compreendidos como uma molécula simples e sim como uma classe de compostos que são insolúveis em n-heptano e são solúveis em tolueno. Sua estrutura molecular não é bem definida, modelos atuais aproximam moléculas de asfalteno por anéis aromáticos condensados (na quantidade de quatro e dez anéis aromáticos), anéis alifáticos e cadeias alifáticas laterais, podendo apresentar heteroátomos e metais (MULLINS, 2011) (Figura 1.1).

Figura 1.1 – Exemplo de estruturas moleculares de asfalteno.



Fonte: extraída de Mullins (2011).

Existe uma grande variedade de moléculas que se enquadram nesta descrição, desde as mais simples, semelhantes às resinas, até conformações mais complexas, semelhantes à estrutura do querogênio. Por este motivo, é necessário realizar estudos mais aprofundados a respeito de estrutura molecular dos asfaltenos e da forma como estes diferentes tipos de moléculas se comportam ao longo da cadeia produtiva do petróleo.

Os principais problemas associados aos asfaltenos são a deposição na formação, nos equipamentos de produção e de superfície e a estabilização de emulsão água/óleo. A deposição de asfalto ocorre principalmente devido a variações nas condições de pressão, temperatura e composição que ocorrem ao longo das etapas de produção. A precipitação de asfaltenos no reservatório causa danos à formação, reduzindo a sua permeabilidade. Durante a elevação, os asfaltenos podem se depositar nas paredes da coluna de produção, aumentando a perda de carga e, em casos críticos, restringindo completamente o fluxo. Precipitados de asfalto podem causar entupimentos de equipamentos de produção e danos aos sistemas de processamento primário. Tais fenômenos demandam medidas que elevam os custos de produção.

A produção conjunta de hidrocarbonetos e água é inevitável na indústria de petróleo, de forma que a formação de emulsões água/óleo é uma situação corriqueira, mas que deve ser minimizada. Os problemas associados à emulsão óleo/água em petróleo advêm do fato dos sistemas emulsionados apresentarem maior dificuldade de separação de fases, prejudicando o processamento primário (STEWART; ARNOLD, 2009). Além disso, a viscosidade de uma emulsão é superior à dos sistemas com fases separadas, o que acarreta maiores custos de transporte (MULLINS *et al.*, 2007). As moléculas de asfalto são um dos principais agentes emulsificantes naturalmente presentes no petróleo.

Para avaliar o procedimento mais adequado para evitar ou reverter a deposição de asfaltenos e desestabilizar ou inibir a formação de emulsão em petróleo é necessário um conhecimento profundo dos mecanismos envolvidos e definir o papel dos asfaltenos nestes fenômenos, técnicas de modelagem molecular podem ser utilizadas para este fim.

Modelagem molecular consiste basicamente em reproduzir computacionalmente um sistema em nível molecular para prever propriedades macroscópicas destes sistemas (COUTINHO, 2000; FRENKEL; SMIT, 2002). Por se tratar de fenômenos intrinsecamente dinâmicos, a técnica de simulação molecular mais adequada para o estudo da deposição de asfalto e da formação de emulsão é a dinâmica molecular. Nesta técnica, são contabilizadas as forças de interações intra e intermoleculares agindo sobre cada partícula que compõe o sistema e, através da resolução das equações de movimento, são previstas deterministicamente as trajetórias moleculares.

A simulação molecular da deposição de asfalto e da formação de emulsão apresenta um importante fator de dificuldade que está associado à complexidade e à extensão do sistema. Tanto a precipitação de asfaltenos, quanto formação e estabilização de emulsões ocorrem em escalas de tempo e de espaço que tornam praticamente impeditivo o uso da

dinâmica molecular convencional baseada em modelos atomísticos. Devido à grande variedade de compostos que podem ser classificados como asfaltenos, é necessário se trabalhar com um modelo molecular representativo, que seja capaz de reproduzir o comportamento das moléculas de asfaleno em variadas condições (BOEK; YAKOVLEV; HEADEN, 2009), muitas vezes o arranjo de mais de um tipo de molécula é utilizado para este modelo representativo.

Técnicas de dinâmica molecular em escala *coarse grained* (CG) podem ser aplicadas para simular sistemas complexos de fluidos petrolíferos. Esta técnica consiste basicamente em representar as moléculas por estruturas simplificadas, ou agrupamentos moleculares. Se por um lado o grau de detalhamento na escala CG é reduzido, mantendo apenas informações essenciais a respeito destas moléculas, por outro lado as estruturas simplificadas demandam menor esforço computacional, permitindo simular sistemas grandes e complexos com passos de tempo maiores (GUBBINS; MOORE, 2010).

A validade de uma simulação em escala CG é dependente da qualidade dos modelos moleculares e do campo de força utilizados, que devem ser parametrizados a partir de comparações com dados experimentais e/ou simulações em escala atomística. Embora existam modelos CG desenvolvidos para asfaltenos, não existem, até então, na literatura modelos moleculares CG capazes de reproduzir o comportamento dos asfaltenos, tanto em fenômenos envolvendo a precipitação, quanto na estabilização de emulsão. Foi proposta uma abordagem para geração de modelos CG de asfaltenos baseada em campo de força desenvolvido originalmente para biomoléculas, com as devidas adaptações aos sistemas petrolíferos. Os modelos foram desenvolvidos através de comparações com simulações atomísticas e com observações experimentais obtidas da literatura.

1.1 Principais contribuições científicas e tecnológicas da tese

A dinâmica molecular convencional apresenta limitações relacionadas à capacidade computacional, que muitas vezes impedem sua viabilidade em simular sistemas complexos de interesse para a engenharia (GUBBINS; MOORE, 2010). A presente pesquisa apresenta uma abordagem diferenciada de dinâmica molecular, baseada em metodologias específicas para tratamento de sistemas de grande escala temporal e espacial, tema ainda recente e com enorme potencial.

A modelagem molecular dos processos de deposição de asfalto e da formação de emulsão água/óleo estabilizada por asfalto permitirá obter dados de difícil ou impossível acesso por rota experimental, como a conformação das moléculas de asfalto na interface água/óleo, a morfologia de agregação dos asfaltos e os mecanismos moleculares envolvidos na estabilização de emulsões, utilizando simulações com dimensões adequadas, com quantidades representativas dos compostos e com duração compatível com a complexidade destes sistemas.

Os resultados apresentados na presente pesquisa servirão de base para análise e otimização de inibidores de deposição de asfalto e de agentes que impeçam a formação e/ou a estabilização de emulsões. Sendo possível modelar a precipitação de asfaltos e a formação de emulsão, espera-se analisar medidas para evitar que tais fenômenos ocorram, seja através de intervenções físicas, seja através de tratamentos químicos, reduzindo gastos com tratamentos ineficientes.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Simular, através de técnicas de dinâmica molecular em escala *Coarse Grained*, a precipitação de asfaltenos e a formação e estabilização de emulsão água/óleo, avaliando os mecanismos envolvidos e o papel do asfalteno nestes fenômenos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- i) Propor e validar um modelo CG para moléculas de asfalteno;
- ii) Simular sistemas interfaciais CG água/óleo a fim de avaliar o comportamento das moléculas de asfalteno na interface;
- iii) Verificar a influência da presença de moléculas de asfalteno sobre a tensão interfacial água/óleo através do modelo CG;
- iv) Avaliar a estabilidade da agregação de dímeros de asfalteno em diferentes meios contínuos;
- v) Analisar o grau de agregação de moléculas de asfalteno em diferentes composições de solventes modelos;
- vi) Correlacionar os dados obtidos para grau de agregação dos sistemas CG com resultados experimentais de curva de solubilidade para calcular o *onset* de precipitação de asfalteno;
- vii) Simular a formação de emulsão e avaliar a dinâmica de coalescência de moléculas de água em variados solventes com diferentes concentrações de asfalteno;
- viii) Analisar a morfologia de sistemas formados por gotas de água cercadas por moléculas asfalteno de diferentes modelos e em diferentes quantidades;
- ix) Avaliar o papel das moléculas de asfalteno na estabilização da emulsão água/óleo através de sistemas formados por duas gotas de água cercadas por asfalteno.

1.3 Conteúdo da Tese

A tese apresentada é composta por sete capítulos organizados na seguinte sequência: Introdução, Revisão Bibliográfica, Metodologia, Sistemas Interfaciais, Sistemas Modelos, Emulsões e Conclusão. No capítulo 1, Introdução, realizou-se uma apresentação geral do tema estudado e da problemática da pesquisa. No capítulo 2, Revisão Bibliográfica, foi apresentado o estado da arte dos problemas associados à presença de asfalto no petróleo e da simulação molecular aplicada à modelagem de sistemas petrolíferos contendo asfaltos. No capítulo 3, Metodologia, as técnicas computacionais utilizadas nas simulações, detalhamento dos modelos moleculares utilizados e descrição dos diferentes tipos de sistemas simulados foram expostas. Os três capítulos seguintes trazem os resultados e discussões.

No capítulo 4, Sistemas Interfaciais, realizou-se a compilação e discussão dos resultados obtidos com sistemas interfaciais, visando principalmente à validação do modelo CG de asfalto (contemplando os objetivos específicos i), ii) e iii)). No Capítulo 5, Sistemas Modelos, foram compilados e discutidos os resultados obtidos com sistemas com solventes modelos compostos por mistura n-heptano/tolueno em diferentes proporções, avaliando o comportamento das moléculas de asfalto em diferentes condições de solubilidade (contemplando os objetivos específicos iv), v) e vi)); No capítulo 6, Emulsões, foram apresentados e discutidos os resultados obtidos com sistemas contendo água, óleo e asfalto em diferentes arranjos, avaliando o papel das moléculas de asfalto na formação e na estabilização de emulsões (contemplando os objetivos específicos vii), viii) e ix));

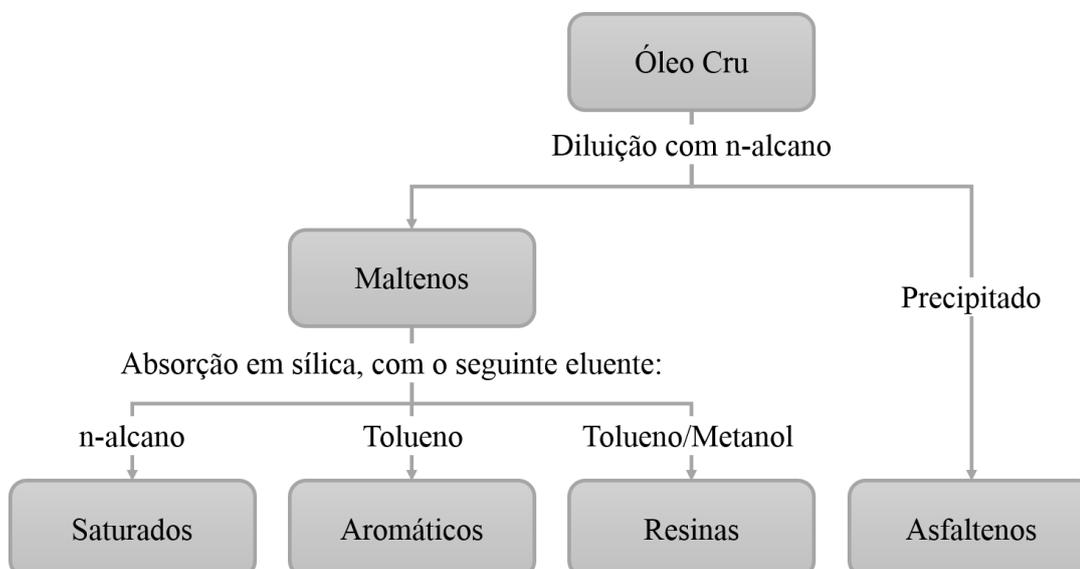
No capítulo 7, Conclusão, foi realizada uma apresentação geral das principais conclusões obtidas a partir dos resultados apresentados nos capítulos 4, 5 e 6, recomendações e limitações do uso dos modelos propostos e perspectivas futuras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Asfaltenos

A primeira referência a respeito do termo asfaleno foi feito por Boussingault (1837), originalmente “*asphaltène*”, para designar o material obtido do resíduo da destilação de betume que é insolúvel em álcool e solúvel em terebintina (AKBARZADEH *et al.*, 2007). A definição mais aceita atualmente parte de uma abordagem operacional, que, assim como a definição original, leva em conta a solubilidade das moléculas de asfaleno. Em um teste SARA típico, como o descrito por Akbarzadeh *et al.* (2007) (Figura 2.1), por exemplo, os diferentes tipos de moléculas presentes no petróleo são separados em quatro classes (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) e a primeira etapa desta classificação é dada de acordo com a solubilidade em n-alcano. Quando o óleo cru é submetido a um processo de precipitação com solvente alifático linear, normalmente n-heptano, parte dos compostos formam precipitados e os demais compostos permanecem solúveis. Os compostos solúveis são chamados de maltenos e posteriormente são separados em saturados, aromáticos e resinas. O material que precipitou em n-heptano é composto por moléculas asfaleno, que podem ser solubilizadas novamente com a adição de tolueno. Este procedimento leva a definição de asfaleno como uma classe de moléculas presentes naturalmente no petróleo cru, que são insolúveis em n-heptano e são solúveis em tolueno.

Figura 2.1 – Fluxograma de fracionamento do óleo cru através de um procedimento SARA.



Fonte: adaptada de Akbarzadeh *et al.* (2007)

A quantidade de asfalto presente no óleo cru varia de acordo com a natureza do petróleo, óleos mais pesados tendem a apresentar maior quantidade de asfalto, enquanto que em óleos leves a quantidade de moléculas de asfalto pode ser insignificante. Segundo Akbarzadeh *et al.* (2007) a fração mássica típica de asfalto no petróleo pode variar entre 0 e 20%. Creek (2005) apresenta composições de amostras de petróleo de diferentes regiões produtoras (Tabela 2.1), óleos de menor °API geralmente apresentam maior fração mássica de asfalto. Embora influencie bastante no comportamento das moléculas, a concentração não é o único fator a ser analisado, as propriedades físicas e químicas das moléculas de asfalto apresentam grande variação a depender do tipo de petróleo. Segundo Mullins (2011), virtualmente todas as propriedades químicas dos asfaltos tem sido tema de debates, os valores reportados para a massa molar, por exemplo, apresentam variações em seis ordens de grandeza.

Tabela 2.1 – °API e fração mássica de asfalto de amostras de petróleo de diferentes origens.

Origem da amostra	°API	Fração mássica de Asfalto (%)
Venezuela (Boscan)	10,2	17,2
México (Panucon)	11,7	12,5
EUA (Baxterville, MS)	16	17,2
Rússia (Kaluga)	16,7	0,5
EUA (Hould, TX)	19,7	0,5
EUA (Huntington Beach, CA)	26,2	4
EUA (Brookhaven, LA)	30,6	1,65
Rússia (Balachany)	31,7	0,5
Rússia (Bibi-Eibat)	32,1	0,3
EUA (Mexia, TX)	36	1,3
Iraque (Kirkuk)	36,1	1,3
México (Tecoaminocan)	36,7	1,5
México (Isthmus)	37,8	1,3
EUA (Oklahoma City, OK)	38	0,1
EUA (OK, Tonkawa, OK)	40,8	0,2

Fonte: dados obtidos de Creek (2005).

2.2 Problemas Associados ao Asfalteno

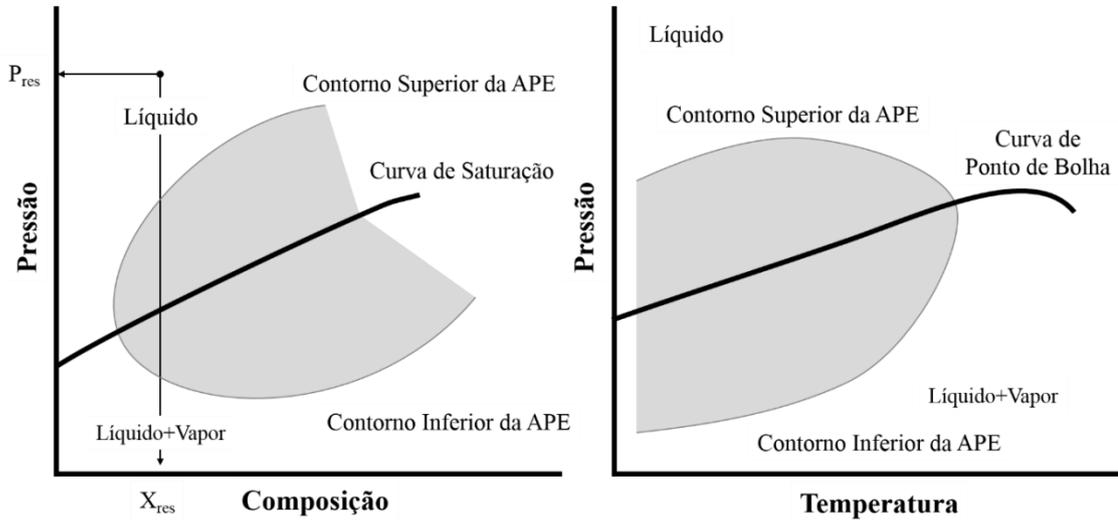
A presença de asfalteno pode elevar os custos de produção, tendo em vista os problemas operacionais causados. Dentre os principais problemas relacionados à presença de asfalteno no petróleo, podem ser destacadas a deposição de asfalteno e a estabilização de emulsão água/óleo. Em ambos os casos, o comportamento das moléculas de asfalteno não está bem esclarecido, sendo necessário um estudo a nível molecular dos mecanismos envolvidos.

A deposição de asfaltenos representa um dos maiores problemas relacionados à garantia de escoamento no segmento *upstream* da indústria de petróleo (TAVAKKOLI *et al.*, 2015). Embora não tão comum quanto a precipitação de sais inorgânicos e a deposição de ceras, a deposição de asfaltenos pode causar impactos catastróficos, como o tamponamento dos poros ou a redução da permeabilidade da formação na região próxima ao poço produtor, a formação de incrustação ou o entupimento da coluna de produção, a precipitação em equipamentos de superfície, aumento da viscosidade (MULLINS *et al.*, 2007) e a inversão de molhabilidade das rochas reservatório (KIM; BOUDH-HIR; MANSOORI, 1990). Dado o comportamento das moléculas de asfalteno, Kokal e Sayegh (1995), em analogia com a corrente sanguínea, afirmam que o asfalteno pode ser compreendido como o colesterol do petróleo.

Os custos para reverter um quadro de precipitação de asfalteno em uma coluna de produção podem ser muito elevados, de modo que medidas preventivas devem ser tomadas. Akbarzadeh *et al.* (2007) estimam que os custos com tratamento *squeeze*, um exemplo de procedimento preventivo, sejam na ordem de U\$ 50 mil e demoram em torno de dois dias, enquanto que a troca de uma coluna de produção pode chegar a U\$ 1,4 milhão e pode demorar oito meses. Creek (2005) afirma que os custos de remover depósitos de asfalteno variam desde cerca de U\$ 500 mil até mais de U\$ 3 milhões, mais custos de parada de produção, que podem atingir valores de U\$ 1,2 milhão por dia.

Alguns dos fatores que promovem a precipitação de asfalteno são a mudança de pressão, temperatura e composição. Estas mudanças podem ser induzidas por vários processos incluindo depleção primária, injeção de água, de gás natural ou de dióxido de carbono, tratamentos ácidos e produção conjunta de fluidos incompatíveis (AKBARZADEH *et al.*, 2007). As condições operacionais que permitem a formação de precipitados de asfalteno podem ser avaliadas através dos envelopes de precipitação asfalteno (APE – *asphaltene precipitation envelope*), diagramas pressão-composição ou pressão-temperatura contendo as regiões típicas onde ocorre a precipitação de asfalteno (LAKE; FANCHI, 2006) (Figura 2.2).

Figura 2.2 – Envelope de Precipitação de Asfalteno (APE): (esquerda) pressão-composição, (direita) pressão-temperatura (os sombreados delimitam as regiões em que há grande probabilidade de precipitação de asfalteno).



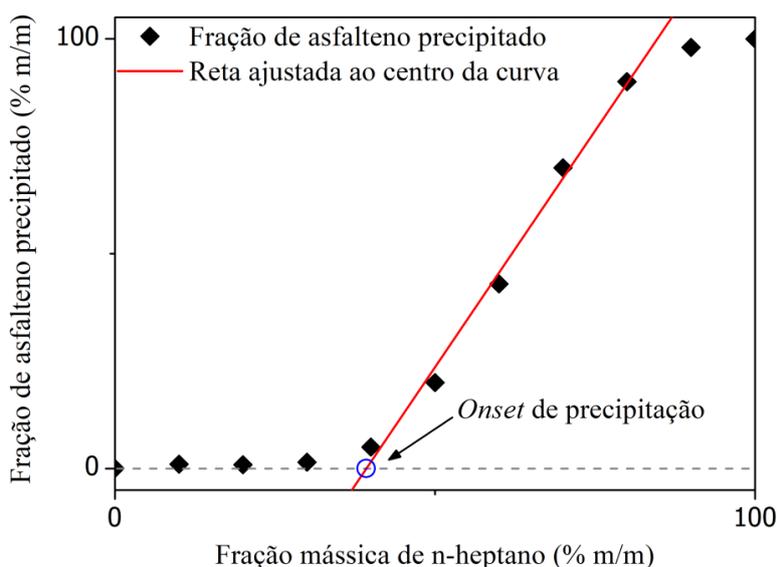
Fonte: adaptada de Lake e Fanchi (2006)

Uma importante análise a respeito da estabilidade de misturas de óleos pode ser feita em termos do *onset* de precipitação de asfalteno. Neste caso, a estabilidade de misturas de óleo é definida em termos de quantidade de asfalteno precipitado, de modo que uma mistura estável não forma precipitados (THARANIVASAN, 2012). O *onset* indica o ponto de diluição em que as partículas de asfalteno começam a se separar do óleo cru e tendem a precipitar. É dado em termos da concentração de diluente na solução, normalmente n-heptano, e depende de diversos fatores como pressão, temperatura, composição do petróleo e do asfalteno (GONZÁLEZ; SOUSA; LUCAS, 2006).

O procedimento experimental para avaliar o *onset* de precipitação geralmente parte de uma amostra de óleo contendo asfalteno ou de uma solução modelo de asfalteno em solvente aromáticos, normalmente tolueno, à qual é adicionado um agente que irá promover a precipitação, normalmente n-heptano (FEITOSA, 2018; GARRETO; MANSUR; LUCAS, 2013; POWERS, 2014). Nas soluções ricas em tolueno pouco ou nenhuma quantidade de asfalteno precipita, a partir de certa porcentagem de n-heptano ocorre a desestabilização das moléculas de asfalteno e a precipitação começa a ocorrer, esta porcentagem de n-heptano é o *onset* de precipitação de asfalteno e pode ser detectado por mudanças nas condições da mistura, como turbidez ou viscosidade. O experimento continua com a adição de mais n-heptano que gera mais precipitação de asfalteno, podendo chegar ao ponto que todo o asfalteno presente na amostra seja precipitado.

Seguindo a metodologia utilizada por Powers (POWERS, 2014), o gráfico de porcentagem de asfalto precipitado por porcentagem de n-heptano presente na fase óleo é chamado de curva de solubilidade de asfalto. A curva segue uma tendência semelhante a uma sigmoide, variando entre duas condições: asfalto solúvel (baixas concentrações de n-heptano) e asfalto insolúvel (elevada concentração de n-heptano). Ao ajustar uma reta à região de variação entre os dois estados de precipitação, o valor da fração mássica de n-heptano em que esta reta intercepta o eixo das abcissas indica o *onset* de precipitação (Gráfico 2.1). Valores de *onset* reduzidos indicam uma grande tendência à precipitação e uma forte instabilidade do petróleo.

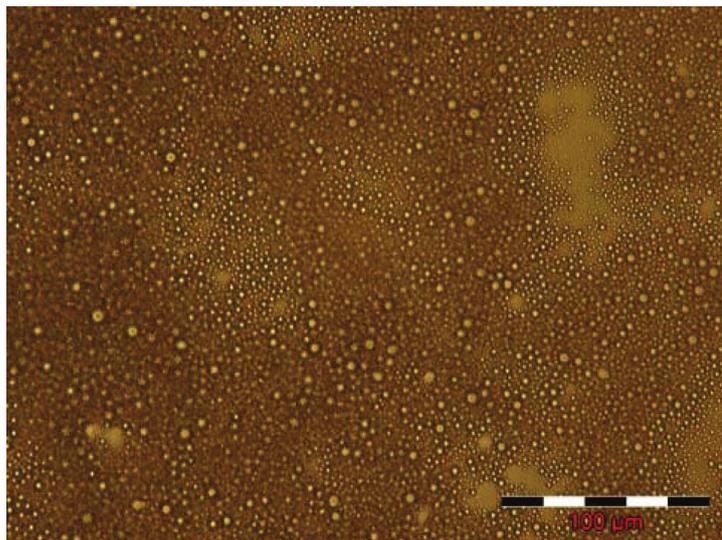
Gráfico 2.1 – Exemplo de um procedimento de cálculo de *onset* de precipitação de asfalto.



Fonte: elaborado pelo autor.

Além da deposição de asfalto, a formação de emulsões água/óleo estabilizadas por asfalto apresenta-se como um grande problema enfrentado pela indústria do petróleo. As emulsões se caracterizam por pequenas gotículas de uma fase dispersa em outra fase contínua (Figura 2.3) e podem ser estabilizadas por compostos que apresentam ação tensoativa, os chamados emulsificantes, que inibem a coalescência das gotas. A emulsão mais comum no petróleo cru consiste em óleo como fase contínua e água como fase dispersa. Em campos onde o corte de água é elevado podem ocorrer emulsões reversas, com água como fase contínua, e em casos especiais, como óleos leves e viscosos, podem ocorrer emulsões complexas, com a mistura dos dois tipos de emulsão (STEWART; ARNOLD, 2009).

Figura 2.3 – Microscopia ótica de uma emulsão água/óleo



Fonte: adaptada de Dalmazzone, Noik e Argillier (2012)

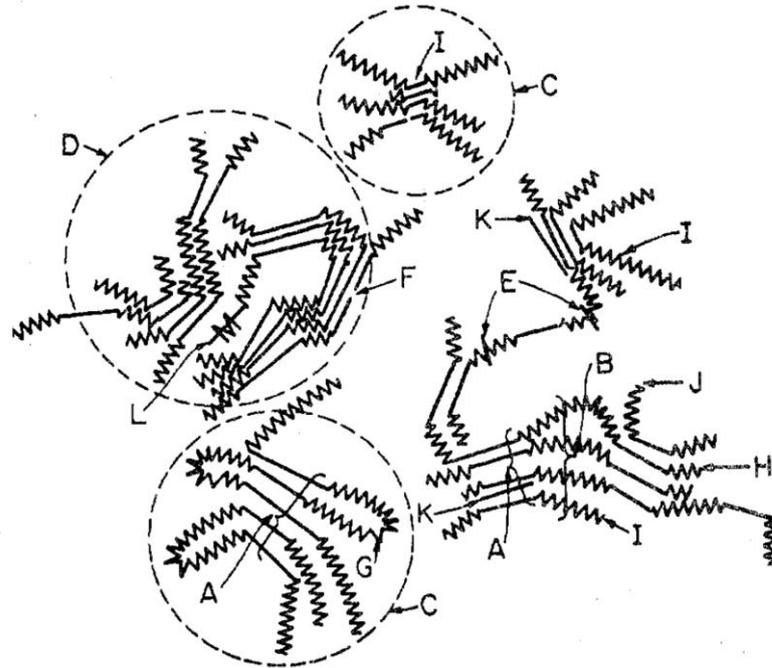
Durante a produção de petróleo água é produzida em conjunto com o óleo e, devido a mudanças de condição de pressão e a turbulências causadas por passagens em equipamentos, ocorre a formação de emulsões. A estabilidade destas emulsões depende de uma série de fatores como temperatura, pressão e presença de agentes tensoativos. No petróleo existem diversos componentes tensoativos, dentre os quais podem ser citados os ácidos orgânicos, os sais metálicos, as parafinas, as resinas e, principalmente, os asfaltenos (SCHRAMM, 1992). Baseado em simulação molecular, Gao *et al.* (2014) propuseram um mecanismo para o comportamento das moléculas de asfalto em relação à interface água/óleo, segundo o qual inicialmente ocorre a adsorção de moléculas de asfalto oriundas do seio da fase óleo na interface água/óleo, formando um filme. As moléculas de asfalto adsorvidas passam por um rearranjo na interface, formando uma membrana no entorno das gotas de água. Esta membrana apresenta características elástica e auto-regenerativa que dificultam a coalescência pelo efeito Gibbs-Marangoni. Por este efeito, quando uma interface com moléculas tensoativas adsorvidas é esticada, gradientes de tensão são gerados, estes gradientes se opõem ao alongamento e tentarão restaurar o estado de tensão interfacial uniforme, ou seja, a interface se comportará elasticamente, permitindo que a película resista a tensões tangenciais e dificulte a coalescência (MULLINS *et al.*, 2007). Jestin *et al.* (2007) avaliaram a estrutura da película de asfalto na interface água/óleo através de técnicas de espalhamento de nêutrons de baixo ângulo, observando que a película de asfalto se assemelha a uma monocamada com espessura próxima ao tamanho dos agregados de asfalto presentes na solução, ou seja uma monocamada de clusters de asfalto.

2.3 Estrutura Molecular do Asfalto

Em seu livro, intitulado “*Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*”, Mullins *et al.* (2007) apresentam estudos a respeito do petróleo em diversos níveis e abordagens, com ênfase para as características moleculares do asfalto, o nome “*Petroleomics*” faz referência ao campo de estudo “*Genomics*” que investiga a estrutura do genoma. Mullins e seus colaboradores chamam a atenção para a importância de estudos sobre o asfalto em escala molecular como base para compreensão do comportamento destas moléculas em diferentes escalas de forma verticalmente integrada. A definição de asfalto como uma classe de solubilidade apresenta uma aplicação prática operacional, contudo, traz pouca informação a respeito de suas características, sobretudo com relação à estrutura molecular. Definições mais específicas a respeito da estrutura molecular do asfalto devem ser apresentadas.

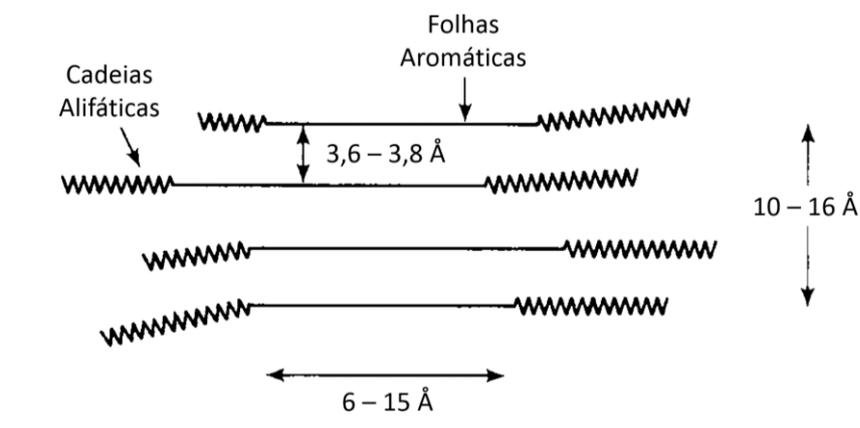
Na literatura é possível encontrar diversos estudos acerca da caracterização estrutural das moléculas de asfalto e da forma como precipitam e estabilizam a emulsão (ALI; AL-GHANNAM; AL-RAWI, 1990; DICKIE; YEN, 1967; LIU *et al.*, 1995; MAJUMDAR *et al.*, 2017; MULLINS, 2010; PACHECO-SÁNCHEZ; ÁLVAREZ-RAMÍREZ; MARTÍNEZ-MAGADÁN, 2004; SCHULER *et al.*, 2017; STRAUSS; MOJELSKY; LOWN, 1992). Devido à grande variação nas características das diferentes amostras de asfalto nem sempre há uma concordância entre as características estruturais propostas por estes estudos. Um importante modelo para a macroestrutura dos compostos asfálticos foi proposto por Dickie e Yen (1967). O “Modelo Yen”, como ficou conhecido posteriormente, representa a organização coloidal das moléculas de asfalto presentes no óleo cru e foi obtido através de uma série de ensaios de raio-x, de espectroscopia de massa, de cromatografia de permeação em gel, de osmometria de pressão de vapor, de ultracentrifugação e de microscopia eletrônica. De acordo com o Modelo Yen, moléculas de asfaltos são compostas por centros de anéis aromáticos e naftênicos condensados e por cadeias alifáticas laterais, podendo conter heteroátomos e metais na forma de petroporfirinas. As moléculas de asfalto se associam em agrupamentos formando partículas e estas partículas se arranjam na forma de micelas (Figura 2.4). O agrupamento entre moléculas de asfalto se dá principalmente pela interação entre os centros de anéis condensados, que formam os chamados cristalitos, ou regiões cristalinas (Figura 2.5). Outra possibilidade de agrupamento se dá através da interação entre as cadeias alifáticas laterais, estas com menor força. Após o primeiro nível de agrupamento, que ocorre com a formação das partículas de asfalto, ocorre o agrupamento de partículas para formar micelas de asfalto.

Figura 2.4 – Modelo Yen para a macroestrutura de asfalto. A: Cristalitos; B: Agrupamento em Cadeia; C: Partículas; D: Micela; E: Ligação Fraca; F: Lacuna; G: Associação Intracluster; H: Associação Intercluster; I: Resina; J: Camada Simples; K: Petroporfirinas; L: Metal.



Fonte: adaptada de Dickie e Yen (1967).

Figura 2.5 – Dimensões de um cristalito de asfalto segundo o modelo Yen.



Fonte: adaptada de Berkowitz (1997).

Com base no modelo Yen, Mullins (2010) formulou um modelo que se mostrou capaz de prever o comportamento das moléculas de asfalto. Mullins listou uma série de questões científicas a respeito de propriedades do asfalto que foram reportadas na literatura (Tabela 2.2), com base nas quais são definidas as faixas de distribuição das propriedades do modelo conhecido como “Modelo Yen Modificado”, ou “Modelo Yen-Mullins”.

Tabela 2.2 – Questões na ciência dos asfaltenos, Modelo Yen-Mullins de asfalto.

Questão Científica	Faixas de Valores Reportados em torno de 1998	Valores reportados em 2010	Faixa de distribuição (Modelo Yen-Mullins)
Peso molecular do asfalto.	10 ³ a 10 ⁹ Da	750 Da	400 – 1000 FWHM**
Números de PAHs* por moléculas de asfalto.	1 a 20	1 dominante	Frações mássica pequenas com 0, 2, 3 etc. anéis.
Números de anéis aromáticos condensados por PAHs* no asfalto.	2 a 20	7	4 a 10
Número de empilhamentos de PAHs* por nanoagregado de asfalto.	Desconhecido.	1	–
Número de agregação de nanoagregado.	10 a 100	<10	4 a 10
Concentração crítica de nanoagregados de asfalto.	50 mg/L a 5 g/L	100 mg/L	50 a 150 mg/L
Concentração de formação de clusters.	Desconhecida.	~ 3 g/L	2 a 5 g/L
Tamanho dos clusters.	Desconhecido.	6 nm para clusters pequenos	Probabilidade de clusters maiores depende da temperatura e concentração.
Papel da resina no nanoagregado de asfalto.	Desnecessária.	~15% dos nanoagregados de óleo cru são resinas, resinas não são surfactantes	Depende da definição.
Relação entre nanoagregado e cluster.	Desconhecida.	Clusters consistem de nanoagregados	–
Relação do nanoagregado em tolueno e em óleo cru.	Desconhecida.	Muito similar em tamanho e composição	–

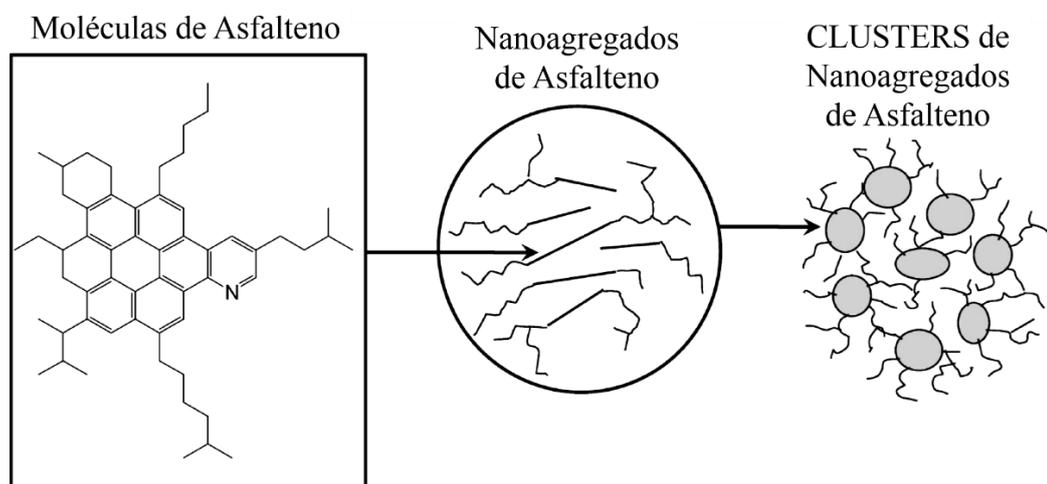
* PAHs: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, como os centros de anéis aromáticos condensados);

** FWHM: *Full Width at Half Maximum* (Largura à meia altura);

Fonte: adaptada de Mullins (2011).

De acordo com Mullins (2010), as moléculas de asfalto se organizam em diferentes estruturas hierárquicas (Figura 2.6), sua arquitetura molecular predominante é formada por um único centro de anéis aromáticos e naftênicos condensados (PAH, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*), contendo uma quantidade moderada de anéis (entre quatro e dez anéis condensados) e substituintes alifáticos periféricos. Esta estrutura pode conter substituintes heteroatômicos como nitrogênio, oxigênio e enxofre, além de metais. Mullins indica que um agrupamento de aproximadamente seis moléculas de asfalto possa ser formado, os chamados nanoagregados. As interações entre as moléculas de asfalto dentro dos nanoagregados ocorrem principalmente entre os centros de anéis aromáticos condensados, de forma que a região exterior dos nanoagregados é dominada pelas cadeias alifáticas laterais. Estes nanoagregados sofrem uma agregação secundária e formam *clusters* de nanoagregados contendo em torno de oito nanoagregados. Os *clusters* apresentam grande variação de tamanho, podem ser um pouco maiores que um nanoagregado (~2 nm) até tamanhos menores que flocos de asfalto (~300 nm). Estes flocos são formados quando o asfalto se encontra suficientemente desestabilizado na solução, como quando o meio se encontra rico em solventes alifáticos, e seu crescimento leva à separação de fases (MULLINS, 2010).

Figura 2.6 – Representação do Modelo Yen-Mullins.



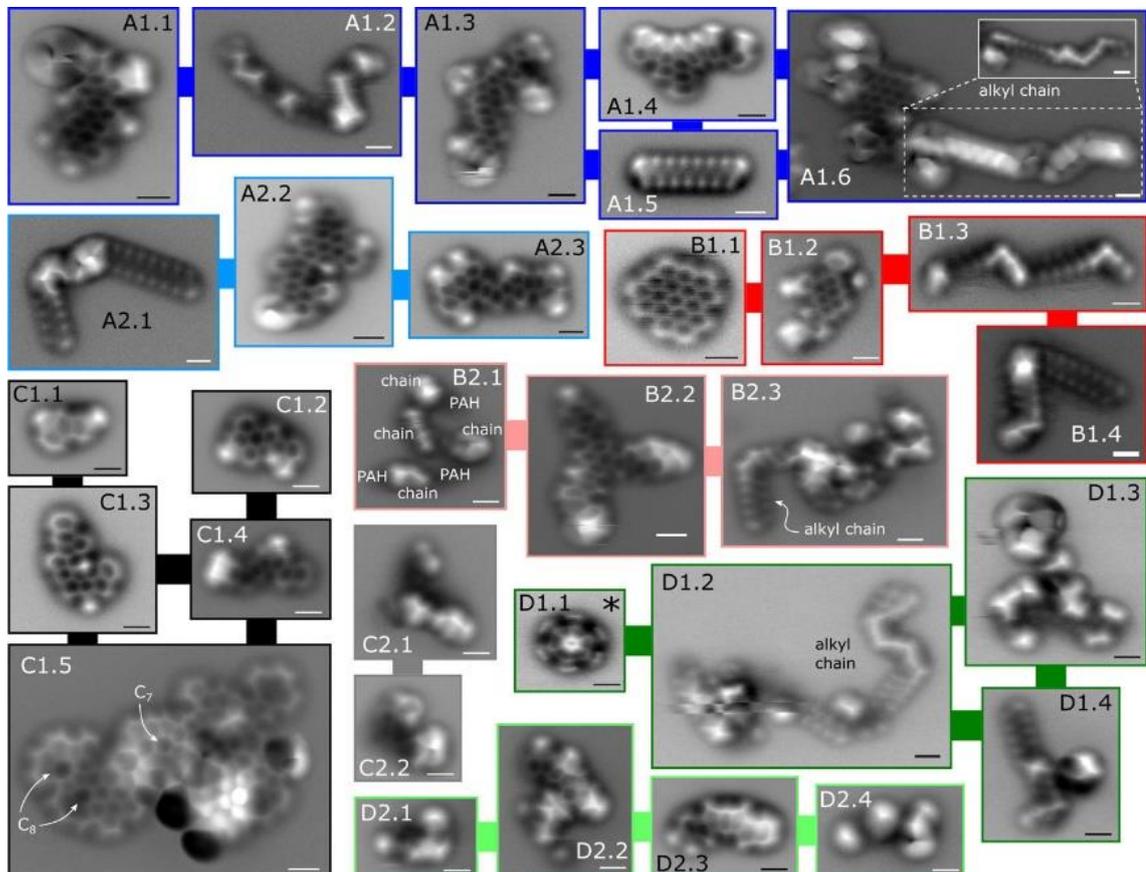
Fonte: adaptada de Mullins (2010).

Desde sua formulação, o modelo Yen-Mullins vem sendo bastante empregado como base de compreensão da estrutura molecular e do comportamento das moléculas de asfalto em estudos teóricos e experimentais (BALESTRIN; CARDOSO; LOH, 2017; GHOSH *et al.*, 2016; ISLAM; HAO; CHEN, 2018; JAVANBAKHT *et al.*, 2018; JERIBI *et al.*, 2002; LANGEVIN; ARGILLIER, 2016; LI; GREENFIELD, 2014; MAJUMDAR *et al.*, 2013;

MISHRA *et al.*, 2012; RANE *et al.*, 2013; RUIZ-MORALES; MULLINS, 2015; SEDGHI *et al.*, 2013; WANG; FERGUSON, 2016; ZUO *et al.*, 2012).

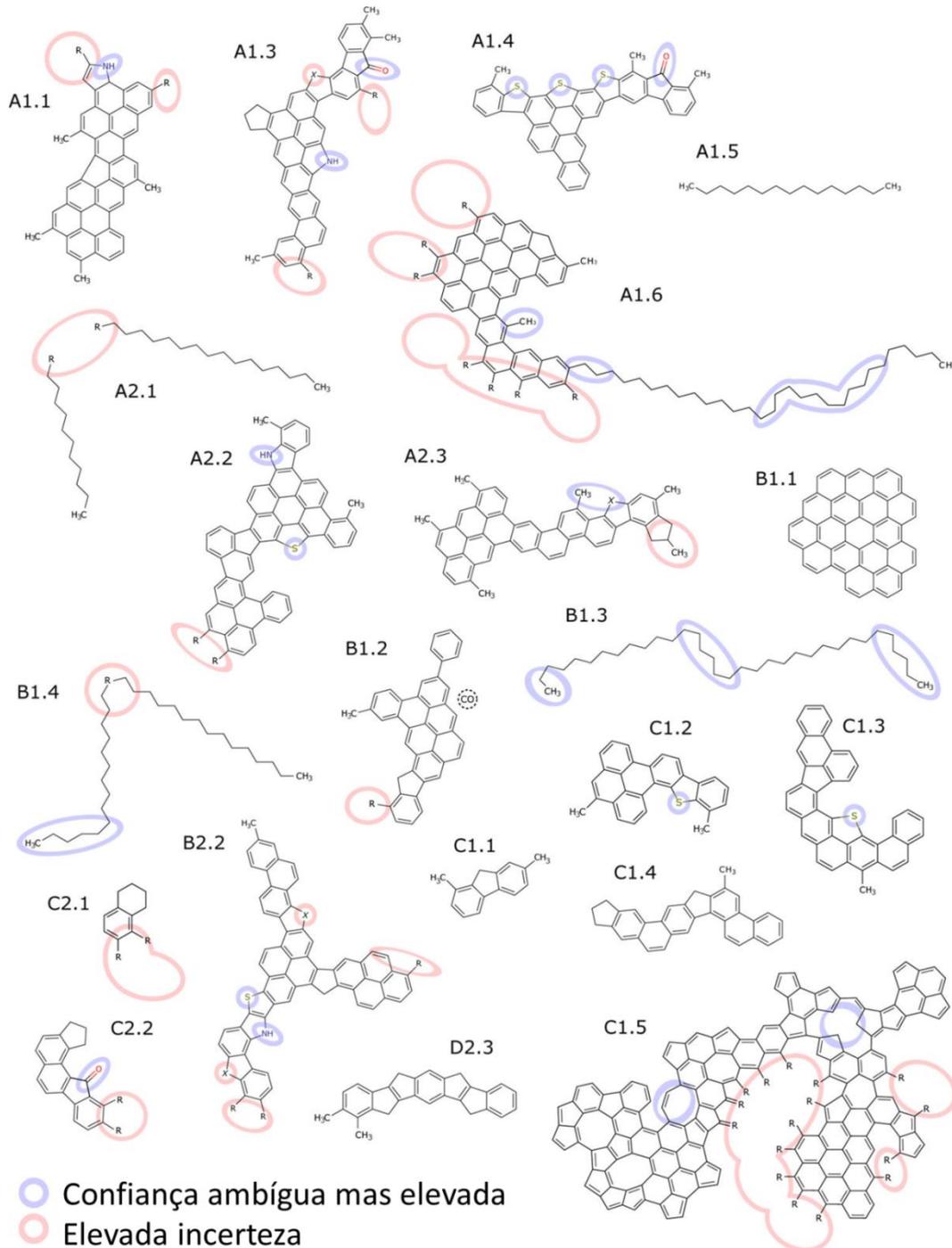
Schuler *et al.* (2017) analisaram amostras de asfalto isoladas de diferentes óleos pesados através de microscopia de força atômica (AFM) (Figura 2.7), propondo estruturas moleculares de asfaltenos a partir dos dados obtidos (Figura 2.8). Schuler e seus colaboradores avaliaram moléculas de asfalto precipitadas a partir da adição de n-heptano em amostras de óleo cru e moléculas obtidas de deposições naturais deste mesmo óleo, além de avaliar moléculas de asfalto obtidas antes e depois de passar por processos de hidroconversão e de craqueamento a vapor. Ao avaliar as estruturas propostas por Schuler e seus colaboradores, é possível observar compatibilidade com o modelo Yen-Mullins: a arquitetura predominante para as moléculas de asfalto é composta de apenas um único centro de anéis aromáticos condensados cercado por substituintes alifáticos periféricos, a conformação do tipo “ilha”, com uma quantidade moderada de anéis aromáticos por centro. Uma pequena porção das moléculas apresentaram mais de um centro de anéis aromáticos, conformação “arquipélago”, ou estruturas contendo grandes quantidades de anéis aromáticos.

Figura 2.7 – Imagens obtidas por microscopia de força atômica de moléculas de asfalto.



Fonte: adaptada de Schuler *et al.*, (2017).

Figura 2.8 – Estruturas moleculares de asfalto obtidas de diferentes amostras de óleo propostas a partir de imagens de microscopia de força atômica.



Fonte: adaptada de Schuler *et al.*, (2017).

2.4 Simulação Molecular

Para melhor compreensão da estrutura molecular do asfaleno e do seu comportamento em diferentes condições, podem ser utilizadas técnicas de simulação molecular. Simulação molecular é uma classe de técnicas computacionais que tem como objetivo reproduzir fenômenos a nível molecular, permitindo a avaliação detalhada dos mecanismos envolvidos e a obtenção de informações que podem ser aplicadas aos sistemas macroscópicos reais (RAPAPORT, 2004). As técnicas de simulação molecular podem ser classificadas em métodos quânticos ou métodos clássicos. Nos métodos quânticos as técnicas de cálculo, *ab initio* ou semi-empíricas, exploram o sistema a nível nuclear e eletrônico, sendo indicado para análise de sistemas reacionais, por exemplo. As técnicas de simulação clássicas se dividem em duas abordagens: os métodos estocásticos (método de Monte Carlo) e os métodos determinísticos (dinâmica molecular) (ALLEN; TILDESLEY, 2017; FRENKEL; SMIT, 2002).

O método de Monte Carlo é caracterizado pela geração aleatória de possíveis estados de um sistema e, a partir de técnicas baseadas em mecânica estatística, determinar os estados mais prováveis deste sistema (COUTINHO, 2000; MAGINN, 1997). O termo “Monte Carlo” foi reportado originalmente por Metropolis em 1947, para descrever uma classe de técnicas desenvolvidas por von Neuman, Ulam e Metropolis durante a Segunda Guerra Mundial para simular a difusão de nêutrons em material físsil (MAGINN, 1997).

A dinâmica molecular é um método determinístico de simulação que consiste em contabilizar continuamente as interações entre as moléculas que compõem um sistema, realizar sucessivas integrações das equações de movimento e assim prever a movimentação molecular deste sistema (MAGINN, 1997). Segundo Frenkel e Smit (2002) a primeira simulação de dinâmica molecular foi reportada por Alder e Wainwright (1958), que estudaram o comportamento dinâmico de um conjunto de esferas rígidas. Gibson *et al.* (1960) reportaram a dinâmica da degradação de cristais de cobre por radiação, este foi considerado o primeiro estudo de dinâmica molecular representando um material real. Rahman (1964) reportou seus resultados com simulação de argônio em estado líquido, este foi o primeiro estudo de dinâmica molecular aplicada a líquidos.

2.4.1 Dinâmica Molecular Coarse-Grain

As técnicas de simulação molecular mais comum utilizam modelos em escala atomística (*All-Atom*, AA, ou *United-Atom*, UA), onde as representações das moléculas que compõem o sistema são compostas por todos os átomos, ligações químicas e cargas, e seus cálculos energéticos são realizados levando em consideração forças intra e intermoleculares definidas de acordo com cada tipo de átomo. Através desta abordagem é possível representar moléculas com bom grau de detalhamento, contudo, durante as simulações atomísticas grandes quantidades de dados são computadas, como os vetores posição e velocidade de todos os átomos envolvidos na simulação. Dependendo do tamanho do sistema ou do tempo de simulação, a técnica atomística pode demandar esforço computacional impeditivo.

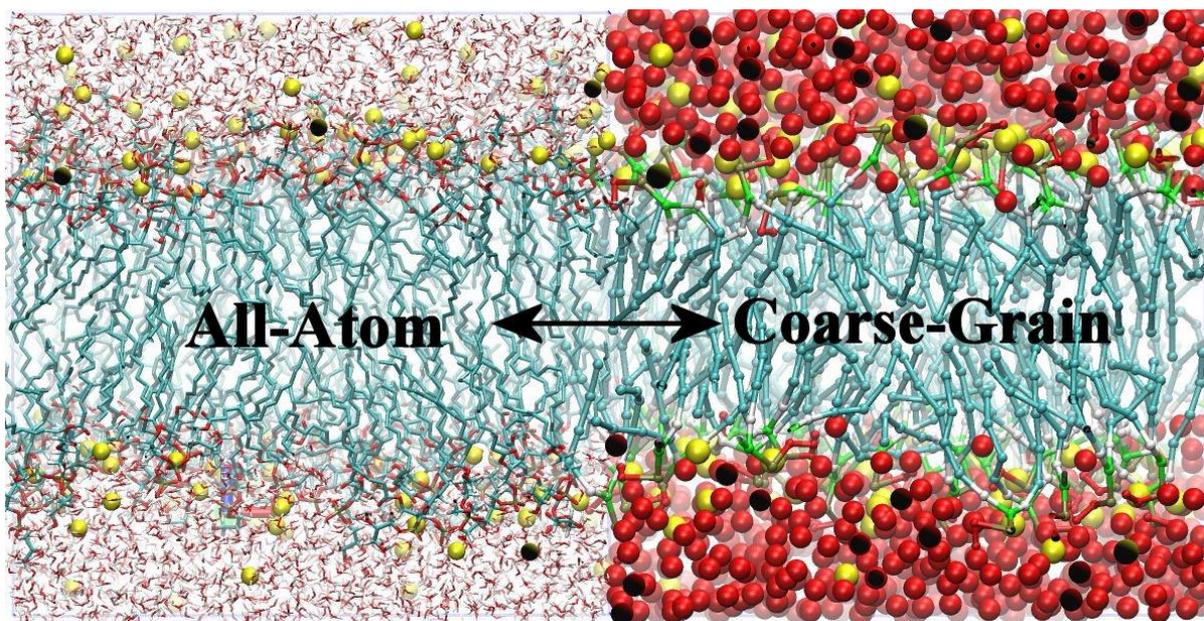
A deposição de asfaltenos e a formação de emulsões água/óleo estabilizadas por asfaltenos são exemplos de sistemas que, se simulados através da abordagem atomística convencional, demandam enorme esforço computacional. Uma solução para este problema é a utilização de dinâmica molecular em mesoescala.

A dinâmica molecular *Coarse-Grained* (CG) é um tipo de simulação em mesoescala que tem como fundamento simplificar os modelos moleculares através de agrupamentos. Nesta técnica, grupos de átomos que formam uma parte de uma molécula, uma molécula inteira ou mais de uma molécula são representados por um único sítio de interação denominado *bead*. Estas *beads* podem apresentar cargas e interagem com as demais *beads* presentes no sistema através de interações intra e intermoleculares. A simulação com as chamadas mesomoléculas, representações simplificadas em escala CG das moléculas originais, reduzem sensivelmente a quantidade de informação a ser contabilizada durante a dinâmica, um número menor de vetores posição e velocidade deve ser acompanhado. Com isto, são reduzidos os gastos computacionais, possibilitando a simulação de sistemas maiores, mais complexos e por mais tempo (GUBBINS; MOORE, 2010). A quantidade de iterações a serem contabilizadas por passo de iteração é reduzida aproximadamente por um fator de cem quando se utilizam modelos CG. Além disto, enquanto o passo de integração de uma simulação atomística varia entre 0,1 e 1 fs, simulações CG podem ser conduzidas com passos de integração de até 100 fs. Desta forma, se compararmos duas simulações com a mesma capacidade de processamento, com o mesmo tamanho e com o mesmo tempo de simulação, uma em escala CG e outra em escala atomística, a simulação realizada em sistemas CG será cerca de dez mil vezes mais rápida.

A grande maioria das pesquisas envolvendo dinâmica molecular em escala *coarse grain* tem como objeto de estudo os mecanismos bioquímicos contendo lipídios e proteínas (BAADEN; MARRINK, 2013; GROOT; RABONE, 2001; HASSAN-ZADEH *et al.*, 2014;

MARRINK *et al.*, 2007; SHELLEY *et al.*, 2001; TREPTOW; MARRINK; TAREK, 2008). A figura a seguir (Figura 2.9) apresenta um exemplo de um modelo de bicamada lipídica representada em escala atomística e em escala *coarse grained*, é possível notar a diferença no grau de complexidade entre as duas escalas.

Figura 2.9 – Representação de uma bicamada lipídica através de escala atomística (*All-Atom* – AA) (a esquerda) e de escala *Coarse Grained* (CG) (a direita).



Fonte: extraída Shinoda (2018).

Marrink *et al.* (2004) desenvolveram modelos *coarse grained* para simular lipídios baseado nas parametrizações de Shelly *et al.* (2001), “MARTINI”. Basicamente foram propostos quatro tipos de sítios de interação, pseudo moléculas ou *beads* que compõem as estruturas simplificadas das moléculas. Os sítios foram classificados de acordo com a natureza: polares, apolares, não polares e partículas carregadas. Sítios polares (P) representam grupos neutros de átomos que são solúveis em água (ex.: etilenoglicol), sítios apolares (C) representam porções hidrofóbicas (butano), sítios não polares (N) são utilizados para grupos mistos que são parcialmente polares e parcialmente apolares (ex.: propanol) e sítios carregados (Q) são reservados para grupos ionizados (ex.: amônio). Os sítios do tipo N e Q são subclassificados em: (0) não fazem ligações de hidrogênio, (d) se comporta como um doador na ligação de hidrogênio, (a) se comporta como um receptor na ligação de hidrogênio e (da) receptor e doador. Com estes dez tipos de sítios é possível montar as estruturas simplificadas de variados compostos.

Posteriormente, Marrink *et al.* (MARRINK *et al.*, 2007) realizaram simulações de sistemas lipídicos, aprimorando o campo de força MARTINI, levando em consideração cinco subclasses para cada uma das classes de sítios polares e apolares, de acordo com o grau de polaridade ou apolaridade, além das subclasses já citadas, além de criar sítios especiais para moléculas cíclicas. Este campo de força *coarse grained*, denominado “MARTINI 2.0”, é bastante empregado na simulação de diversos tipos de sistemas (MARRINK; TIELEMAN, 2013) e será utilizado como importante banco de dados para construção dos modelos CG utilizados neste trabalho. Por se tratar de um campo de força criado para sistemas bioquímicos, deverá ser adaptado para simular compostos petrolíferos mais complexos, como asfaltenos e resinas.

Shinoda, DeVane e Klein (2007), propuseram um campo de CG para surfactantes aquosos, tipificando *beads* específicas para água, trechos de cadeias alifáticas terminais e internas e seguimentos oxigenados, sendo capazes de simular a auto-organização de uma estrutura lamelar com compostos hidrofílicos, hidrofóbicos e anfifílicos. DeVane *et al.* (2010) deram continuidade ao trabalho de Shinoda e seus colaboradores, construindo um banco de modelos *coarse grain* para simular sistemas bioquímicos, realizando uma nova parametrização para moléculas aromáticas pequenas: benzeno, tolueno, p-xileno e fenol. Os modelos foram validados através de comparações com propriedades termodinâmicas obtidas experimentalmente, tais como densidade, tensão superficial e tensão interfacial hidrocarboneto-água. Embora o campo de força proposto por Shinoda e seus colaboradores e complementado por DeVane e seus colaboradores seja de grande aplicabilidade para simulações diversas, o campo de força MARTINI 2.0 apresenta maior versatilidade de tipificações, sendo capaz de representar compostos nitrogenados, compostos sulfurados, compostos iônicos, entre outros.

2.5 Simulação Molecular de Asfalto

2.5.1 Representação Molecular Quantitativa

Para representar uma molécula de asfalto é necessário considerar que asfaltos devem ser compreendidos como uma classe de moléculas que apresentam características estruturais e propriedades físicas em comum, desta forma, precisam ser simuladas por um modelo representativo. Boek, Yakovlev e Headen (2009) propõem uma abordagem baseada em uma representação molecular quantitativa das moléculas de asfalto utilizando técnicas de Monte Carlo reverso e dados obtidos experimentalmente. Nesta metodologia, inicialmente são gerados possíveis fragmentos de moléculas de asfalto, como anéis aromáticos e alifáticos, ligantes laterais lineares e ramificados e heteroátomos. Uma grande quantidade de moléculas protótipos de asfalto de diferentes tipos (ilha e arquipélago), além de moléculas de resinas, é montada a partir dos fragmentos gerados. São realizados arranjos destas moléculas protótipo e, a partir de um Monte Carlo reverso, é definido o grupo de moléculas que melhor reproduz dados experimentais obtidos para amostras reais, como peso molecular, análise elementar e dados de ressonância nuclear magnética. O modelo proposto é classificado como uma representação molecular quantitativa (QMR: *Quantitative Molecular Representation*) e pode conter mais de um tipo de moléculas de asfalto em proporções definidas.

2.5.2 Simulação Molecular de Asfalto em Escala Atômica

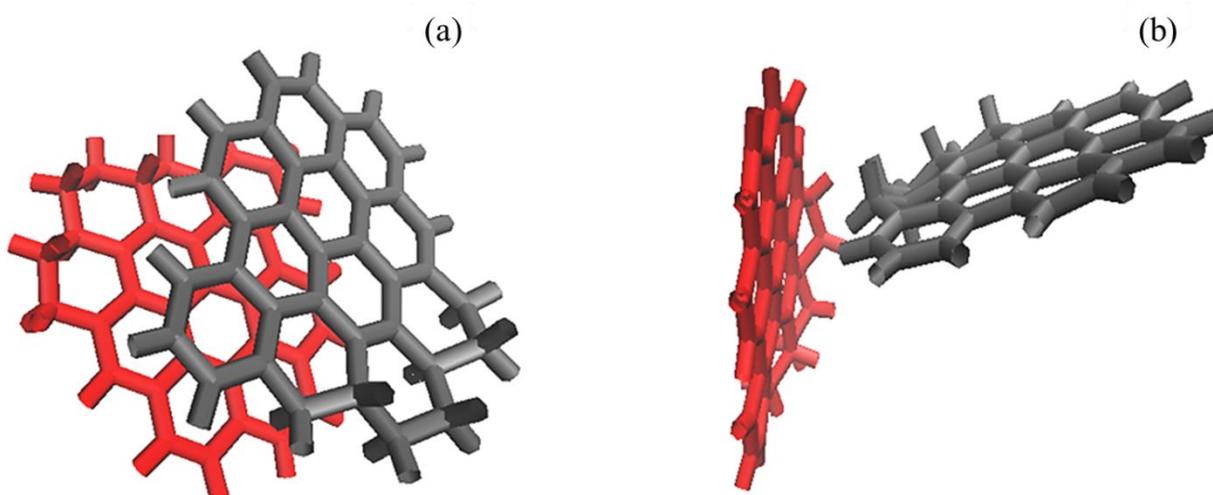
As primeiras pesquisas envolvendo simulação molecular de asfalto foram conduzidas em escala atômica. Apesar das limitações de tempo e de tamanho do sistema, os dados obtidos em escala atômica são de grande importância para a simulação em mesoescala pois servirão de base para parametrizações dos modelos CG.

Rogel (1995, 2000, 2011) realizou uma série de estudos de dinâmica molecular para investigar a natureza do processo de agregação de asfalto, propondo modelos moleculares atômicos para simular frações de asfalto de petróleo venezuelanos. Rogel avaliou as forças envolvidas na agregação de asfalto em solventes orgânicos através da análise do parâmetro de solubilidade e de dados energéticos de diferentes tipos de moléculas de asfalto em diferentes solventes orgânicos, avaliando também o efeito da presença de inibidores de incrustação. Rogel observou que os agregados de asfalto consistem de um núcleo formado pela aproximação dos centros de anéis aromáticos cercado pelas cadeias alifáticas. Esta

organização estrutural causa uma redução no parâmetro de solubilidade, aumentando a compatibilidade com solventes de menor parâmetro de solubilidade, como n-heptano. Rogel observou ainda que durante a estabilização de agregados de asfalto e de resina as interações devido a ligações de hidrogênio são consideravelmente mais fracas que as interações de van der Waals. Dos seus estudos com inibidores, Rogel concluiu que as moléculas de inibidores se incorporam aos agregados de asfalto induzindo um efeito estérico que dificulta sua união.

Pacheco-Sanchez, Álvarez-Ramírez e Matínez-Magadán (2004) realizaram otimizações geométricas através de simulação molecular em escala atômica para avaliar a estrutura de agregação das moléculas de asfalto. Pacheco-Sanchez e seus colaboradores avaliaram a distribuição radial e o fator de estrutura de sistemas otimizados, obtendo ajuste satisfatório com dados experimentais. As moléculas de asfalto apresentaram três formas de organização (Figura 2.10): a agregação face-a-face (a interação ocorre entre as regiões centrais dos núcleos de anéis aromáticos condensados de duas moléculas), a agregação em forma de “T” (onde a interação ocorre entre a região central do núcleo de anéis aromáticos de uma molécula e a região lateral da outra molécula) e a agregação deslocada (interação pelas regiões laterais das moléculas).

Figura 2.10 – Estruturas de agregados de asfalto com geometria: (a) face-a-face e (b) em forma de “T”.



Fonte: adaptada de Sedghi *et al.* (2013).

Carauta *et al.* (2005) abordaram a problemática da deposição de asfalto na indústria de petróleo através de dinâmica molecular em escala atômica avaliando o efeito da temperatura e do solvente sobre o grau de agregação de dímeros de asfalto, para isto eles

acompanharam a distância entre os centros de anéis aromáticos condensados de dímeros de asfalto ao longo da simulação. Carauta e seus colaboradores se basearam em análises de ressonância nuclear magnética para construir modelos moleculares representativos de amostras de asfalto extraídas de resíduos de vácuo processados no Brasil. Em seus resultados, Carauta e seus colaboradores obtiveram boa relação do comportamento das moléculas simuladas com o que se observa experimentalmente, maior distanciamento entre as moléculas de asfalto quando em tolueno e maior agregação quanto em n-heptano.

Kuznuicki *et al.* (2008) avaliaram a morfologia das estruturas de agregados de asfalto em diferentes solventes (água, tolueno e heptano) e em sistemas interfaciais tolueno/água, para isto utilizaram modelos moleculares hipotéticos de asfalto com estruturas dos tipos “ilha” (estruturas neutra e aniônica) e “arquipélago”. Os resultados obtidos foram qualitativos, observando a tendência de formação de agregados de asfalto em solventes puros, mesmo as moléculas de asfalto na interface tolueno/água permanecem unidas entre si pelos centros de anéis aromáticos condensados. Kuznuicki e seus colaboradores indicam a necessidade de simulações mais longas para que se possam obter informações mais detalhadas a respeito do comportamento das moléculas de asfalto.

Kunieda *et al.* (2010) avaliaram o comportamento das moléculas de hidrocarbonetos em sistemas interfaciais água/óleo. A partir da análise dos perfis de densidade de sistemas interfaciais, Kunieda e seus colaboradores observaram que os compostos aromáticos, quando misturados a n-alcanos e cicloalcanos para compor uma fase óleo modelo, tendem a se concentrar nas proximidades da interface água/óleo, apresentando atividade interfacial e reduzindo a tensão interfacial do sistema. Embora não tenham utilizado asfalto, os perfis de densidade interfaciais do tolueno e do n-heptano obtidos por Kunieda e seus colaboradores serão avaliados no presente trabalho para avaliar o modelo CG.

Mikami *et al.* (2013) realizaram simulações com dinâmica molecular e modelos atomísticos para avaliar a influência da presença de asfalto sobre a tensão interfacial de hidrocarbonetos e água. Mikami e seus colaboradores utilizaram um modelo de moléculas de asfalto obtido através do método QMR (BOEK; YAKOVLEV; HEADEN, 2009), avaliando os perfis de distribuição de densidade e a tensão interfacial dos sistemas. Foi observado que, ao compor um sistema com água, n-heptano, asfalto e/ou resinas dissolvido, as moléculas de asfalto prioritariamente ficaram localizadas na região interfacial água-óleo, além disto, houve uma considerável redução na tensão interfacial com quantidades elevadas de moléculas de asfalto e de resina misturadas, o mesmo não foi observado com sistemas contendo apenas moléculas de asfalto. Em outro sistema, contendo tolueno como fase óleo, as moléculas de

asfalteno apresentaram a tendência de migrar para a fase óleo e a tensão superficial. Estes resultados devem ser analisados e reproduzidos em escala *coarse grain*.

Gao *et al.* (GAO *et al.*, 2014) realizaram simulações atomísticas com moléculas protótipo de asfalteno, nas formas neutra e aniônica, em sistemas compostos apenas de uma fase óleo e em sistemas interfaciais água/óleo. A fase óleo foi representada por um arranjo de moléculas de hidrocarbonetos simulando uma amostra de petróleo e em ambos os tipos de sistemas as moléculas de asfalteno foram distribuídas aleatoriamente no seio da fase óleo. Gao e seus colaboradores observaram a evolução destes sistemas, verificando que as moléculas de asfalteno neutras se agruparam de forma mais compacta que as moléculas aniônicas, as conformações em forma de “T” foram mais comuns nas moléculas aniônicas. A partir dos perfis de distribuição axial de densidade e da evolução da energia total do sistema com asfaltenos iônicos, Gao e seus colaboradores observaram que a formação de um filme de asfalteno na interface água/óleo ocorre em três estágios: no estágio I ocorre a migração de algumas poucas moléculas de asfalteno do seio da fase fluida até a interface; no estágio II mais moléculas de asfalteno são adsorvidas na interface e suas conformações mudam da forma de “T” para a forma face-a-face; no estágio III ocorrem pequenos ajustes nas conformações das moléculas de asfalteno. Gao e seus colaboradores acompanharam o comportamento das moléculas em relação à interface, observando que uma molécula de asfalteno isolada das demais apresenta estabilidade com a conformação paralela à interface, quando duas moléculas estão justas próximas à interface, a interação entre estas moléculas torna a conformação perpendicular energeticamente favorável.

Liu, Zhao e Ren (LIU; ZHAO; REN, 2015) realizaram simulações de dinâmica molecular em escala atomística para avaliar a auto-agregação das moléculas de asfalteno na interface água/óleo. Liu e seus colaboradores utilizaram dois modelos de moléculas de asfalteno, um representando uma amostra de asfalteno isolada a partir de carvão e outra amostra obtida a partir de petróleo. Estas moléculas foram posicionadas em torno de gotas de água imersas em diferentes meios contínuos (vácuo e tolueno), seu comportamento foi analisado e a adição de etilcelulose como agente desemulsificante foi avaliada. Liu e seus colaboradores observaram que, embora partam de uma conformação espacial aleatória, as moléculas de asfalteno tendem a se organizar em forma de nanoagregados com as moléculas de asfalteno se orientando de forma que os centros de anéis aromáticos ficam paralelos entre si. Estes nanoagregados permanecem na interface água/óleo, adotando uma conformação vertical em relação à interface. A adição de etilcelulose ao sistema força a migração das moléculas de asfalteno para a fase óleo, promovendo a quebra do filme de nanoagregados de asfalteno na

interface, avaliando sistemas contendo duas gotas de água, foi possível observar que a presença de moléculas de asfalto evita a coalescência da água.

Recentemente, Headen *et al.* (HEADEN *et al.*, 2017) simularam a agregação de asfalto através de dinâmica molecular em escala atômica, utilizando modelos de asfalto obtidos a partir da metodologia QMR (BOEK; YAKOVLEV; HEADEN, 2009). Headen e seus colaboradores avaliaram dados como distância entre moléculas de asfalto, tamanho médio de clusters de asfalto e distribuição radial baseada em clusters ao longo da simulação, comparando com resultados experimentais. Headen e seus colaboradores chamam a atenção para a necessidade de simulações longas para que se tenham uma boa representação dos sistemas reais, com no mínimo 80 ns de duração. Em sistemas mais complexos este tempo é impraticável se utilizadas simulações em escalas atômicas, e, embora tenha reportado resultados de simulações de 500 ns em alguns sistemas, os autores destacam a necessidade de utilização de simulações em escala CG.

2.5.3 Simulação Molecular de Asfalto em Mesoescala

A modelagem em escala Coarse-Grain se apresenta bem estabelecida em simulações de processos bioquímicos, contudo, a aplicação deste tipo de simulação em sistemas petrolíferos é razoavelmente recente. Zhang *et al.* (2010) aplicou técnicas de dinâmica dissipativa de partículas (DPD) em escala CG para simular o estado de agregação de asfaltos e resinas em diferentes solventes. Para isto Zhang e colaboradores tipificaram modelos em CG para: asfalto, resina, compostos aromáticos, compostos saturados, frações de hidrocarbonetos leves, tolueno e água.

Ruiz-Morales e Mullins (2015) realizaram simulações de DPD em escala CG de sistemas interfaciais água/tolueno para avaliar o comportamento das moléculas de asfalto, avaliando a orientação preferencial de moléculas de asfalto na interface água/óleo. Utilizando uma estrutura molecular de asfalto sem átomos de oxigênio, posicionada na interface água/tolueno, Ruiz-Morales e Mullins observaram que o centro de anéis aromáticos do asfalto se orienta de forma paralela à interface e as cadeias alifáticas se posicionam em direção à região de tolueno. Ao utilizar um modelo de asfalto com átomos de oxigênio periféricos, os autores observaram um posicionamento mais perpendicular das moléculas de asfalto em relação à interface, com os átomos de oxigênio voltados para a região de água.

A dinâmica dissipativa de partículas é uma técnica semelhante à dinâmica molecular CG, inclusive na forma de montagem dos modelos simplificados, porém, apresenta

uma forma diferente de contabilizar as interações intermoleculares. Enquanto as interações da dinâmica molecular normalmente são contabilizadas por equações do tipo Lennard-Jones, que apresentam utilização bem estabelecida e de fácil compreensão, a DPD considera as interações composta por três termos: uma força conservativa dependente do distanciamento entre as partículas, uma força dissipativa, que é função de um coeficiente de fricção, e um termo que insere aleatoriedade nas interações (ALLEN; TILDESLEY, 2017). A utilização da DPD se mostra menos atrativa que a dinâmica molecular devido ao maior número de parâmetros para definir as interações entre partículas do sistema, a dificuldade de interpretação física e de obtenção destes parâmetros e a pouca portabilidade entre diferentes tipos de moléculas.

Wang e Ferguson (2016) e Wang, Gayatri e Ferguson (2017) realizaram simulações de dinâmica molecular em mesoescala de agregação de asfalto, para isto utilizaram três modelos de asfalto obtidos através do método QMR (BOEK; YAKOVLEV; HEADEN, 2009). Estas três estruturas foram utilizadas para avaliar o efeito formato do centro de anéis aromáticos e das cadeias alifáticas laterais sobre a agregação do asfalto. Os modelos atomísticos foram convertidos em modelos CG, sendo proposta uma tipificação específica para os anéis aromáticos condensados, parametrizada através de comparações com simulações atomísticas, as demais estruturas foram tipificadas de acordo com o campo de força MARTINI 2.0. Wang e seus colaboradores analisaram a morfologia de agregação das moléculas de asfalto em diferentes condições de temperatura, pressão e composição de fase óleo, construindo um diagrama de fases dividido em quatro regiões com diferentes graus de agregação: moléculas dispersas, formação de nanoagregados, formação de *clusters* e formação de uma rede (*network*). A forma como as moléculas de asfalto se agregaram foi influenciada pela arquitetura das moléculas de asfalto, o maior número de anéis aromáticos favoreceu a formação de longos agrupamentos com orientação face-a-face e os modelos com cadeias alifáticas longas dificultaram a formação de clusters de nanoagregados. A composição do solvente influenciou de forma que a presença de tolueno impediu a agregação das moléculas de asfalto, favorecendo apenas a fraca interação entre as cadeias alifáticas laterais. O aumento da temperatura inibiu a agregação das moléculas de asfalto.

Embora o estudo de Wang e seus colaboradores apresente grande importância, a principal dificuldade relacionada ao modelo proposto pelos autores é o reduzido grau de detalhamento empregado, cada anel aromático condensado é representado por um único centro de interação, não apresentando uniformidade com as demais representações CG, como as moléculas de benzeno, tolueno e demais moléculas cíclicas pequenas que são representadas por ciclos de três beads. Moléculas de asfalto com reduzido número de anéis aromáticos

condensados, como as moléculas observadas por Schuler *et al.* (2017), não poderiam ser representadas de maneira satisfatória por este modelo, uma vez que sua estrutura CG seriam totalmente lineares. Além disto, as interações com moléculas de água não foram avaliadas, o que impede a simulação de sistemas emulsionados.

Kim *et al.* (2017) desenvolveram um modelo CG baseado no campo de força MARTINI para uma molécula de asfalto e avaliaram a morfologia de agregação em diferentes solventes (n-heptano, decalina, tetralina e naftaleno). Kim e seus colaboradores observaram que em n-heptano e decalina os agregados de asfalto formaram estruturas lineares em que as moléculas de asfalto se orientaram principalmente pelos seus centros de anéis aromáticos. Este comportamento não condiz com o que se espera de moléculas reais de asfalto, que formam nanoagregados e *clusters*. Com tetralina como solvente foi possível observar a formação de pequenos agrupamentos de asfalto e com naftaleno como solvente houve a formação de uma rede contendo praticamente todas as moléculas de asfalto presentes na caixa de simulação. Dando continuidade ao trabalho de Kim e seus colaboradores, Lee e Lee (2017) avaliaram o grau de agregação de moléculas de asfalto com variadas quantidades de anéis aromáticos condensados e com diferentes ramificações laterais em misturas de n-heptano e tetralina como solvente. O tamanho dos agregados de asfalto diminuiu com o aumento dos centros de anéis aromáticos, com o aumento da quantidade de cadeias e com o aumento da concentração de tetralina. Contudo, o mesmo padrão linear foi observado, formado quase exclusivamente por interações entre os centros de anéis aromáticos. Esta estrutura não é compatível com as possíveis conformações das moléculas de asfalto que são três: face-a-face, em forma de “T” (ou face com borda lateral) e empilhamento deslocado (face-a-face deslocado) (Figura 2.10) e que apresentam probabilidades semelhantes de ocorrer, conforme proposto por Pacheco-Sánchez *et al.* (2004) e observado em outras simulações (GAO *et al.*, 2014; HEADEN *et al.*, 2017; LIU; ZHAO; REN, 2015; SEDGHI *et al.*, 2013).

3 METODOLOGIA

As simulações desenvolvidas neste trabalho foram realizadas através de técnicas de dinâmica molecular em escala *Coarse Grained* (CG) realizadas no software Accelrys Materials Studio. Para isto foi necessário o desenvolvimento de um padrão de modelo CG capaz de reproduzir o comportamento de moléculas de asfalto em situações que envolvem tanto a deposição de asfalto quanto a formação e estabilização de emulsões em petróleo. Segundo Marrink *et al.* (2007), o desenvolvimento de um modelo CG deve apresentar uma parametrização baseada na comparação com dados obtidos com simulações atomísticas, desta forma é possível garantir que as simplificações realizadas nos modelos CG não alterem o comportamento das moléculas.

Foram propostos modelos CG para as moléculas de asfalto baseados nas tipificações contidas no campo de força Martini v. 2.0 (MARRINK *et al.*, 2007) validados tomando como referência simulações atomísticas (CARAUTA *et al.*, 2005; HARTMANN *et al.*, 2016; HEADEN *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2017; KUNIEDA *et al.*, 2010; LIU; ZHAO; REN, 2015; MIKAMI *et al.*, 2013; MOHAMED; RAMOS; LOH, 1999; SEDGHI *et al.*, 2013; WANG; FERGUSON, 2016; ZHANG *et al.*, 2010) e observações experimentais (FEITOSA, 2018; GARRETO; MANSUR; LUCAS, 2013; SIEBEN *et al.*, 2015; TAVAKKOLI *et al.*, 2015; THARANIVASAN *et al.*, 2009). O comportamento das moléculas de asfalto em diferentes solventes hidrocarbonetos e na interface água/óleo, a tensão interfacial e a distribuição de densidade axial foram utilizadas para validar os modelos CG propostos.

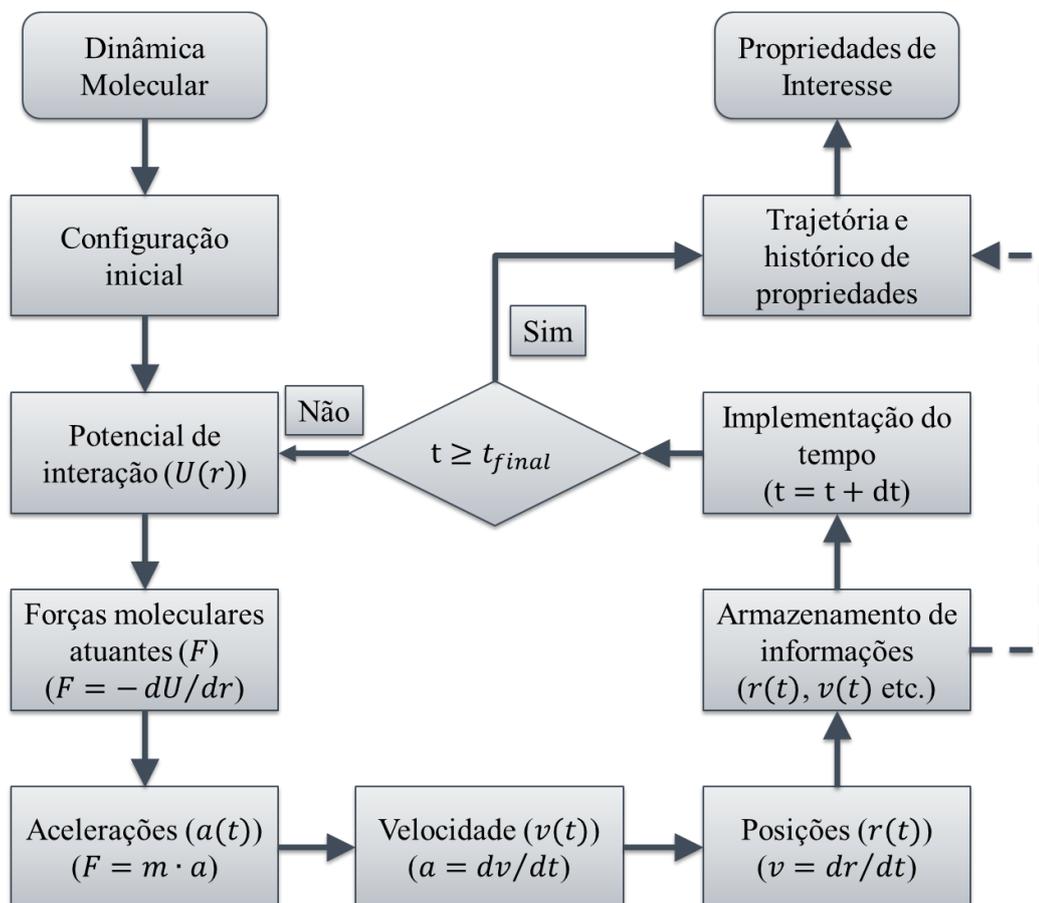
Três diferentes tipos de sistemas foram utilizados para avaliar os modelos moleculares CG propostos:

- Sistemas interfaciais: simulação da interface água/óleo com a presença de moléculas de asfalto (descritos na seção 3.4);
- Sistemas de solventes modelos: simulação da precipitação de asfalto em diferentes composições representando variados tipos de petróleo (descritos na seção 3.5);
- Sistemas emulsionados: representando emulsões de água e óleo estabilizadas por asfalto (descritos na seção 3.6).

3.1 Dinâmica Molecular

Os processos de precipitação de asfalto e formação e estabilização de emulsões são intrinsicamente dinâmicos e, desta forma, demandam uma abordagem que seja capaz de simular a evolução de um sistema e não vise apenas à obtenção de um provável estado de equilíbrio, por este motivo, a dinâmica molecular foi a estratégia de simulação adotada. Baseado na definição de dinâmica molecular apresentada por Frenkel e Smit (2002), é possível descrever seu algoritmo através de nove passos simples: geração da configuração inicial; cálculo do potencial energético; cálculo das forças agindo sobre cada molécula; definição dos vetores aceleração; cálculo do vetor velocidade; movimentação das moléculas; armazenamento de dados; iteração temporal e interpretação dos dados (Figura 3.1). A partir do histórico de energia, de posição e de velocidade de todas as moléculas que compõem o sistema podem ser avaliadas a evolução de propriedades deste sistema.

Figura 3.1 – Fluxograma das etapas de uma dinâmica molecular.

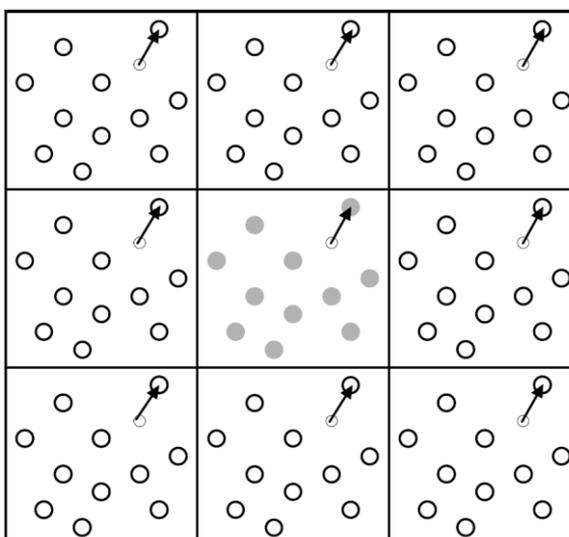


Fonte: elaborada pelo autor.

A montagem da configuração inicial normalmente se dá com o preenchimento das caixas de simulação de forma aleatória, respeitando as regiões de preenchimento e a densidade inicial determinada. Em seguida dá-se início às iterações temporais do sistema. Para cada passo de tempo o potencial energético é calculado com base no posicionamento das partículas, considerando interações do tipo ligante e não ligante. A partir do potencial de interação é calculado o vetor força resultante atuando sobre cada uma das moléculas do sistema. Este vetor de força se traduz em um vetor aceleração que é integrado no tempo para gerar um vetor velocidade, que, por sua vez, é integrado novamente no tempo para determinar o deslocamento molecular. As novas posições das moléculas são calculadas e armazenadas junto com informações de energia para posterior avaliação. Ao final de um ciclo de iteração o tempo é implementado e dá-se início a um novo ciclo. Quando o tempo total da simulação é atingido não ocorrem mais iterações e o histórico contendo a trajetória das moléculas e a evolução energética do sistema pode ser analisado, permitindo o cálculo de propriedades.

Para simular a continuidade do sistema e assim extrapolar os resultados obtidos através de simulação molecular para escalas macroscópicas, é considerada a condição de contorno periódica. Esta condição de contorno replica a caixa de simulação, com todas as moléculas que a compõe, em todas as direções, de modo que mesmo as moléculas posicionadas na borda da caixa de simulação se encontram rodeadas por outras moléculas, algumas réplicas das originais (Figura 3.2). Caso alguma molécula se desloque para fora dos limites da caixa de simulação, a condição de contorno periódica faz com que ela retorne a caixa pelo lado oposto que saiu, mantendo a mesma direção e módulo do vetor velocidade.

Figura 3.2 – Representação esquemática (2D) da condição de contorno periódica.



Fonte: extraída de Coutinho (2000).

A energia de interação entre duas partículas não ligadas (interações intermoleculares) foi calculada através do potencial de Lennard-Jones 12-6 em função da distância entre as duas partículas ($U_{LJ}(r_{ij})$) (Equação 1):

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Onde ϵ_{ij} representa a força da interação (parâmetro energético), σ_{ij} representa a mínima distância de aproximação entre duas partículas (parâmetro geométrico) e r_{ij} é a distância entre duas partículas. Para as interações não ligantes foi considerado um raio de corte (r_{cutoff}) de 12,5 Å, compreendido como a máxima distância entre duas partículas em que uma interage efetivamente com a outra, de modo que o potencial energético de interação entre elas é zero quando a distância entre elas é superior a este raio. O uso do raio de corte tem como objetivo reduzir a quantidade de cálculos de interações intermoleculares que não colaboram de forma efetiva para a composição das forças intermoleculares. O raio de corte deve ser menor que à metade da menor dimensão da caixa de simulação para evitar que uma molécula interaja com sua imagem refletida pela condição de contorno periódica.

As interações entre duas partículas quimicamente ligadas entre si (interações intramoleculares) foram representadas por um potencial energético harmônico em função da distância entre as duas partículas ($V_{bond}(R)$) (Equação 2):

$$V_{bond}(R) = \frac{1}{2} K_{bond} (R - R_{bond})^2 \quad (2)$$

Onde K_{bond} é a constante referente a força da ligação e R_{bond} é a comprimento de equilíbrio da ligação.

As interações angulares foram representadas por um potencial harmônico em função do ângulo de ligação ($V_{angle}(\theta)$) (Equação 3):

$$V_{angle}(\theta) = \frac{1}{2} K_{angle} \{ \cos(\theta) - \cos(\theta_0) \}^2 \quad (3)$$

Onde K_{angle} é a constante de força do ângulo e θ_0 é o ângulo de equilíbrio.

Durante as simulações foram utilizados os ensembles isobárico-isotérmico (NPT) e canônico (NVT), ambos com passo de integração de 10 fs.

3.2 Detalhes das Simulações

3.2.1 Configurações Iniciais e Otimização Geométrica

As simulações de dinâmica molecular são muito sensíveis às variações de configuração inicial, se bem escolhida, a configuração molecular inicial do sistema pode poupar tempo de simulação. Por este motivo, em alguns sistemas o preenchimento inicial das caixas de simulação se deu através de regiões específicas para cada tipo de molécula, como os sistemas interfaciais, que apresentam uma região para as moléculas de água, uma região para a fase óleo e uma região para os asfaltenos. Em outros sistemas não há uma região específica para os diferentes tipos de moléculas, de modo que as moléculas de todos os tipos foram distribuídas de forma homogênea no interior das caixas de simulação. Em todos os casos o posicionamento inicial é realizado de forma aleatória, respeitando as regiões especificadas nos casos onde estas existirem. Além da posição inicial, os vetores velocidade inicial foram gerados de forma aleatória com base na temperatura do sistema.

Eventualmente o posicionamento inicial gera inconsistências na conformação molecular, como moléculas muito próximas umas das outras ou sobreposição e entrelaçamento de moléculas. Nestes casos, ao iniciar a dinâmica molecular o algoritmo irá calcular energias potenciais extremas, tendo em vista que em distâncias muito pequenas o potencial de interação tende ao infinito. Como consequência, uma intensa força repulsiva desloca os átomos em trajetórias opostas, deformando as moléculas do sistema, tal situação não tem sentido físico e compromete completamente a simulação. Para evitar esta falha de posicionamento, os sistemas iniciais de simulação são submetidos a etapas de otimização geométrica antes da dinâmica molecular, em que as moléculas passam por uma reorganização espacial e a energia inicial do sistema é minimizada.

O algoritmo de otimização geométrica utilizado foi o método *Steepest Descent* (BIXON; LIFSON, 1967; LEVITT; LIFSON, 1969), que consiste em movimentar os átomos e moléculas do sistema de modo que a energia total se desloque na direção inversas do gradiente da superfície energética. Em cada ciclo de otimização geométrica a configuração seguinte do sistema (\vec{r}_{n+1}) é definida em termos da posição atual (\vec{r}_n) e do gradiente da função de energia $\nabla f(\vec{r}_n)$ através da seguinte equação (Equação 4):

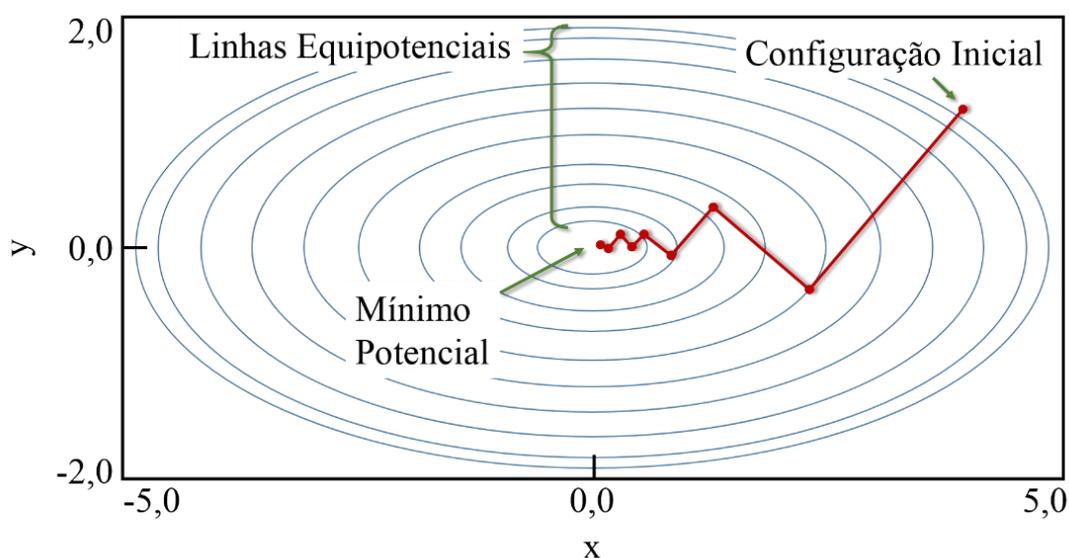
$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n - k_n \cdot \nabla f(\vec{r}_n) \quad (4)$$

Onde k_n é o passo da iteração, estritamente positivo, que minimiza a função (Equação 5):

$$\varphi_n(k) = f(\vec{r}_n - k_n \cdot \nabla f(\vec{r}_n)) \quad (5)$$

O perfil de evolução energética das iterações pelo método *steepest descents* segue um padrão de “zig-zag”, conforme o gráfico a seguir (Gráfico 3.1), transitando entre as linhas equipotenciais da superfície de energia até a região de mínima energia.

Gráfico 3.1 – Representação esquemática do padrão de evolução energética do sistema com o método *Steepest Descent* para a minimização de uma função bidimensional. Linhas equipotenciais (—), trajetória das configurações acessadas (-●-).



Fonte: elaborado pelo autor.

Os sistemas iniciais passaram por sete ciclos de otimizações geométricas separados em duas etapas (Tabela 3.1). A organização do processo de otimização em ciclos com diferentes graus de refinamento ao invés de um único ciclo tem como objetivo promover uma otimização com movimentos mais expansivos inicialmente e com movimentos mais finos à medida que a energia do sistema é minimizada. Em cada grau de refinamento, são determinados os níveis de tolerância de variação de energia, de variação de força e de deslocamento máximo para que o sistema seja considerado minimizado dentro do ciclo. Para os sistemas simulados serão considerados quatro níveis de refinamento: grosseiro, médio, fino e ultrafino.

A primeira etapa ocorre mantendo as moléculas do sistema rígidas, ou seja, não há alteração nos comprimentos e ângulos de ligação, sendo permitido apenas translação e rotação

molecular, tal restrição teve como objetivo impedir que moléculas sofressem fortes deformações durante a otimização, sobretudo as moléculas que estão entrelaçadas com outras. Esta etapa inicial foi composta por três ciclos com diferentes graus de refinamento.

A segunda etapa de otimização geométrica ocorreu sem que as moléculas fossem mantidas rígidas, comprimentos e ângulos de ligação e posicionamento das moléculas foram otimizados. Foram empregados mais quatro ciclos com diferentes graus de refinamento, os mesmos três graus utilizados na etapa anterior e mais um ciclo com elevado grau de refinamento. Para cada ciclo nas duas etapas foram permitidas no máximo 500 iterações.

Tabela 3.1 – Detalhes dos ciclos de otimização geométrica.

Ciclo	Refinam.	Moléculas Rígidas	Tolerância de variação energética (kcal/mol)	Tolerância de variação de força (kcal/mol/Å)	Deslocam. máximo (Å)	Raio de corte – r_{cutoff} (Å)
1° (1ª etapa)	Grosseiro	Sim	0,002	2,5	0,05	9,5
2° (1ª etapa)	Médio	Sim	0,001	0,5	0,015	12,5
3° (1ª etapa)	Fino	Sim	1,0E-4	0,005	5,0e-5	15,5
4° (2ª etapa)	Grosseiro	Não	0,002	2,5	0,05	9,5
5° (2ª etapa)	Médio	Não	0,001	0,5	0,015	12,5
6° (2ª etapa)	Fino	Não	1,0E-4	0,005	5,0e-5	15,5
7° (2ª etapa)	Ultrafino	Não	2,0E-5	1,0E-3	1,0E-5	18,5

Fonte: elaborada pelo autor.

3.2.2 *Ensembles de Dinâmica Molecular, Termostato e Barostato*

As simulações de dinâmica molecular podem ser realizadas em diferentes ensembles, sendo os mais comuns os ensembles isobáricos-isotérmicos (NPT) e canônico (NVT). O ensemble NPT é indicado para sistemas em que a densidade não se encontra em seu estado de equilíbrio, de forma que número de moléculas (N), pressão (P) e temperatura (T) são mantidos constantes, permitindo a variação no volume da caixa de simulação (DEVANE *et al.*, 2010). Como não há alteração na quantidade de matéria no interior do sistema e o volume varia durante a simulação, a densidade do sistema também varia. À medida que o sistema evolui para alcançar um estado de equilíbrio, a densidade de equilíbrio correspondente às condições simuladas (composição, temperatura e pressão) vai sendo estabelecida.

Simulações em que a densidade se encontra ajustada e não deve ser alterada pode ser aplicado o ensemble NVT, onde o número de moléculas (N), o volume da caixa de simulação (V) e a temperatura do sistema (T) são mantidos constantes.

Nos dois ensembles (NPT e NVT) foi empregado um algoritmo de termostato, que tem como objetivo manter a temperatura do sistema próxima do valor determinado. Como a temperatura é função do grau de agitação das moléculas, este algoritmo se baseia no monitoramento e controle dos vetores velocidade das moléculas do sistema. A metodologia utilizada para o termostato foi proposta por Nosé (1984a; 1984b; 1991). Para manter a temperatura do sistema controlada, em cada passo de integração as velocidades de todos os átomos são escalonadas uniformemente em termos da temperatura determinada e da temperatura atual do sistema (Equação 6):

$$\vec{v}_{i,n+1} = \sqrt{\frac{T_0}{T_n}} \vec{v}_{i,n} \quad (6)$$

Onde $\vec{v}_{i,n+1}$ é o vetor velocidade da partícula i após o escalonamento, T_0 é a temperatura especificada para o sistema, T_n é a temperatura atual do sistema e $\vec{v}_{i,n}$ é o vetor velocidade atual da partícula. Desta forma, caso a temperatura atual esteja acima da temperatura especificada, os vetores velocidade de todos os átomos sofrerem uma redução, caso a temperatura esteja abaixo da especificada, ocorre uma aceleração dos átomos.

No ensemble NPT, além do algoritmo de termostato é necessário utilizar um algoritmo de barostato, que visa manter a pressão do sistema próxima a uma pressão especificada. Nas simulações realizadas no presente trabalho foi utilizada a metodologia de barostato proposta por Berendsen (BERENDSEN *et al.*, 1984). Esta metodologia se baseia no fato de que a pressão de um determinado sistema é função principalmente da energia potencial do sistema e, por consequência, do posicionamento das moléculas. Deste modo, variando as coordenadas de uma partícula e o tamanho da célula unitária de simulação, mantendo as condições de contorno periódicas, é possível controlar a pressão.

Com o método de Berendsen, a cada passo de integração as coordenadas x, y e z de cada átomo do sistema e as dimensões A, B e C da caixa de simulação sofrem um escalonamento de acordo com um fator (μ), que combina a pressão atual do sistema (p_n), a pressão a ser alcançada (p_0), uma constante de relaxação (τ), o passo de tempo (Δt) e a compressibilidade do sistema (γ_p) (Eq. 7.).

$$\mu = \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau} \gamma_p [p_n - p_0]\right)^{1/3} \quad (7)$$

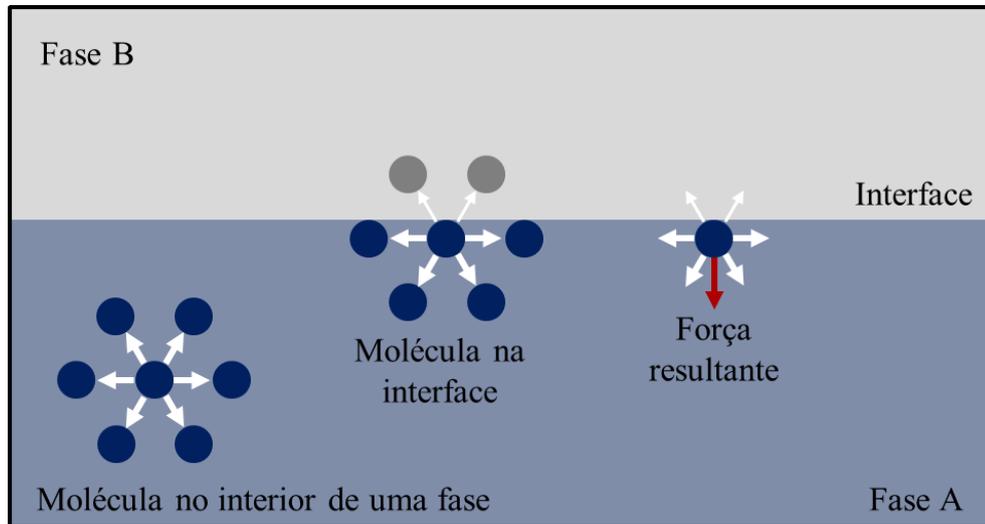
Para as simulações foi considerado um valor de τ de 1,0 ps, conforme metodologia proposta por Berendsen *et al.*, (1984), quanto menor este termo, mais intensa será a variação de pressão. As dimensões variam em igual proporção e os ângulos da caixa de simulação são mantidos constantes ao longo da simulação. De acordo com esta equação, caso a pressão do sistema esteja abaixo da pressão determinada, o sistema sofrerá um encolhimento e todas as moléculas que compõem este sistema serão encolhidas na mesma proporção, aumentando assim a energia potencial e, por consequência, aumentando a pressão. Caso a pressão esteja superior à pressão determinada, ocorre o comportamento inverso e o sistema é expandido e a pressão é reduzida.

3.2.3 Cálculo da Tensão Interfacial

A tensão interfacial de um sistema é causada pelo desbalanceamento nas interações intermoleculares na região interfacial. Moléculas presentes no seio de uma fase estão rodeadas pelas moléculas semelhantes que compõem esta fase e interagem de forma uniforme em todas as direções, por outro lado, as moléculas presentes na região interfacial estão sujeitas tanto as interações com moléculas que compõem a mesma fase como moléculas presentes na outra fase (Figura 3.3). A diferença nas interações entre moléculas da mesma fase e entre moléculas de fases distintas gera uma tensão resultante que age na direção perpendicular à interface, esta é a tensão interfacial. Nos casos da interface entre um líquido e um gás (ou vácuo), a tensão resultante é chamada de tensão superficial.

Como a tensão interfacial é função das interações entre moléculas que compõem a mesma fase e moléculas que compõem fases distintas, foram calculadas as tensões de sistemas interfaciais óleo/água e avaliaram-se os parâmetros de interação intermoleculares. Foram utilizados sistemas sem asfalto para avaliar os parâmetros de interação entre os modelos de água e de hidrocarbonetos, entre moléculas do mesmo tipo e de tipos diferentes. E as tensões dos sistemas interfaciais contendo asfalto serviram para avaliar a ação tensoativa das moléculas de asfalto.

Figura 3.3 – Representação esquemática das forças atuantes sobre uma molécula no interior de uma fase e na região interfacial, e tensão interfacial resultante.



Fonte: elaborada pelo autor.

Mikami *et al* (2013) sugerem uma metodologia de obtenção da tensão interfacial através de simulação molecular, pela qual deve ser utilizada uma caixa de simulação dividida em duas regiões, uma contendo a fase água e outra contendo a fase óleo. A densidade de equilíbrio deste sistema é obtida através de dinâmica no ensemble NPT. O cálculo da tensão interfacial exige que a área interfacial seja mantida constante ao longo da simulação, desta forma, após a simulação com ensemble NPT, é necessária uma nova etapa de simulação, com o ensemble NVT, onde as dimensões da caixa de simulação são mantidas constantes.

A tensão interfacial (γ_i) pode ser calculada pela diferença entre a pressão medida na direção perpendicular da interface e a pressão estática do fluido, medida como a média das pressões nas direções paralelas à interface (MIKAMI *et al.*, 2013) (Equação 8).

$$\gamma_i = \frac{1}{2} L_z \left(P_{zz} - \frac{P_{xx} + P_{yy}}{2} \right) \quad (8)$$

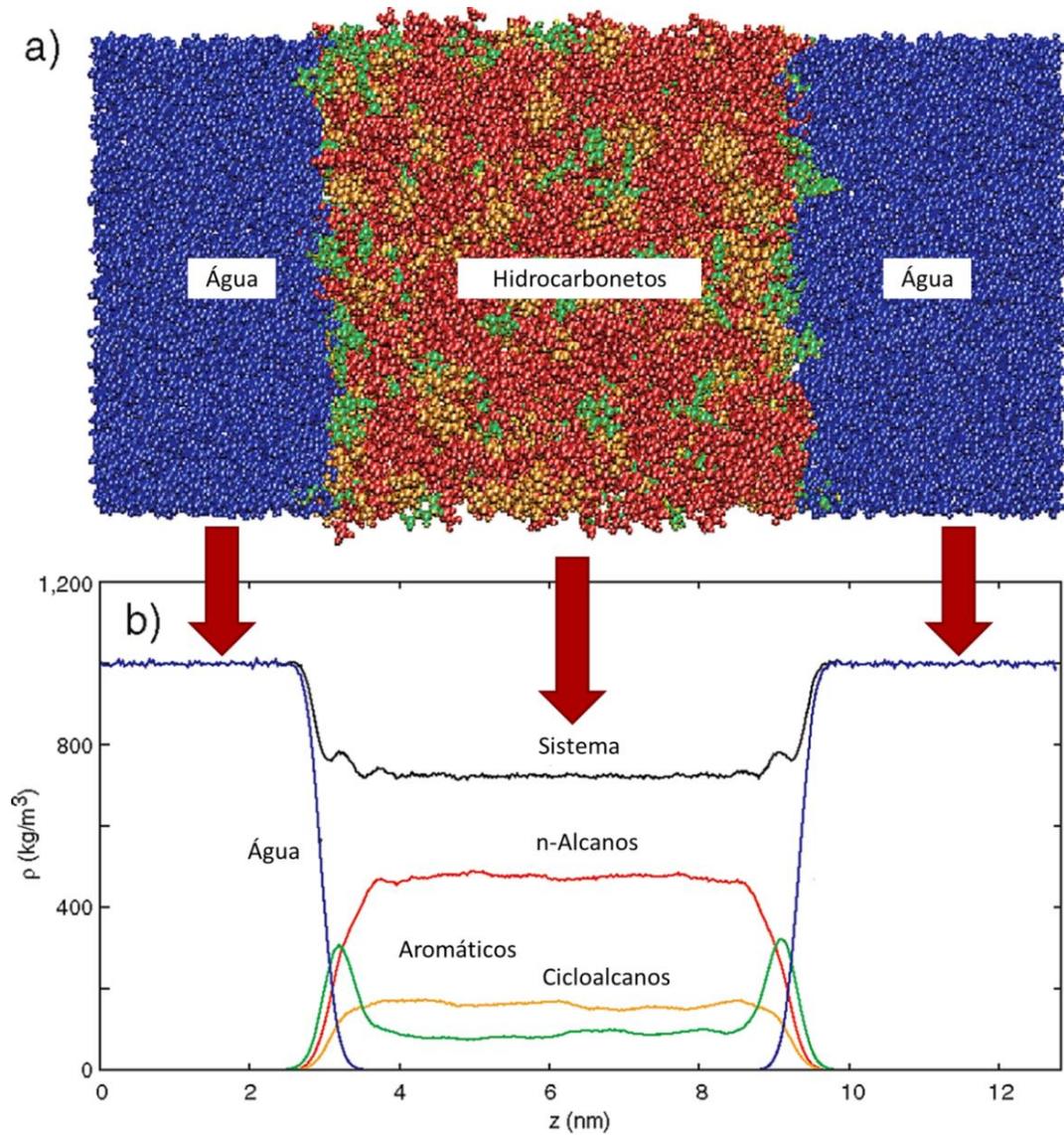
Onde P_{zz} é a tensão na direção perpendicular à interface, P_{xx} e P_{yy} são as tensões nas direções paralelas à interface, L_z é o comprimento da caixa de simulação na direção perpendicular à interface. O fator de multiplicação de um meio se deve ao fato de que em um sistema interfacial existem duas interfaces, graças à condição de contorno periódica atuando em todas as direções da caixa de simulação. A tensão interfacial do sistema foi calculada com base na média das tensões obtidas ao longo dos últimos 2,0 ns de simulação NVT, avaliadas a cada cem passos de interação, ou seja, a cada 1,0 ps.

3.2.4 *Distribuição de Densidade Axial*

Para os sistemas interfaciais água/óleo foram avaliados os posicionamentos das moléculas que compunham os sistemas. O modo como as moléculas se distribuem umas em relação às outras é fortemente influenciado pelas interações intermoleculares do sistema. Levando em consideração as interações entre as moléculas de água e asfalto nos sistemas interfaciais, por exemplo, quanto mais atrativas forem as interações entre moléculas de asfalto e de água, mais as moléculas de asfalto tenderam a se aproximar da interface. Desta forma, a distribuição das moléculas na direção perpendicular à interface pode ser uma boa forma de comparar resultados obtidos por simulação CG e atomísticos.

Uma forma de quantificar o posicionamento das moléculas é através dos perfis de densidade ao longo da direção perpendicular a interface (Figura 3.4), conforme metodologia utilizada por Kunieda *et al.* (2010) para verificar a acumulação de compostos aromáticos na interface óleo/água. Para isto foram computadas as posições de todas as moléculas ao longo da simulação, em seguida foi determinada a curva de distribuição relativa média de cada grupo de moléculas (água, óleo e asfalto) e, a partir das massas moleculares e das dimensões laterais das caixas de simulação, foram calculados os perfis de densidade.

Figura 3.4 – Exemplo de um perfil distribuição axial de densidade: caixa de simulação (a) e perfil de densidade deste sistema (b).



Fonte: adaptada de Kunieda *et al.* (2010).

3.3 Modelos Moleculares e Campo de Força

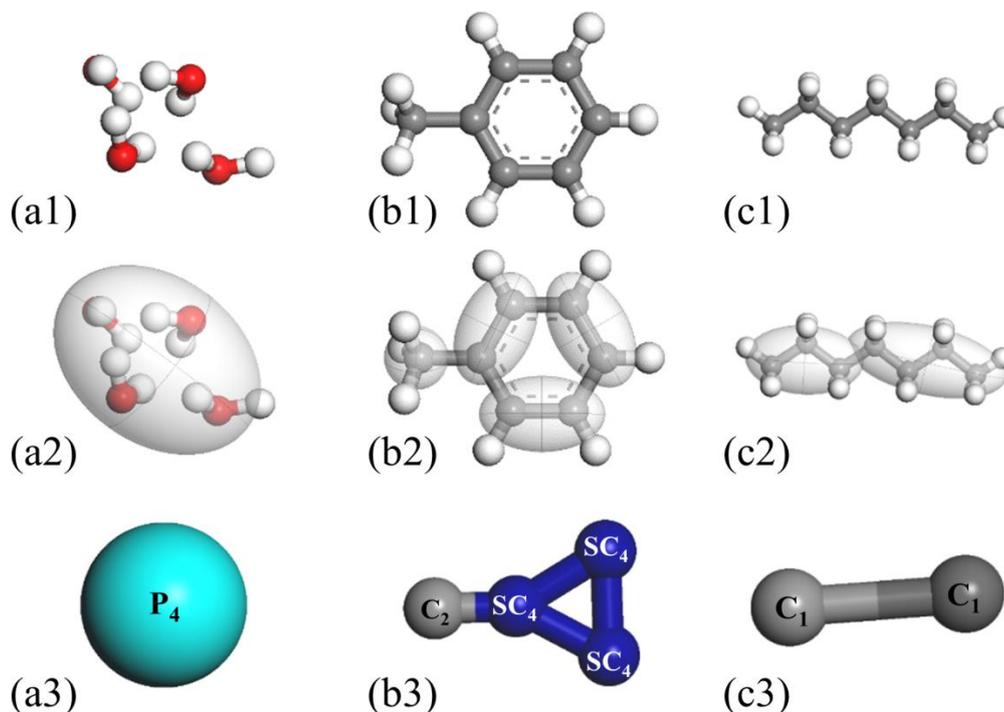
Os modelos CG utilizados para representar água, n-heptano, tolueno e asfalto, foram construídos com base no campo de força MARTINI (v. 2.0) (MARRINK *et al.*, 2007), com padrão de mapeamento quatro-para-um, em que cada grupo contendo quatro átomos pesados (C, O, N, P, etc.) é representado por um único sítio de interação. Este campo de força foi escolhido pela facilidade de implementação e ampla aplicabilidade em complexos sistemas biológicos e petrolíferos (LEE; LEE, 2017; MARRINK; TIELEMAN, 2013; SAUNDERS; VOTH, 2013; WANG; GAYATRI; FERGUSON, 2017).

3.3.1 Modelos Moleculares das Fases Óleo e Água

O modelo CG de água foi gerado pelo agrupamento de quatro moléculas de água sendo representadas por um único centro de interação (*bead*) com a massa de 72 u e tipificada como P₄ (Figura 3.5 – a). Um décimo das *beads* de água, escolhidas de forma aleatória, foi tipificado como BP₄, partículas anticongelantes, propostas por Marrink *et al.* (2007), caso não seja realizado este procedimento, as moléculas de água se cristalizam mesmo a temperaturas acima da temperatura de solidificação da água. A única alteração em relação a essa partícula é que a interação geométrica entre as *beads* P₄ e BP₄ apresentam maior parâmetro geométrico. A permutação de um décimo das *beads* de água para partícula anticongelante adiciona uma perturbação aleatória ao sistema, evitando o congelamento da água a temperaturas elevadas.

Para as moléculas de tolueno, utilizou-se uma representação CG composta por um ciclo de três *beads*, que receberam a tipificação especial SC₄, com uma quarta *bead* ligada ao ciclo, representando o radical metil e tipificada por C₂ (Figura 3.5 – b). Os comprimentos das ligações presentes na molécula CG de tolueno foram selecionados de modo a representar a geometria original da molécula ($R_{\text{bond SC}_4\text{-SC}_4} = 0.27 \text{ nm}$, $R_{\text{bond SC}_4\text{-C}_2} = 0.21 \text{ nm}$, $\theta_{0 \text{ SC}_4\text{-SC}_4\text{-SC}_4} = 60^\circ$ e $\theta_{0 \text{ SC}_4\text{-SC}_4\text{-C}_2} = 150^\circ$). O modelo CG das moléculas de n-heptano foi composto por duas *beads* C₁ (Figura 3.5 – c). Os modelos foram validados através da tensão interfacial água/óleo e do perfil axial de densidade.

Figura 3.5 – Representações moleculares (a) de água, (b) do tolueno e (c) do n-heptano: (a1, b1, c1) modelos atomísticos, (a2, b2, c2) agrupamentos para construção dos modelos CG e (a3, b3, c3) modelos CG.



Fonte: elaborada pelo autor.

3.3.2 Modelos Moleculares de Asfalto

Os modelos *coarse grained* propostos para asfalto foram construídos tomando como referência as representações CG elaboradas para outros tipos de moléculas. Por exemplo, a representação CG dos anéis aromáticos condensados presentes no asfalto podem ser parametrizados de maneira semelhante à representação CG para o benzeno. De maneira semelhante, as ramificações laterais presentes no asfalto se comportam de maneira semelhante a hidrocarbonetos parafínicos. Este procedimento assemelha-se ao utilizado por Marrink *et al.* (2007) para parametrizar um modelo CG para lipídios.

Para as moléculas de asfalto utilizadas em sistemas interfaciais, utilizou-se um modelo molecular representativo composto por três diferentes tipos de moléculas, utilizado por Mikami *et al.* (2013) em simulações atomísticas e obtido através do algoritmo QMR. As três moléculas utilizadas para representar os asfaltos de uma amostra real foram: um asfalto do tipo ilha ($C_{53}SH_{58}$; MM = 727,1), um asfalto do tipo arquipélago ($C_{90}SOH_{120}$; MM = 1250,0)

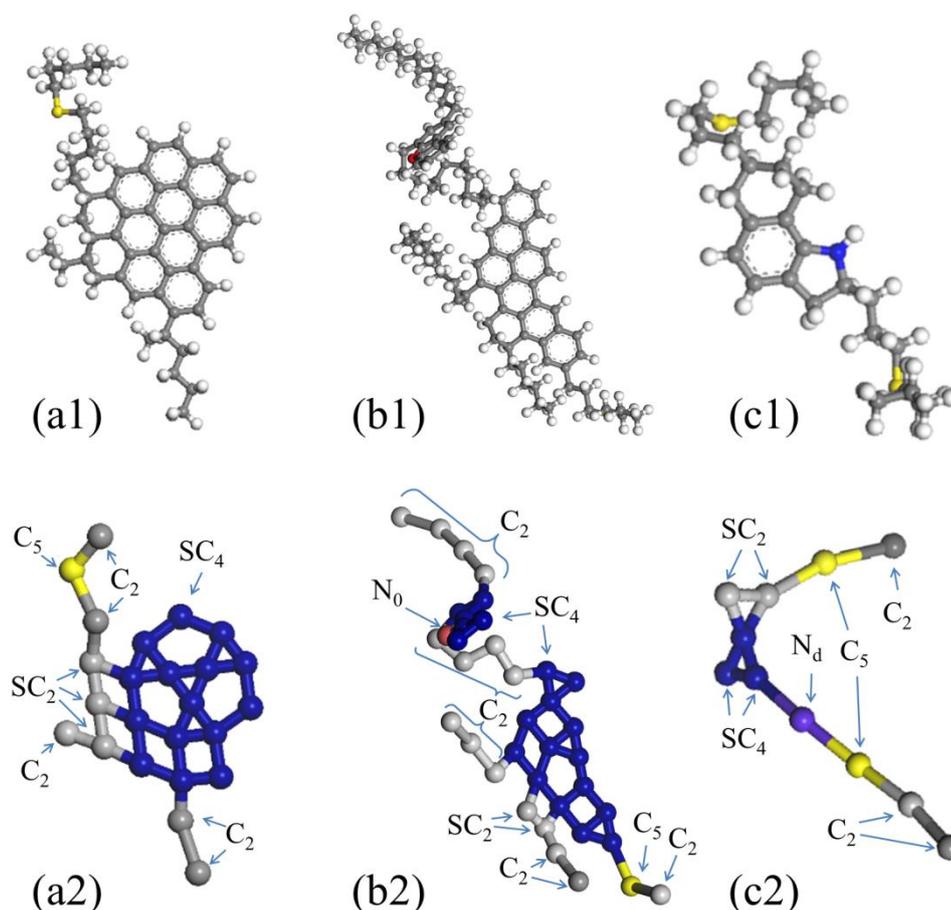
e uma resina ($C_{26}NS_2H_{41}$; MM = 431,7) (Figura 3.6 – a1, b1 e c1). Os três modelos de moléculas asfalteno foram utilizados de forma individual e em conjunto.

O modelo em conjunto, proposto por Mikami *et al.* (2013) e denominado modelo de asfalteno “3-Tipos”, é composto pelas moléculas de asfalteno do tipo ilha, asfalteno do tipo arquipélago e resina, na proporção de duas moléculas de asfalteno do tipo arquipélago, para três moléculas de asfalteno do tipo ilha, para seis moléculas de resina. Este modelo foi proposto por Mikami *et al.* (2013) através da metodologia QMR (BOEK; YAKOVLEV; HEADEN, 2009) para representar uma mostra de asfalteno real.

Representações CG destas moléculas (Figura 3.6 – a2, b2 e c2) foram obtidas a partir de agrupamentos das cadeias alifáticas e dos anéis condensados com base no mapeamento proposto por Marrink *et al.* (2007). As cadeias alifáticas foram representadas por *beads* do tipo C_2 para os seguimentos contendo quatro ou, em casos especiais, três átomos de carbono. A *bead* que representa o seguimento contendo três átomos de carbono e um átomo de nitrogênio, presente na molécula de resina, foi tipificada por N_d . Os seguimentos contendo três átomos de carbono e um átomo de enxofre foram representados por *beads* do tipo C_5 . O átomo de oxigênio presente na molécula de asfalteno do tipo arquipélago foi representado por uma *bead* tipificada por N_0 .

A representação dos anéis condensados foi feita de modo que cada seguimento contendo dois átomos de carbono foi agrupado em uma *bead*, as *beads* dos anéis alifáticos receberam a tipificação SC_2 e as *beads* dos anéis aromáticos receberam a tipificação SC_4 . Correções posteriores nas interações intermoleculares das *beads* SC_4 dos anéis aromáticos condensados foram necessárias para reproduzir o comportamento de moléculas de asfalteno em simulações atômicas de sistemas interfaciais água/óleo (MIKAMI *et al.*, 2013), sem alterar as interações das *beads* SC_4 de tolueno.

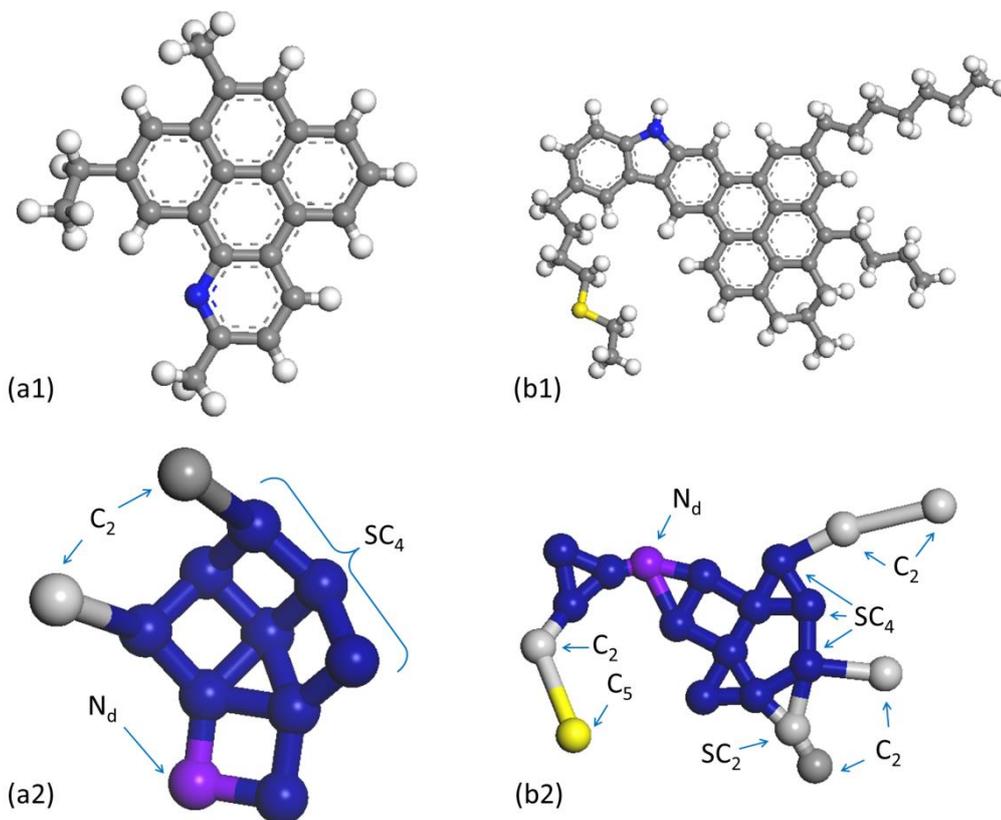
Figura 3.6 – Representações moleculares (a) do asfalto do tipo ilha, (b) do asfalto do tipo arquipélago e (c) da resina: (a1, b1 e c1) modelos atomísticos e (a2, b2 e c2) modelos CG.



Fonte: elaborada pelo autor.

Além destes três modelos moleculares de asfalto, foram avaliados mais dois modelos propostos por Liu, Zhao e Ren (LIU; ZHAO; REN, 2015) para representar asfalto extraídos de amostras de carvão e de petróleo. A molécula de asfalto extraída de uma mostra de carvão, denominada de asfalto tipo carvão, é composta por um anel de piridina, quatro anéis aromáticos condensados e três ramificações laterais curtas ($C_{23}NH_{19}$; MM = 309,4) (Figura 3.7 – a1). A molécula de asfalto extraída de uma amostra de petróleo, denominado de asfalto tipo petróleo, é formada por um único núcleo poliaromático contendo um anel alifático, um anel pirrol e seis anéis aromáticos, além de quatro cadeias alifáticas laterais, com uma molécula de enxofre em uma das cadeias ($C_{47}NSH_{55}$; MM = 666) (Figura 3.7 – b1). As representações CG destas moléculas de asfalto seguiram o mesmo padrão de agrupamento e de tipificação das representações anteriores (Figura 3.7 – a2 e b2).

Figura 3.7 – Modelos moleculares atômicos proposto por Liu, Zhao e Ren (2015) para asfaltenos (a1) do tipo carvão e (b1) do tipo petróleo e (a2 e b2) modelos CG propostos para estas moléculas.



Fonte: elaborada pelo autor.

3.3.3 Parâmetros do Campo de Força

O conjunto de parâmetros de campo de força utilizado foi obtido do trabalho de Marrink *et al.* (2007), campo de força MARTINI v. 2.0. A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros energéticos e geométricos da interação intermoleculares, equação 12-6 de Lennard-Jones (Equação 1), destaca-se a utilização da tipificação especial com prefixo “S” para as *beads* que compõem estruturas cíclicas e a tipificação especial “BP₄” para representar a partícula anticongelante.

A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros do potencial de interação intramolecular do comprimento de ligação baseados na equação harmônica (Eq. 2), o valor do comprimento de equilíbrio foi determinado de forma a reproduzir a geometria original das moléculas e os parâmetros energéticos foram os mesmos utilizados por Marrink *et al.* (2007).

Tabela 3.2 – Parâmetros de interação intermolecular.

Parâmetro Energético da interação: ϵ_{ij} (kJ/mol)									
<i>Bead</i>	C ₁	C ₂	SC ₂	SC ₄	C ₅	P ₄	BP ₄	N _d	N ₀
C ₁	3,5	3,5	3,5	3,1	3,1	2,0	2,0	2,7	2,7
C ₂	3,5	3,5	3,5	3,1	3,1	2,3	2,3	2,7	3,1
SC ₂	3,5	3,5	2,6	3,1	3,1	2,3	2,3	2,7	3,1
SC ₄	3,1	3,1	3,1	2,6	3,5	2,3	2,7	3,1	3,5
C ₅	3,1	3,1	3,1	3,5	3,5	3,1	3,1	3,5	3,5
P ₄	2,0	2,3	2,3	2,3	3,1	5,0	5,6	4,0	3,5
BP ₄	2,0	2,3	2,3	2,3	3,1	5,6	5,0	4,0	3,5
N _d	2,7	2,7	2,7	3,1	3,5	4,0	4,0	4,0	3,5
N ₀	2,7	3,1	3,1	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Parâmetro Geométrico da interação: σ_{ij} (Å)									
Interação		σ_{ij} (Å)		Interação		σ_{ij} (Å)			
SC ₂ – SC ₂		4,3		P ₄ – BP ₄		5,7			
SC ₄ – SC ₄		4,3		Demais Interações		4,7			

Fonte: valores extraídos de Marrink *et al.* (2007).

Tabela 3.3 – Parâmetros do potencial de comprimento de ligação.

Ligação	K_{bond} (kJ/mol.Å ²)	R_{bond} (Å)	Ligação	K_{bond} (kJ/mol.Å ²)	R_{bond} (Å)
C ₂ – SC ₄	11,95	3,0	SC ₄ – SC ₄	11,95	2,7
SC ₂ – SC ₂	11,95	3,0	SC _{4(Tol)} – C ₂	11,95	2,1
SC ₂ – SC ₄	11,95	3,0	Demais ligações	2,9876	4,7
SC ₄ – N ₀	11,95	2,1			

Fonte: valores extraídos de Marrink *et al.* (2007).

A Tabela 3.4 apresenta os parâmetros de ângulo de ligação baseados na equação do potencial harmônico de ângulo de ligação (Eq. 3), com parâmetros energéticos e ângulo de equilíbrio presentes no trabalho de Marrink *et al.* (2007).

Tabela 3.4 – Parâmetros do potencial de ângulo de ligação.

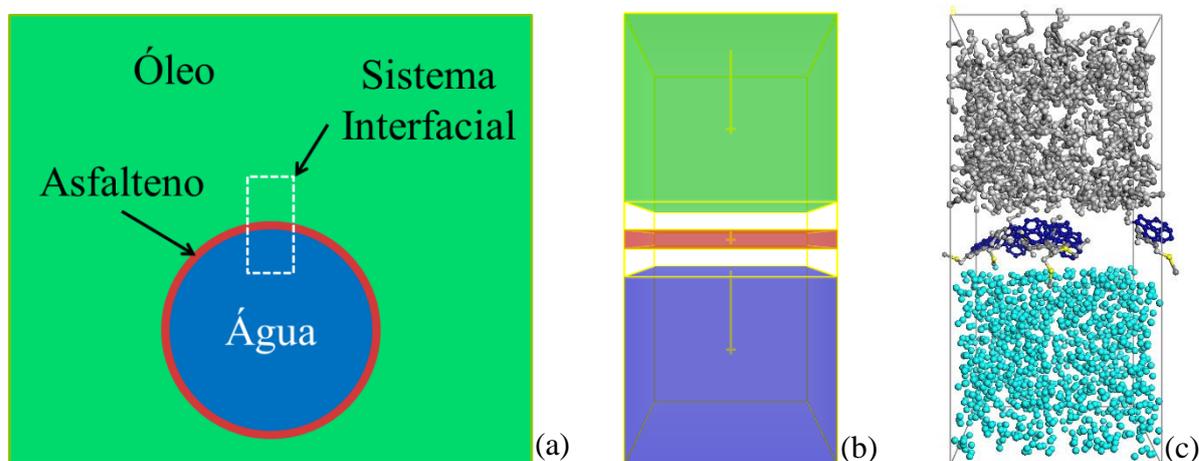
Ângulo	$K_{\hat{a}nglo}$ (kJ/mol)	θ_0	Ângulo	$K_{\hat{a}nglo}$ (kJ/mol)	θ_0
SC ₂ – SC ₂ – SC ₄	5,9751	60	SC ₂ – SC ₂ – C ₅	5,9751	150
SC ₄ – SC ₄ – SC ₂	5,9751	60	SC ₄ – SC ₂ – C ₅	5,9751	150
SC ₂ – SC ₄ – SC ₄	5,9751	60	SC ₄ – N _d – SC ₄	5,9751	60
SC ₄ – SC ₂ – SC ₄	5,9751	60	SC ₄ – SC ₄ – N _d	5,9751	60
SC ₄ – SC ₄ – SC ₄	5,9751	60	SC ₄ – N ₀ – SC ₄	5,9751	60
SC ₄ – SC ₄ – C ₂	5,9751	150	SC ₄ – SC ₄ – N ₀	5,9751	60
SC ₄ – SC ₄ – C ₅	5,9751	150	Demais ângulos	5,9751	180

Fonte: valores extraídos de Marrink *et al.* (2007).

3.4 Sistemas Interfaciais

A fim de avaliar o comportamento das moléculas de asfalto na interface água/óleo foram simulados sistemas que representaram em detalhe a interface através de caixas de simulação com dimensões iniciais de $56 \times 56 \times 120$ Å (Figura 3.8), cujo preenchimento se deu em três regiões distribuídas axialmente: região superior contendo a fase óleo ($56 \times 56 \times 50$ Å), região inferior contendo a fase água ($56 \times 56 \times 50$ Å) e região central destinada aos asfaltenos ($56 \times 56 \times 5$ Å). A configuração inicial utilizada no presente trabalho foi semelhante à proposta por Mikami *et al.* (2013) para realizar simulações em escala atômica, e sua conformação se encontra próxima à de equilíbrio, com as moléculas de asfalto posicionadas na interface água/óleo. Desta forma a etapa de migração das moléculas de asfalto do seio da fase óleo para a interface não serão contempladas pela simulação e o sistema atinge o equilíbrio após um tempo de relativamente curto.

Figura 3.8 – (a) Representação esquemática de um sistema interfacial em detalhe, exemplo de caixa de simulação inicial do sistema interfacial água/óleo: (b) vazia e (c) preenchida. Região da fase água (azul), região da fase óleo (verde) e região interfacial (vermelha).



Fonte: elaborada pelo autor.

Foram analisados vinte e cinco sistemas interfaciais escolhidos para simular variadas composições de fase óleo e diferentes quantidades e tipos de moléculas de asfalto (Tabela 3.5). Em todos estes sistemas, o preenchimento da região inferior se deu com *beads* de água em quantidade suficiente para atingir a densidade de $1,0 \text{ g/cm}^3$. A região superior foi destinada à fase óleo, que foi representada por n-heptano (com densidade de $0,723 \text{ g/cm}^3$, previamente estimada por simulação NPT com n-heptano puro) ou tolueno (com densidade de

0,742 g/cm³, previamente estimada por simulação NPT com tolueno puro). A região central foi dedicada às moléculas de asfalto. As regiões vazias que irão aparecer na interface de alguns sistemas com pouca quantidade de moléculas de asfalto serão preenchidas automaticamente pelas moléculas de óleo e de água durante o ajuste de densidade dos sistemas.

Tabela 3.5 – Número de mesomoléculas nos sistemas interfaciais.

Sistema	Região Inferior	Região Superior		Região central
	Número de mesomoléculas de água ^(*)	Número de mesomoléculas de n-heptano	Número de mesomoléculas de tolueno	Número de mesomoléculas de asfalto
A-1	1297	-	760	-
A-2	1297	681	-	-
B-1	1297	-	760	6 (tipo ilha)
B-2	1297	681	-	6 (tipo ilha)
C-1	1297	681	-	1 (tipo ilha)
C-2	1297	681	-	2 (tipo ilha)
C-3	1297	681	-	3 (tipo ilha)
D-1 a D-7	1297	681	-	2, 5, 10, 20, 40, 60 e 80 (tipo ilha)
E-1	1297	681	-	179 (resina)
E-2	1297	681	-	52 (arquipélago)
F-1 a F-9	1297	681	-	11, 22, 33, 44, 55, 66, 77, 88 e 99 (3-tipos)

^(*): Cada mesomolécula de água, uma *bead* P₄, representa quatro moléculas, de modo que 1297 mesomoléculas representam 5188 moléculas de água.

Fonte: elaborada pelo autor.

As configurações iniciais passaram por otimizações geométricas conforme metodologia descrita no item 3.2.1 e em seguida foram realizadas dinâmicas, primeiro no ensemble NPT, para ajustar a densidade do sistema, e em seguida no ensemble NVT.

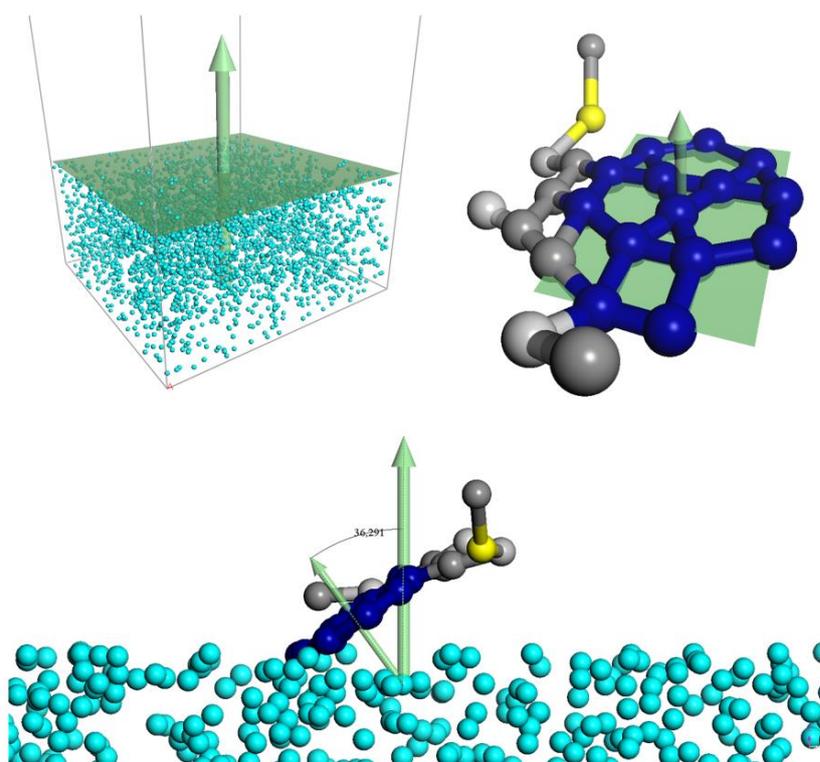
Os dois primeiros sistemas simulados não continham asfalto, foram eles: água/tolueno e água/n-heptano, sistemas A-1 e A-2, respectivamente. Através destes sistemas espera-se avaliar individualmente os modelos CG de tolueno e de n-heptano com água e validar seus parâmetros de interação inter e intramoleculares. Após a etapa de otimização geométrica, os sistemas passaram por uma etapa de dinâmica molecular no ensemble NPT, a 1,0 bar e 298 K, por 2,0 ns, em seguida foram realizadas mais 4,0 ns de dinâmica molecular no ensemble NVT, a 298 K. As tensões interfaciais destes sistemas foram calculadas, através da metodologia

apresentada na seção 3.2.3, considerando os últimos 2,0 ns de simulação, e os resultados foram comparados com valores de tensões disponíveis na literatura para o tolueno e para o n-heptano. Também foram avaliados os perfis axiais de densidade, de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.2, considerando apenas o último 1,0 ns de simulação, estes perfis foram comparados com simulações obtidas por Kunieda *et al.* (2010) com modelos atomísticos.

Os dois sistemas seguintes foram simulados com seis moléculas de asfalto do tipo ilha, modelo descrito no item 3.3.2, com fase óleo composta por tolueno puro (sistema B-1) ou n-heptano puro (sistema B-2). Após a otimização geométrica foram realizadas duas etapas de dinâmica molecular, a primeira com duração de 2,0 ns no ensemble NPT, a 1,0 bar e 300 K, a segunda com duração de 4,0 ns no ensemble NVT, a 300 K. A simulação com estes sistemas teve como objetivo avaliar o comportamento interfacial do modelo de asfalto com diferentes composições para a fase óleo. Foram feitas correções nos parâmetros de interação das *beads* SC₄, utilizadas na representação dos anéis aromáticos condensados do asfalto, tomando como referencial comparações entre os perfis axiais de densidade obtidos com os modelos CG e os perfis obtidos por Mikami *et al.* (2013) com modelos atomísticos.

Nos sistemas interfaciais classificados como C, D e E, a fase óleo foi composta unicamente por moléculas de n-heptano, variando apenas a quantidade e tipo de moléculas de asfalto. Os sistemas C-1, C-2 e C-3 continham uma, duas e três moléculas de asfalto do tipo ilha, respectivamente. Estes sistemas foram úteis para avaliar o efeito da quantidade de moléculas de asfalto sobre a disposição destas na interface, sobretudo o ângulo formado entre os planos dos anéis aromáticos e a interface (Figura 3.9). Nos casos em que as moléculas de asfalto apresentam a tendência de permanecer paralelas à interface o ângulo medido deve ser próximo de 0° e nos casos em que a conformação perpendicular for mais estável este ângulo deve assumir valores próximos de 90°. Após a otimização geométrica, estes sistemas passaram por 10 ns de dinâmica no ensemble NPT, a 1,0 bar e 300 K, e os ângulos formados entre as moléculas de asfalto e a interface foram avaliados.

Figura 3.9 – Representação esquemática do ângulo formado entre a interface água/óleo e os planos dos anéis aromáticos condensados das moléculas de asfalto.



Fonte: elaborada pelo autor.

Os sistemas D-1 a D-7 continham 2, 5, 10, 20, 40, 60 e 80 moléculas de asfalto do tipo ilha, respectivamente. Estes sistemas foram utilizados para avaliar o efeito causado pela variação da quantidade de asfalto na interface sobre a tensão interfacial. O comportamento da tensão interfacial variando com a quantidade de moléculas de asfalto na interface foi avaliado e comparado com dados de simulação atômica obtidas por Mikami *et al.* (2013).

Os sistemas E-1 e E-2 continham moléculas de resina e de asfalto do tipo arquipélago, respectivamente, as tensões interfaciais destes sistemas foram avaliadas. Em ambos os sistemas a quantidade de moléculas de asfalto ou de resina foi suficiente para formar uma película entre as fases óleo e água.

Por fim, foram avaliados sistemas contendo o modelo de asfalto 3-tipos, com 11, 22, 33, 44, 55, 66, 77, 88 e 99 moléculas, sistemas F-1 a F-9, respectivamente. As tensões interfaciais e os perfis axiais de densidade destes sistemas foram avaliados.

Os resultados obtidos com estes sistemas foram comparados com resultados apresentados na literatura, obtidos com sistemas atômicos equivalentes (GAO *et al.*, 2014; LIU; ZHAO; REN, 2015; MIKAMI *et al.*, 2013).

3.5 Sistemas Modelos

A precipitação de asfalteno é fortemente influenciada pela composição da fase óleo. De acordo com a definição de asfalteno como uma classe de solubilidade moléculas de asfalteno são solúveis em solventes ricos em compostos aromáticos e formam precipitados quando em solventes ricos em alcanos lineares. Para avaliar a capacidade do modelo CG proposto para moléculas de asfalteno em reproduzir o comportamento de amostras reais de asfalteno em diferentes composições da fase óleo, foram simulados sistemas contendo moléculas de asfalteno em solventes modelos, compostos por misturas de n-heptano e tolueno em diferentes proporções. O uso de sistemas modelos tem sido comum em estudos experimentais visando a determinação da estabilidade de asfalteno (GARRETO; MANSUR; LUCAS, 2013; GONCALVES *et al.*, 2004; HARTMANN *et al.*, 2016; MOHAMED; RAMOS; LOH, 1999) e tem como principal vantagem o controle sobre a composição da fase óleo, o que muitas vezes não é possível caso se utilize óleo cru.

3.5.1 Dímero de Asfalteno

O comportamento do asfalteno em diferentes tipos de meios contínuos foi analisado inicialmente através de simulações com duas moléculas de asfalteno previamente agrupadas na forma de dímero e adicionadas as caixas de simulação contendo n-heptano puro (sistema G-1), tolueno puro (sistema G-2) ou vácuo (sistema G-3), metodologia semelhante à utilizada por Carauta *et al.* (2005). Nestes sistemas foi avaliada a estabilidade dos dímeros através do distanciamento entre as moléculas de asfalteno ao longo da simulação, considerando o centroide dos anéis aromáticos condensados para o cálculo do distanciamento.

Dois outros sistemas foram simulados, desta vez as duas moléculas de asfalteno foram posicionadas distantes uma da outra aproximadamente 35 Å, estas moléculas foram adicionadas a caixas de simulação contendo n-heptano puro (sistema G-4) e tolueno puro (sistema G-5). Foi avaliada a tendência das moléculas de asfalteno em se agrupar na forma de um dímero ou se manter distantes uma da outra. Nestes cinco sistemas, o modelo molecular de asfalteno utilizado foi o tipo ilha (descrito na seção 3.3.2) e as caixas de simulação apresentavam dimensões de 50×50×50 Å³ e densidade inicial de 1,0 g/cm³ para as caixas com solvente (Tabela 3.6). O sistema G-3 foi simulado por 10 ns de dinâmica no ensemble NVT, a 298 K, os demais sistemas foram simulados por 10 ns no ensemble NPT, a 1,0 bar e 298 K.

Tabela 3.6 – Número de mesomoléculas nos sistemas de dímero em diferentes meios contínuos.

Sistema	Meio Contínuo	Número de mesomoléculas de n-heptano	Número de mesomoléculas tolueno	Número de mesomoléculas asfalteno*
G-1	n-Heptano	751	-	2 (dímero)
G-2	Tolueno	-	817	2 (dímero)
G-3				2 (dímero)
G-4	n-Heptano	751	-	2 (distantes)
G-5	Tolueno	-	817	2 (distantes)

(*) Modelo CG de asfalteno do tipo ilha, baseado no modelo AA de Mikami *et al.* (2013)

Fonte: elaborado pelo autor.

3.5.2 Grau de Agregação em Solventes Modelos

Para avaliar a capacidade dos modelos CG propostos em prever a agregação de moléculas de asfalteno em diferentes solventes modelos foram utilizadas caixas de simulação cúbicas com dimensões laterais de 100 Å, preenchidas com tolueno e n-heptano, em diferentes proporções, além de 100 moléculas de asfalteno do tipo ilha, mesmo modelo utilizado nos sistemas interfaciais. A quantidade de moléculas de asfalteno foi escolhida de modo a garantir uma boa representatividade destas moléculas nos sistemas. A densidade inicial dos sistemas foi de 1,0 g/cm³.

Os solventes modelos utilizados foram compostos exclusivamente por n-heptano e tolueno com as seguintes frações mássicas de n-heptano: 0, 10, 25, 33, 40, 50, 55, 60, 67, 75, 80, 90 e 100 %, sistemas H-1 a H-13, respectivamente (Tabela 3.7). Espera-se que as moléculas de asfalteno permaneçam dispersas quando postas em contato com solventes ricos em tolueno e se agreguem com mais facilidade em sistemas com maior quantidade de n-heptano.

Cada sistema passou por etapas de otimização geométrica, conforme metodologia descrita na seção 3.2.1 e em seguida foram realizadas simulações com duração de 1,0 ns no ensemble NPT a 1,0 bar e 298 K. Com a densidade ajustada, foram realizadas dinâmicas moleculares no ensemble NVT, a 298 K, com duração de 100 ns. A utilização deste tempo de simulação, bem maior que o utilizado nos sistemas interfaciais, se justifica pelo fato de que as configurações iniciais dos sistemas de solventes modelos se encontram distantes das configurações de equilíbrio, por este motivo, demandam maior tempo para a estabilização.

Tabela 3.7 – Número de mesomoléculas em cada sistema de solvente modelo.

Sistema	Fração mássica de n-heptano no solvente	Número de mesomoléculas de n-heptano	Número de mesomoléculas tolueno	Número de mesomoléculas asfalteno
H-1	0%	-	5745	100 (tipo ilha)
H-2	10%	528	5169	100 (tipo ilha)
H-3	25%	1320	4307	100 (tipo ilha)
H-4	33%	1761	3830	100 (tipo ilha)
H-5	40%	2114	3449	100 (tipo ilha)
H-6	50%	2641	2872	100 (tipo ilha)
H-7	55%	2906	2586	100 (tipo ilha)
H-8	60%	3173	2300	100 (tipo ilha)
H-9	67%	3522	1915	100 (tipo ilha)
H-10	75%	3962	1436	100 (tipo ilha)
H-11	80%	4226	1149	100 (tipo ilha)
H-12	90%	4754	574	100 (tipo ilha)
H-13	100%	5283	-	100 (tipo ilha)

Fonte: elaborada pelo autor.

A agregação das moléculas foi avaliada pelo número médio de agregação (SENGERS *et al.*, 2000; WANG; GAYATRI; FERGUSON, 2017) $g_2(t)$ (Equação 9).

$$g_2(t) = \frac{\sum_i n_i(t) g_i^2}{\sum_i n_i(t) g_i} \quad (9)$$

Onde $n_i(t)$ é o número de agregados contendo i moléculas em função do tempo e $g_i = i$. Foram consideradas agregadas as moléculas cuja distância foi inferior a 5,0 Å considerando apenas as *beads* que compõem os anéis aromáticos. Para o cálculo de g_2 médio do sistema foram considerados apenas os últimos 20 ns de simulação.

Valores reduzidos de g_2 indicam que as moléculas de asfalteno se encontram mais dispersas, de modo que na condição de máxima desagregação, em que todas as moléculas de asfalteno se encontram isoladas em relação as demais moléculas de asfalteno, o valor de g_2 é 1,0. Por outro lado, quanto maior o valor de g_2 mais agregadas estão as moléculas de asfalteno. O valor máximo que g_2 pode assumir é igual à quantidade total de moléculas de asfalteno, que nestas simulações é 100.

Uma análise mais detalhada pode ser feita com base no modelo Yen-Mullins (MULLINS, 2011) e na classificação utilizada por Wang e seus colaboradores (WANG; FERGUSON, 2016; WANG; GAYATRI; FERGUSON, 2017), segundo o qual existem quatro níveis de agregação para moléculas de asfalto: 1 – moléculas dispersas, 2 – nanoagregados, 3 – *clusters* e 4 – *network*. Em um sistema com moléculas de asfalto dispersas, as moléculas de asfalto permanecem na forma de monômeros, dímeros e trímeros. Os nanoagregados se formam com o agrupamento de aproximadamente seis moléculas de asfalto. Estes nanoagregados podem se juntar e formar os chamados *clusters*, contendo em média oito nanoagregados de asfalto. Por fim, em sistemas que favorecem fortemente a precipitação de asfalto, os *clusters* de asfalto se unem em uma *network* que pode agrupar todas as moléculas de asfalto presentes na caixa de simulação. Estes padrões de precipitação serão avaliados nos sistemas simulados. O comportamento das moléculas de asfalto será comparado com resultados da literatura obtidos com simulações atomísticas e em mesoescala de sistemas onde é analisado a agregação de asfalto (HEADEN *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2017; LEE; LEE, 2017; LIU; ZHAO; REN, 2015; SEDGHI *et al.*, 2013; WANG; FERGUSON, 2016; WANG; GAYATRI; FERGUSON, 2017).

3.5.3 Determinação do Onset de Precipitação

A partir das simulações de sistemas com diferentes solventes modelos foi feita a determinação da concentração mínima de n-heptano em que começa a ocorrer a precipitação de asfalto, ou seja, o *onset* de precipitação de asfalto. O procedimento utilizado tem como base a metodologia empregada por Powers (2014), que utiliza a curva de solubilidade de asfalto. Os valores de grau de agregação calculados para os sistemas modelo (H-1 a H-13) serão organizados em um gráfico de $g_2(t)$, valor médio para os últimos 20 ns de simulação, por fração mássica de n-heptano no solvente (%C7), que apresenta um formato semelhante a uma sigmoide.

A fração de n-heptano referente ao valor do *onset* foi determinado pelo ponto em que a função da reta ajustada no centro da curva de $g_2(t)$ vs. %C7 atinge o valor de $g_2(t)$ calculado para o sistema contendo tolueno puro como solvente (estado de referência de máxima solubilidade de asfalto). O valor de *onset* obtido foi analisado e comparado com valores obtidos da literatura por métodos experimentais para sistemas semelhantes (AKBARZADEH *et al.*, 2005; FEITOSA, 2018; GONZÁLEZ; SOUSA; LUCAS, 2006; TAVAKKOLI *et al.*, 2015; THARANIVASAN *et al.*, 2009)

3.6 Emulsões

Para modelar a emulsão água/óleo estabilizada por asfalteno foram utilizados dois tipos de sistema, um primeiro tipo para avaliar a formação de emulsões a partir de sistemas sem uma conformação inicial preferencial (distribuição homogênea e uniforme das moléculas do sistema em toda a caixa de simulação) e um segundo tipo de sistema com conformação inicial próxima a de uma emulsão já formada (duas gotas de água em fase óleo com moléculas de asfalteno na interface). Através do primeiro tipo de sistema espera-se avaliar a dinâmica de coalescência das moléculas de água e a etapa inicial de formação da emulsão e como este fenômeno é afetado pela composição na fase óleo e pela concentração de asfalteno, já no segundo tipo de sistema espera-se avaliar o efeito da concentração de asfalteno na interface sobre a estabilidade da emulsão.

3.6.1 Formação de Emulsão

A etapa inicial da formação de emulsões ocorre com o agrupamento das moléculas de água em gotas e a migração de moléculas de asfalteno para formar um filme na superfície destas gotas. Para avaliar a influência da composição da fase óleo e da presença de moléculas de asfalteno durante este evento, foram simulados sistemas contendo água, uma mistura de n-heptano e tolueno, para representar um óleo-modelo, e asfalteno. Não houve uma configuração inicial preferencial para os diferentes tipos de moléculas, todas foram posicionadas de forma aleatória e homogeneamente distribuídas na caixa de simulação.

As dimensões iniciais da caixa de simulação foram $100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$, e o preenchimento se deu com densidade inicial de $1,0 \text{ g/cm}^3$. Foram avaliadas diferentes configurações para este sistema, todos com 20% em massa de água e variadas composições de fase óleo. Cinco composições para a fase óleo foram consideradas: n-heptano puro, tolueno puro e mais três óleos-modelos. Estes óleos-modelos são misturas de n-heptano e tolueno combinados de forma a reproduzir a razão elementar entre hidrogênio e carbono (razão H/C) observada em óleos reais. Amostras de óleos mais parafínicos apresentam uma maior razão H/C enquanto razões H/C menores são comuns em óleos mais aromáticos. As razões H/C consideradas foram: 1,9, 1,7 e 1,5, valores que se enquadram com os de amostras reais. Para cada uma das cinco composições de óleo-modelo foram avaliadas quatro concentrações de asfalteno: 0, 5, 10 e 15% em massa, totalizando vinte diferentes configurações (Tabela 3.8). O modelo molecular CG de asfalteno utilizado foi o do tipo carvão.

Tabela 3.8 – Descrição e composição dos sistemas de dinâmica de coalescência.

Sistema	Descrição da fase óleo e asfalteno	Composição (fração mássica)			
		Água	n-Hept.	Tolueno	Asfalt.
I-1	n-Hept. sem asfalteno	20%	80%	0%	0%
I-2	n-Hept. com 5% m/m de asfalteno	20%	75%	0%	5%
I-3	n-Hept. com 10% m/m de asfalteno	20%	70%	0%	10%
I-4	n-Hept. com 15% m/m de asfalteno	20%	65%	0%	15%
I-5	Tolueno sem asfalteno	20%	0%	80%	0%
I-6	Tolueno com 5% m/m de asfalteno	20%	0%	75%	5%
I-7	Tolueno com 10% m/m de asfalteno	20%	0%	70%	10%
I-8	Tolueno com 15% m/m de asfalteno	20%	0%	65%	15%
I-9	H/C 1,9 sem asfalteno	20%	54%	26%	0%
I-10	H/C 1,9 com 5% m/m de asfalteno	20%	51%	24%	5%
I-11	H/C 1,9 com 10% m/m de asfalteno	20%	48%	22%	10%
I-12	H/C 1,9 com 15% m/m de asfalteno	20%	44%	21%	15%
I-13	H/C 1,7 sem asfalteno	20%	41%	39%	0%
I-14	H/C 1,7 com 5% m/m de asfalteno	20%	38%	37%	5%
I-15	H/C 1,7 com 10% m/m de asfalteno	20%	36%	34%	10%
I-16	H/C 1,7 com 15% m/m de asfalteno	20%	33%	32%	15%
I-17	H/C 1,5 sem asfalteno	20%	26%	54%	0%
I-18	H/C 1,5 com 5% m/m de asfalteno	20%	25%	50%	5%
I-19	H/C 1,5 com 10% m/m de asfalteno	20%	23%	47%	10%
I-20	H/C 1,5 com 15% m/m de asfalteno	20%	21%	44%	15%

Fonte: elaborada pelo autor.

Espera-se que o sistema evolua para agrupamentos de moléculas de água dispersos na fase óleo, com moléculas de asfalteno nos seus entornos. Caso ocorra a formação de uma única gota contendo todas ou quase todas as moléculas de água diz-se que houve a separação de fases. Em algumas situações a presença de moléculas de asfalteno pode estabilizar o sistema com a formação de mais de uma gota de água, o que seria um indício da formação de emulsão.

As configurações iniciais foram otimizadas geometricamente conforme metodologia descrita no item 3.2.2, e em seguida passaram por 50 ns de dinâmica molecular no ensemble NPT, a 1,0 bar e 298 K.

Para avaliar o comportamento das moléculas de água ao longo da simulação foi avaliado o número médio de agregação $g_2(t)$ (Equação 9), semelhante à metodologia descrita

no item 3.5.2 para moléculas de asfalto, mas desta vez considerando apenas moléculas de água como objeto de análise e uma distância mínima para agregação de 6,0 Å.

Como as moléculas de água estão inicialmente igualmente distribuídas na caixa de simulação, o número médio de agregação destes sistemas apresenta valor inicial reduzido. À medida que a simulação ocorre, as moléculas de água devem se difundir e eventualmente entrar em contato com outras moléculas de água, duas moléculas de água ao entrarem em contato tem grande probabilidade de se agregar e a partir daí se moverem juntas. Quanto mais agregadas estiverem as moléculas de água maior será o valor de $g_2(t)$.

Será avaliada a hipótese de que, por apresentar afinidade com a água, uma molécula de asfalto ao interceptar uma ou mais moléculas de água permanece próxima a elas. Caso esta hipótese seja verdadeira, a partir de certa concentração, as moléculas de asfalto reduzem a mobilidade e, por consequência, a tendência de agregação das moléculas de água, mantendo reduzido o valor de $g_2(t)$.

Estes sistemas simulam a etapa inicial de difusão das moléculas de asfalto do seio da fase óleo até a interface óleo/água e avaliam a forma como este comportamento interfere na separação das fases. Busca-se encontrar indícios se há um tipo de óleo, mais parafínico ou mais aromático, que seja mais suscetível à formação de emulsões estabilizadas por asfalto e o efeito da concentração de moléculas de asfalto sobre a dinâmica de coalescência da água.

3.6.2 Estabilização de Emulsão

A fim de avaliar a capacidade de moléculas de asfalto em dificultar de estabilizar a emulsão óleo/água, foram simulados sistemas que representam uma emulsão de forma mais avançada que os sistemas discutidos anteriormente, para isto serão simulados sistemas CG equivalentes aos sistemas atômico simulados por Liu, Zhao e Ren (LIU; ZHAO; REN, 2015).

Os sistemas simulados inicialmente continham uma única gota de água cercada por moléculas de asfalto com vácuo ou tolueno como fase contínua, com isto será analisado o comportamento das moléculas de asfalto na superfície da água, em diferentes concentrações, com e sem a interferência de uma fase óleo. Os modelos CG de asfalto utilizados foram os obtidos com base nos modelos atômicos propostos por Liu e seus colaboradores para simular um asfalto obtido a partir de uma amostra de carvão e um asfalto obtido a partir de uma amostra de petróleo, modelos denominados de “tipo carvão” e “tipo petróleo” respectivamente e descritos na seção 3.3.2. As caixas de simulação apresentaram geometria cúbica com uma região esférica central destinada às moléculas de água.

Foram simulados cinco sistemas com diferentes fases contínuas e quantidades de água e de asfalto. O primeiro sistema continha 100 moléculas de asfalto do tipo “carvão” cercado uma gota de água com 40 Å de raio, sistema J-1. Os sistemas seguintes foram simulados com um raio para a gota de água de 30 Å, com 200 e 400 moléculas de asfalto do tipo carvão cercado a gota, sistemas J-2 e J-3, respectivamente. O quarto sistema foi composto por uma gota de água com 30 Å de raio e 200 moléculas de asfalto do tipo petróleo. O quinto sistema foi composto por uma gota de água com 30 Å de raio, 400 moléculas de asfalto ao redor da gota e 4500 moléculas de tolueno compondo uma fase contínua.

Em todos os casos o preenchimento da região da gota de água se deu até a densidade de 1,0 g/cm³ e a densidade da região de tolueno foi de 0,87 g/cm³. Nos sistemas J-1 a J-4 as dimensões da caixa de simulação foram 200×200×200 Å³, no sistema J-5 as dimensões da caixa de simulação foram 100×100×100 Å³. As caixas de simulação iniciais passaram por otimizações geométricas, conforme descrito no item 3.2.1. As simulações foram conduzidas no ensemble NVT, a 300 K, o tempo de simulação variou em cada sistema. O comportamento das moléculas de asfalto foi avaliado ao longo da simulação. A tabela a seguir (Tabela 3.9) traz os detalhes dos sistemas simulados.

Tabela 3.9 – Descrição dos sistemas contendo apenas uma gota de água.

Sistema	Raio da gota de água (Å)	Número de mesomoléculas			Tempo de sim. (ns)
		Tolueno	Água (*)	Asfalto	
J-1	40	0 (vácuo)	2240	100 (“carvão”)	4,0
J-2	30	0 (vácuo)	945	200 (“carvão”)	4,0
J-3	30	0 (vácuo)	945	400 (“carvão”)	10,0
J-4	30	0 (vácuo)	945	200 (“petróleo”)	10,0
J-5	30	4500	945	400 (“carvão”)	10,0

(*)2240 mesomoléculas de água = 8960 moléculas, e 945 mesomoléculas = 3780 moléculas.

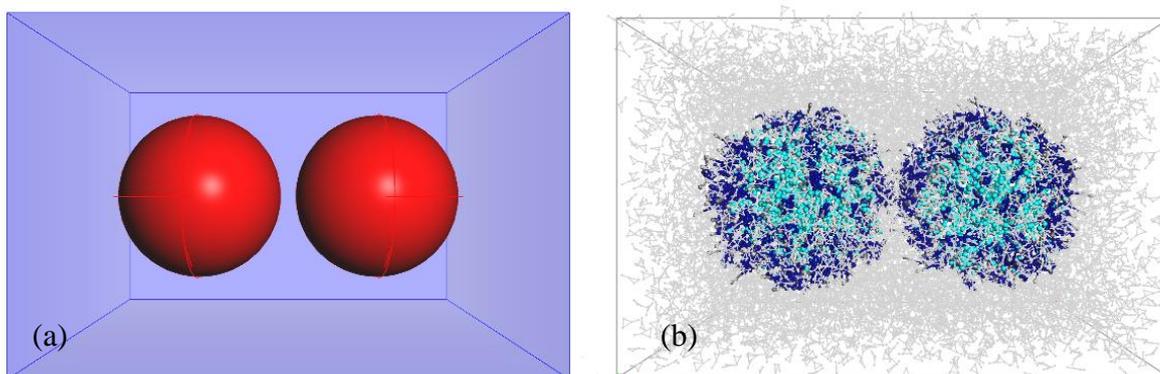
Fonte: elaborada pelo autor.

Para simular um sistema emulsionado foi montado um arranjo espacial composto por duas gotas de água separadas por uma fase óleo com a presença de asfalto na superfície destas gotas, semelhantes às simulações realizadas por Liu, Zhao e Ren (LIU; ZHAO; REN, 2015) com modelos atomísticos. A caixa de simulação inicial apresenta dimensões iguais a 160×105×105 Å³, ângulos α , β e γ iguais a 90° e duas gotas de água com raio de 15 Å dispostas

a uma distancia de 70 Å entre centros na direção horizontal (A). O modelo molecular *coarse grained* utilizado para as moléculas de asfalto foi o do tipo carvão, descrito na seção 3.3.2.

A fase óleo foi composta por moléculas de tolueno, conforme a metodologia proposta por Liu, Zhao e Ren (LIU; ZHAO; REN, 2015). As moléculas de asfalto, em diferentes quantidades, foram posicionadas exclusivamente no entorno das duas gotas, formando filmes interfaciais. A região restante da caixa de simulação foi preenchida pela fase óleo. A Figura 3.10 traz o esquema das caixas de simulação e um exemplo de configuração inicial.

Figura 3.10 – (a) Configuração inicial das caixas de simulação do sistema formados por duas gotas de água em fase óleo, com asfalto. (b) Exemplo de configuração inicial (tolueno em cinza claro, asfalto em azul escuro e água em azul claro).



Fonte: elaborada pelo autor.

Com esta disposição espera-se simular o evento em que duas gotas de água com moléculas de asfalto ao seu redor se encontram e podem vir a coalescer. Os casos em que as gotas de água se unem e formam uma única gota indica que o sistema tende a favorecer a coalescência e, com isto, a separação de fases. Nos casos em que as duas gotas permanecerem separadas pressupõem-se que ocorreu a estabilização da emulsão.

Como as moléculas de asfalto foram posicionadas na interface água/óleo desde o início da simulação, pode-se dizer que a etapa de difusão das moléculas de asfalto do seio da fase óleo para a interface não será contemplada. As frações mássicas de asfalto nestes sistemas são superiores às concentrações de sistemas reais equivalentes, pois os sistemas simulados representam em detalhe apenas a região próxima às gotas de água que, devido a efeitos de adsorção, apresentam concentração superior à concentração global do sistema.

Foram simulados nove sistemas, com a quantidade de moléculas de asfalto na interface água/óleo variando de zero, sistema contendo apenas água e tolueno, a oitocentas

moléculas de asfalto (Tabela 3.10). Em todos os sistemas a quantidade total de moléculas de asfalto foi dividida igualmente no entorno de cada gota.

Tabela 3.10 – Descrição dos sistemas de emulsão com duas gotas de água.

Sistema	Número de mesomoléculas de água ^(*)	Número de mesomoléculas de tolueno	Número de mesomoléculas de asfalto	Fração mássica de asfalto no sistema
K-1	1890	7000	0	0%
K-2	1890	7000	40	1,6%
K-3	1890	7000	100	3,8%
K-4	1890	7000	150	5,6%
K-5	1890	7000	200	7,3%
K-6	1890	7000	300	10,6%
K-7	1890	7000	400	13,7%
K-8	1890	7000	600	19,2%
K-9	1890	7000	800	24,1%

^(*) Cada mesomolécula de água, uma *bead* P₄, representa quatro moléculas, de modo que 1890 mesomoléculas representam 7560 moléculas de água.

Fonte: elaborada pelo autor.

As caixas de simulação iniciais passaram por otimizações geométricas, conforme descrito no item 3.2.1, e em seguida os sistemas foram simulados por 4,0 ns com dinâmica molecular no ensemble NVT, a 300 K. O comportamento do sistema foi acompanhado ao longo do tempo, avaliando a morfologia das gotas de água e verificando a ocorrência de coalescência.

4 SISTEMAS INTERFACIAIS

4.1 Sistemas A-1 e A-2: Tensão interfacial e perfis de densidade dos sistemas n-heptano/água e tolueno/água

Os sistemas interfaciais tolueno/água (sistema A-1) e n-heptano/água (sistema A-2) foram simulados conforme metodologia descrita e suas trajetórias foram analisadas. As tensões interfaciais do sistema foram calculadas considerando o último 1,0 ns de simulação e os valores obtidos foram comparados com tensões obtidas experimentalmente por Demond e Lindner (1993) (Tabela 4.1), apresentando boa aproximação. A temperatura da simulação (300 K) foi escolhida para representar as simulações atomísticas realizadas por Mikami *et al.* (2013) e Kunieda *et al.* (2010), a diferença de temperatura entre simulado e experimental é de apenas 2%.

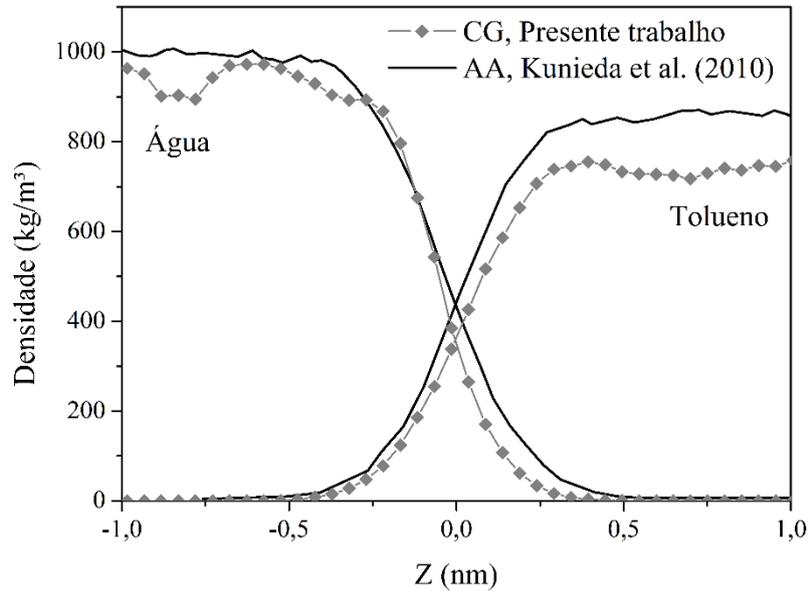
Tabela 4.1 – Tensões interfaciais dos sistemas n-heptano/água e tolueno/água (mN/m).

Sistema	Tensão interfacial (mN/m)	
	Experimental (DEMOND; LINDNER, 1993) (293 K e 1,0 bar)	Estimado (CG), presente trabalho (300 K e 1,0 bar)
A-1: n-Heptano/água	50	49
A-2: Tolueno/água	36	36

Fonte: elaborada pelo autor.

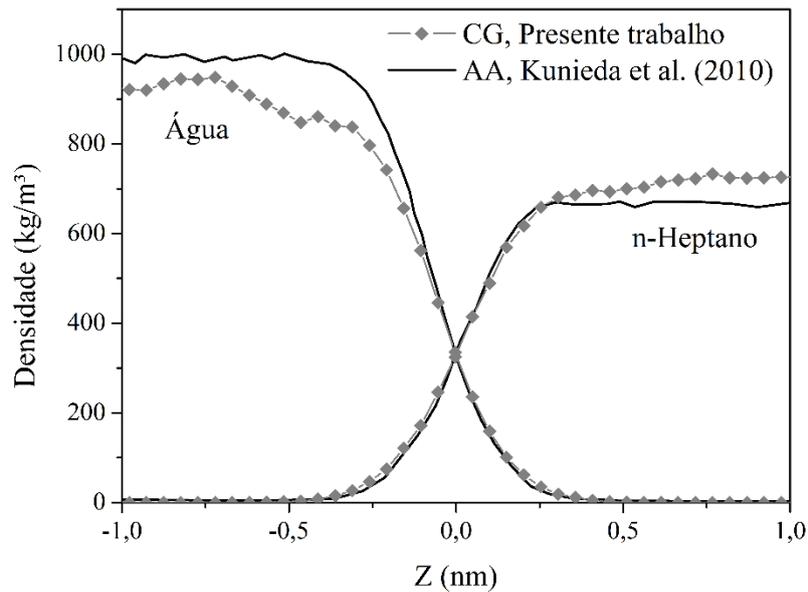
A tensão interfacial é influenciada diretamente pelas interações entre moléculas que compõem a mesma fase (ex.: n-heptano – n-heptano) e entre moléculas de fases distintas (ex.: tolueno – água), de forma que este resultado colabora para a validade dos modelos moleculares utilizados. Os perfis de distribuição de densidade axial obtidos para estes sistemas foram comparados com perfis atomístico obtidos por Kunieda *et al.* (2010) (Gráfico 4.1 e Gráfico 4.2), os perfis foram transladados em relação à interface (por interface, foi considerado o ponto em que os perfis de densidades das fases água e óleo se interceptaram). Nos dois sistemas é possível observar a boa concordância qualitativa entre os perfis CG e AA, sobretudo com relação à variação de densidade na interface. Embora não haja um perfeito ajuste entre os perfis de densidade, podemos indicar que os modelos CG de tolueno e n-heptano se mostraram satisfatórios, uma vez que foram capazes de prever com boa precisão a tensão interfacial, propriedade de grande importância para o estudo de sistema de emulsão.

Gráfico 4.1 – Perfil axial de densidade do sistema interfacial A-1 (tolueno/água) a 300 K e 1,0 bar, comparação entre: (—◆—) CG, este trabalho, e (—) AA, Kunieda *et al.* (2010).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 4.2 – Perfil axial de densidade do sistema interfacial A-2 (n-heptano/água) a 300 K e 1,0 bar, comparação entre: (—◆—) CG, este trabalho, e (—) AA, Kunieda *et al.* (2010).



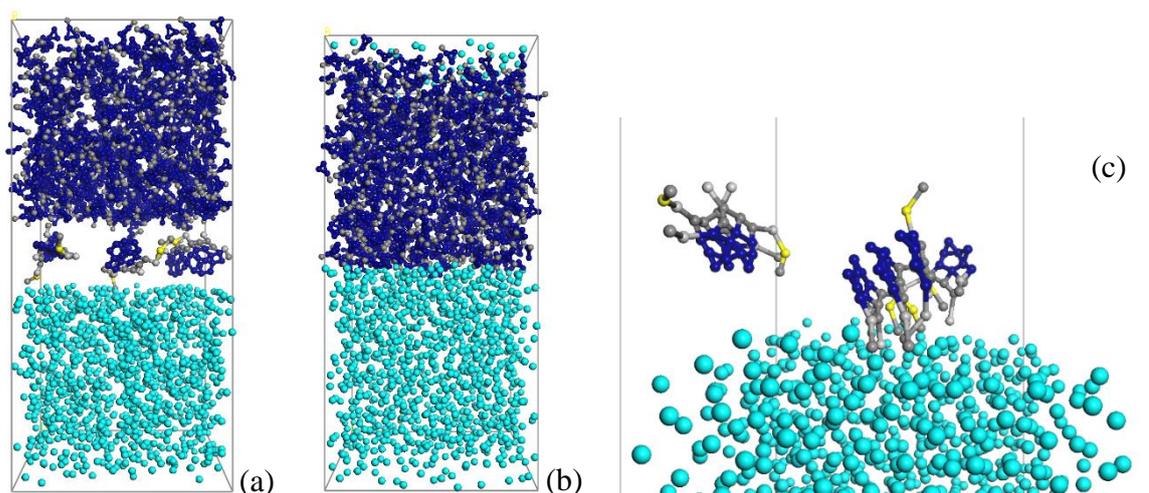
Fonte: elaborado pelo autor.

4.2 Sistemas B-1 e B-2: Parametrização e avaliação do modelo CG de asfalto para sistemas interfaciais com diferentes hidrocarbonetos

Os sistemas interfaciais B-1 e B-2, contendo seis moléculas de asfalto tipo ilha e tolueno ou n-heptano representando a fase óleo foram utilizados para avaliar o modelo CG proposto para as moléculas de asfalto. Uma reparametrização na interação das *beads* SC₄ utilizadas para representar os anéis aromáticos das moléculas de asfalto foi realizada.

Inicialmente, as *beads* SC₄ do modelo CG de asfalto foram consideradas equivalentes às *beads* SC₄ presentes no modelo de tolueno. Através da simulação com o sistema B-1 (água/asfalto/tolueno) foi possível avaliar o posicionamento das moléculas de asfalto ao longo da simulação (Figura 4.1). Nem todas as moléculas de asfalto permaneceram na região interfacial, algumas migraram para a fase óleo, o que ocorreu devido à solubilidade do asfalto no tolueno. Observa-se que as moléculas de asfalto formaram pequenos agrupamentos e os centros de anéis aromáticos das moléculas que ficaram mais próximas à interface se posicionaram de forma perpendicular, com as cadeias alifáticas laterais voltadas para a água.

Figura 4.1 – Configurações do sistema B-1 (300 K e 1,0 bar): (a) 0 ns, (b) 6,0 ns e (c) detalhe da configuração final (moléculas de tolueno removidas da visualização).

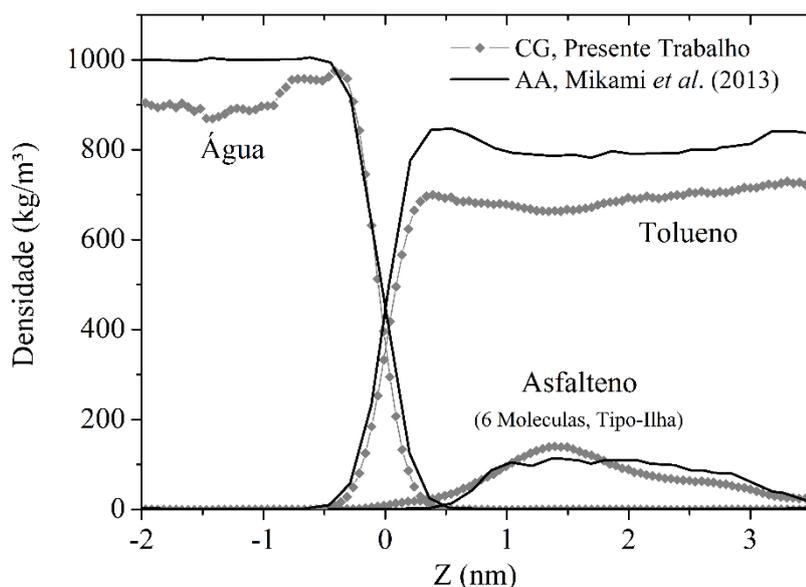


Fonte: elaborada pelo autor.

Ao comparar o perfil axial de distribuição de densidade CG com o perfil apresentado por Mikami *et al.* (2013), obtido com um sistema equivalente em escala atômica, é possível observar uma boa concordância entre o comportamento molecular nestes sistemas

(Gráfico 4.3). Tal resultado indica a validade dos parâmetros de interação das *beads* SC₄ presentes no modelo de asfalteno entre si e com as *beads* da água e de tolueno.

Gráfico 4.3 – Perfis de densidade do sistema B-1 (300 K e 1,0 bar): (—◆—) CG, este trabalho, e (—) AA, Mikami *et al.* (2013).



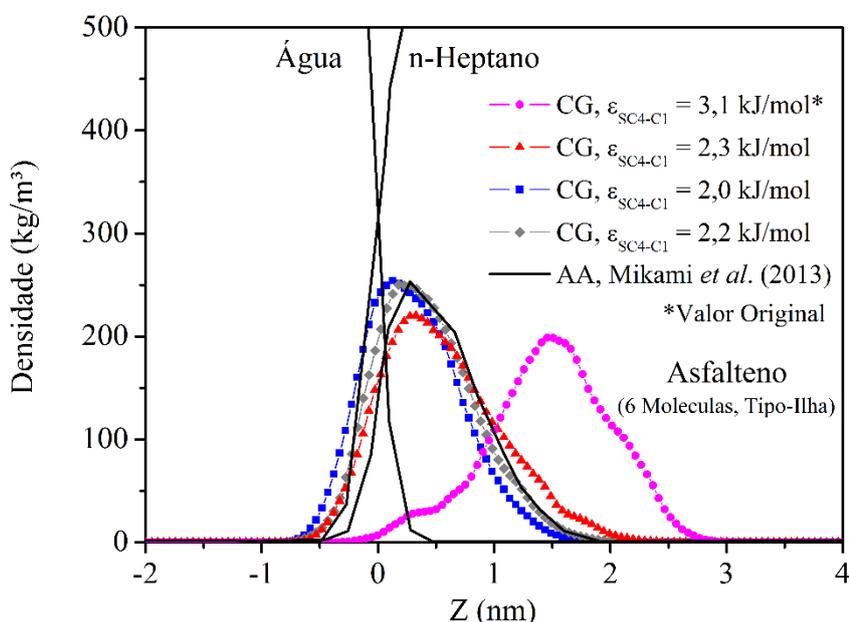
Fonte: elaborado pelo autor.

Dando continuidade à análise do comportamento de moléculas de asfalteno em sistemas interfaciais, foi simulado o sistema contendo água/asfalteno/n-heptano, (sistema B-2). Os primeiros resultados obtidos para este sistema apresentaram grande discordância com o comportamento esperado, as moléculas de asfalteno migraram para o seio do n-heptano de forma muito proeminente, permanecendo distantes da interface. Tal comportamento fica evidente ao analisar o perfil de densidade obtido e compará-lo com o perfil do sistema atomístico equivalente apresentado por Maikami *et al.* (2013) (Gráfico 4.4).

Este resultado indica que as interações entre as moléculas de asfalteno e de n-heptano do modelo CG estão superestimadas, o que se reflete em uma elevada solubilidade das moléculas de asfalteno em n-heptano. O parâmetro energético da interação intermolecular entre as *beads* do tipo SC₄ do asfalteno e as *beads* do tipo C₁ do n-heptano (ϵ_{SC4-C1}) foi alterado para se obter uma boa correlação entre os perfis de densidade CG e AA. Os demais parâmetros do campo de força, incluindo o parâmetro de interação geométrico σ_{SC4-C1} e os parâmetros de interação da tipificação SC₄ para tolueno, foram mantidos inalterados.

O valor de ϵ_{SC4-C1} foi reduzido inicialmente de 3,1 kJ/mol (valor original da interação) para 2,3 kJ/mol, o que não foi capaz de reproduzir com precisão o perfil de densidade. Reduziu-se então o valor deste parâmetro para 2,0 kJ/mol, gerando um posicionamento das moléculas de asfalto exageradamente próximo à interface. O valor adequado para ϵ_{SC4-C1} foi 2,2 kJ/mol, gerando um perfil de densidade CG para o asfalto condizente com o perfil atomístico. O Gráfico 4.4 traz em detalhe os perfis de densidade de asfalto obtidos com os valores avaliados para o parâmetro ϵ_{SC4-C1} . Quanto mais fraca a interação entre as *beads* que compõem o asfalto e as *beads* que compõem o n-heptano, maior a tendência das moléculas de asfalto em migrar para a interface água/óleo, aumentando a densidade de asfalto nesta região.

Gráfico 4.4 – Detalhe dos perfis de densidade de asfalto obtido para o sistema B-2 (300 K e 1,0 bar) com diferentes parâmetros de interação $\epsilon_{SC4(\text{asfalto})-C1}$: (—●—) 3,1 kJ/mol (valor original), (—▲—) 2,3 kJ/mol, (—■—) 2,0 kJ/mol, (—◆—) 2,2 kJ/mol e (—) AA (MIKAMI *et al.*, 2013).

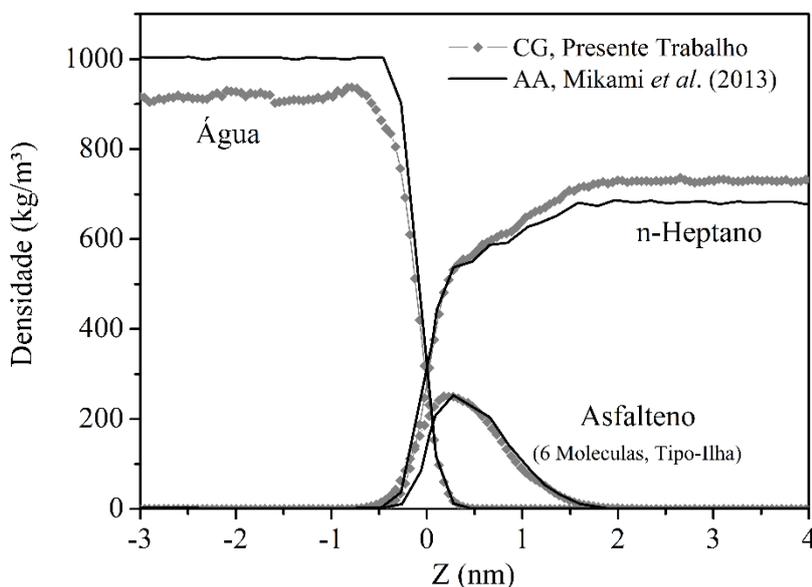


Fonte: elaborado pelo autor.

A redução do parâmetro ϵ_{SC4-C1} do asfalto foi de aproximadamente 29% em relação ao valor original da interação. Uma possível explicação para esta redução pode ser a maior mobilidade das nuvens eletrônicas dos anéis aromáticos condensados em comparação com um único anel aromático do tolueno, o que faz com que as *beads* SC_4 presentes no asfalto

apresentem uma menor afinidade com moléculas alifáticas que as *beads* SC₄ presentes no tolueno. O perfil de densidade completo obtido com o parâmetro de interação ϵ_{SC4-C1} adequado foi comparado com resultados atomísticos (Gráfico 4.5), apresentado boa correlação. É possível ver que não apenas o perfil de densidade do asfalto CG se aproximou do perfil atomístico, os perfis de densidade da água e de n-heptano também se mostraram condizentes com os perfis atomísticos.

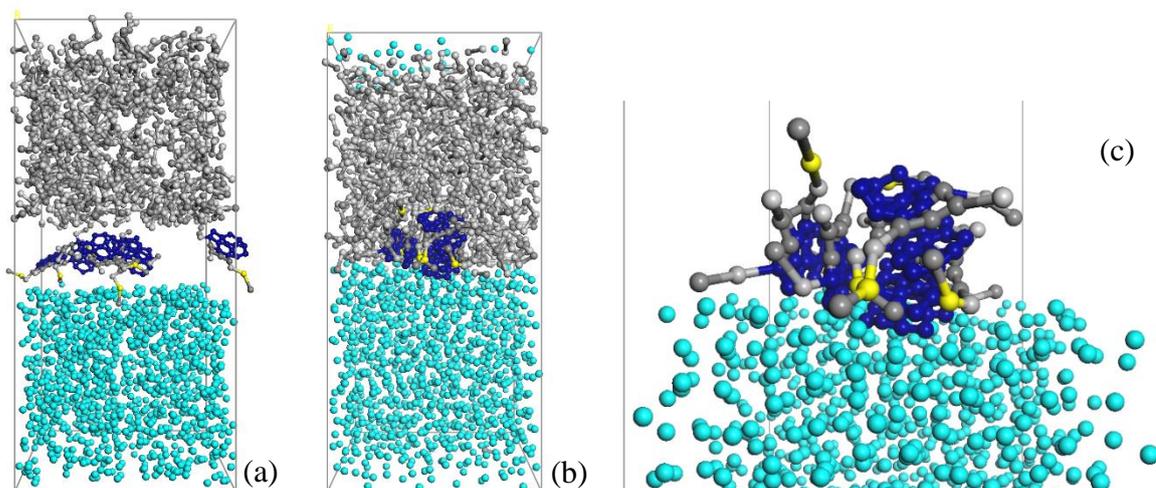
Gráfico 4.5 – Perfis de densidade do sistema B-2 (300 K e 1,0 bar): (—◆—) CG, presente trabalho, e (—) AA, Mikami *et al.* (2013).



Fonte: elaborado pelo autor.

Ao avaliar o posicionamento molecular durante a simulação, foi possível observar que as moléculas de asfalto se organizaram na forma de um nanoagregado durante a simulação, que permaneceu posicionado na interface água/n-heptano (Figura 4.2). Foram observadas conformações de agregação das moléculas de asfalto com orientações face-a-face e em forma de “T”, com as cadeias alifáticas laterais voltadas para a fase óleo e os centros de anéis aromáticos condensados se posicionaram preferencialmente voltados para a fase água.

Figura 4.2 – Configurações do sistema B-2 (300 K e 1,0 bar): (a) 0 ns, (b) 6,0 ns e (c) detalhe da conformação final das moléculas de asfalto (moléculas de n-heptano removidas da visualização).

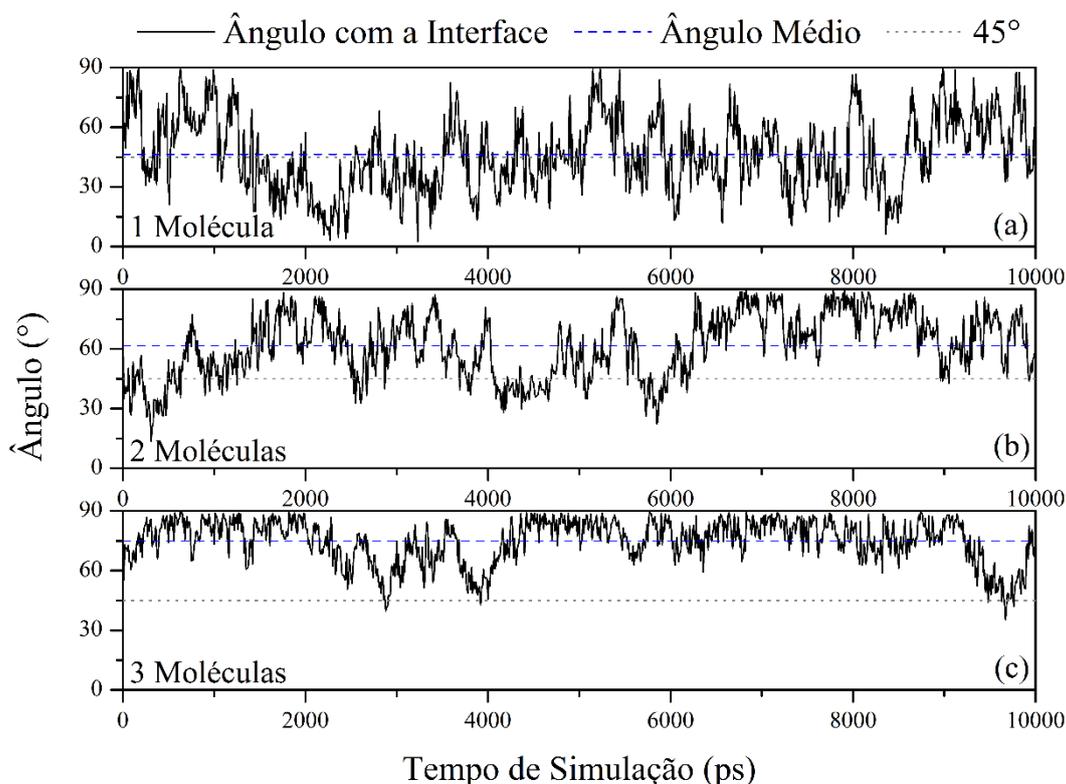


Fonte: elaborada pelo autor.

4.3 Sistemas C-1 a C-3: Conformação angular do asfalteno na interface

Os sistemas interfaciais água/asfalteno/n-heptano, contendo uma, duas e três moléculas de asfalteno na interface, sistemas C-1, C-2 e C-3, respectivamente foram simulados e os ângulos formados pelo plano dos anéis aromáticos condensados de cada molécula de asfalteno em relação à interface foram avaliados ao longo da simulação (Gráfico 4.6). Para os sistemas contendo mais de uma molécula de asfalteno foi considerada a média dos ângulos das moléculas. Foi contabilizado sempre o menor ângulo formado pelos planos, de modo que o ângulo máximo reportado é 90° . O ângulo médio foi calculado para cada sistema, considerando todos os 10,0 ns de simulação.

Gráfico 4.6 – Ângulos formados pelos planos dos anéis aromáticos condensados das moléculas de asfalteno com a interface água/óleo (300 K e 1,0 bar) com (a) uma molécula (Sistema C-1), (b) duas moléculas (Sistema C-2) e (c) três moléculas de asfalteno (Sistema C-3).



Fonte: elaborado pelo autor.

No sistema C-1, com apenas uma molécula de asfalto presente na interface, a conformação molecular do asfalto tende a oscilar de livremente entre as posições paralela e perpendicular à interface, com ângulo médio de $46,4^\circ$ (Gráfico 4.6 – a). No sistema contendo duas moléculas de asfalto (sistema C-2) ocorre a formação de um dímero, cuja mobilidade é menor que a de um monômero, o ângulo médio neste sistema foi $61,5^\circ$ (Gráfico 4.6 – b), indicando uma preferência por conformações mais perpendiculares em relação à interface. No sistema contendo três moléculas de asfalto (sistema C-3) houve a formação de um trímero com orientação face-a-face entre as moléculas, a conformação mais comum das moléculas de asfalto foi a perpendicular em relação à interface e o ângulo médio foi $74,9^\circ$ (Gráfico 4.6 – c). A fim de avaliar a estabilidade do trímero formado, o sistema C-3 passou por mais 90,0 ns de simulação, totalizando 100,0 ns de simulação, apresentado um ângulo médio de $74,8^\circ$, apenas um décimo abaixo da simulação com 10,0 ns.

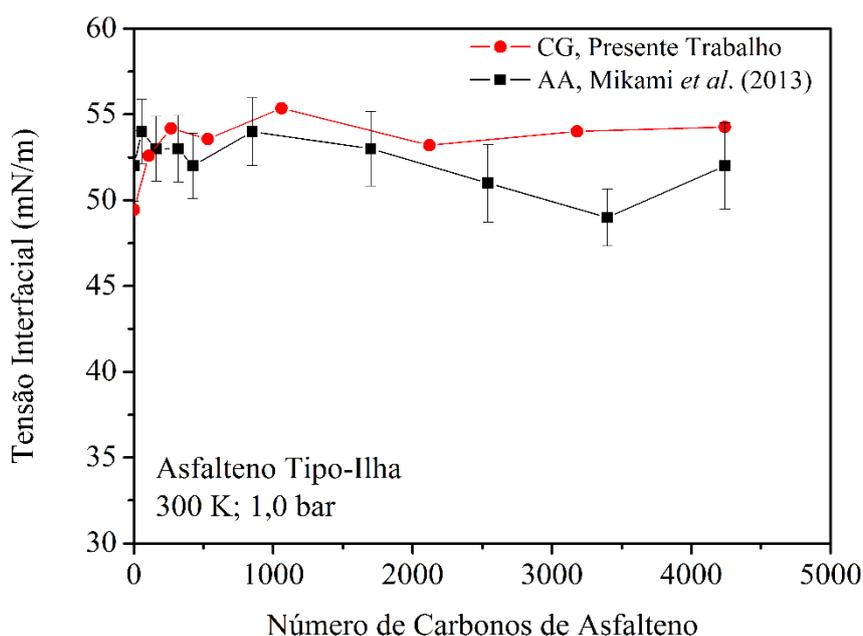
O comportamento das moléculas de asfalto observado nas simulações CG se assemelha ao comportamento apresentado por Mikami *et al.* (2013) para modelos atomísticos, em que houve uma forte tendência das moléculas de asfalto em adotar a conformação horizontal em relação à interface água/óleo quando isoladas de outras moléculas de asfalto e permanecerem verticais em relação à interface quando em maior quantidade. Este comportamento também foi observado por Gao *et al.* (GAO *et al.*, 2014), em cujas simulações uma molécula isolada se estabilizou de forma paralela à interface enquanto dímeros de asfalto se posicionaram preferencialmente de forma perpendicular. A tendência de as moléculas de asfalto se organizarem em agrupamentos com conformações perpendiculares à interface e formar nanoagregados está presente nos resultados de simulações atomísticas de sistemas água/óleo realizadas por Liu, Zhao e Ren (LIU; ZHAO; REN, 2015).

Desta forma, é possível inferir que quando em baixas concentrações, as moléculas de asfalto tendem a oscilar entre as conformações perpendicular e paralela à interface água/óleo, à medida que a quantidade de asfalto na interface cresce, as moléculas tendem a formar agregados (dímeros, trímeros, etc.) diminuindo a liberdade de movimentação, com isto a conformação perpendicular se torna a mais estável.

4.4 Sistemas D-1 a D-7: Efeito da quantidade de moléculas de asfalto sobre a tensão interfacial

Através da simulação com sistemas interfaciais água/n-heptano com diferentes quantidades de asfalto foi possível avaliar a maneira como a tensão interfacial do sistema CG é afetada pela quantidade de moléculas de asfalto na interface. Os sistemas interfaciais contendo 2, 5, 10, 20, 40, 60 e 80 moléculas de asfaltenos do tipo ilha (sistemas D-1 a D-7) foram simulados e suas tensões interfaciais foram calculadas e comparadas com sistemas atomísticos equivalentes (Gráfico 4.7).

Gráfico 4.7 – Tensão interfacial do sistema água/asfalto/n-heptano (300 K e 1 bar) em função da quantidade de asfalto do tipo ilha: (—●—) CG, este trabalho e (—■—) AA, Mikami *et al.* (2013).



Fonte: elaborado pelo autor.

O eixo das abcissas do gráfico 4.7 foi escrito em termos de número de átomos de carbono de asfalto para melhor comparação com as tensões obtidas com o modelo asfalto 3-tipos, que apresenta diferentes quantidades de carbono por molécula. Ao comparar as tensões interfaciais obtidas através de sistemas CG e AA (MIKAMI *et al.*, 2013) é possível notar um comportamento semelhante entre os dois perfis, apenas o sistema D-6, com 60 moléculas de asfalto do tipo ilha (3180 átomos de carbono de asfalto), apresentou desvios significativos.

No sistema atomístico observa-se uma leve redução na tensão interfacial na quantidade de asfalto próximo ao do sistema D-6, seguida de uma ascensão no último ponto. Este comportamento do sistema AA se mostra anômalo e pode ter sido causado pelo reduzido tempo da simulação atomística, Mikami e seus colaboradores realizaram simulações por 4,0 ns, tempo relativamente curto para estes sistemas, as simulações CG foram conduzidas até 6,0 ns (2,0 ns de NPT + 4,0 ns de NVT).

Mikami *et al.* (2013) indicam que o fato da tensão interfacial variar pouco com o acréscimo de moléculas de asfalto na interface se deve a necessidade de um arranjo formado por mais de um tipo de molécula para representar o asfalto presente em um sistema real. Por este motivo, foram analisados sistemas interfaciais contendo outras moléculas além do asfalto do tipo ilha. Foram simulados modelos de resina e de asfalto do tipo arquipélago, além do modelo 3-tipos, formado pela combinação destas três moléculas, na interface.

4.5 Sistemas E-1 e E-2: Efeito do tipo de asfalto sobre a tensão interfacial

As tensões interfaciais dos sistemas água/resina/n-heptano e água/asfalto-arquipélago/n-heptano (sistemas E-1 e E-2, respectivamente) foram calculadas, sendo possível avaliar como diferentes tipos de moléculas de asfalto e de resina afetam a tensão interfacial. Em cada sistema foi utilizada uma quantidade de resina ou de asfalto suficiente para formar um filme completo entre as moléculas e água e n-heptano, 179 moléculas de resina no sistema E-1 e 52 moléculas de asfalto do tipo arquipélago no sistema E-2, mesmas quantidades utilizadas por Mikami *et al.* (2013). As tensões estimadas com os modelos CG se mostraram próximas às tensões obtidas com simulações atômicas (Tabela 4.2). Este resultado colabora com a validade do modelo proposto e mostra sua portabilidade para diferentes tipos de moléculas da classe de asfalto e resina.

Tabela 4.2 – Tensão interfacial, sistema água/asfalto/n-heptano (300 K e 1 bar) (mN/m).

Tipo de Asfalto	Nº de Moléculas	AA, Mikami <i>et al.</i> (2013)	CG, Presente Trabalho
Resina	179	44,8 mN/m	48,0 mN/m
Arquipélago	52	61,8 mN/m	61,5 mN/m

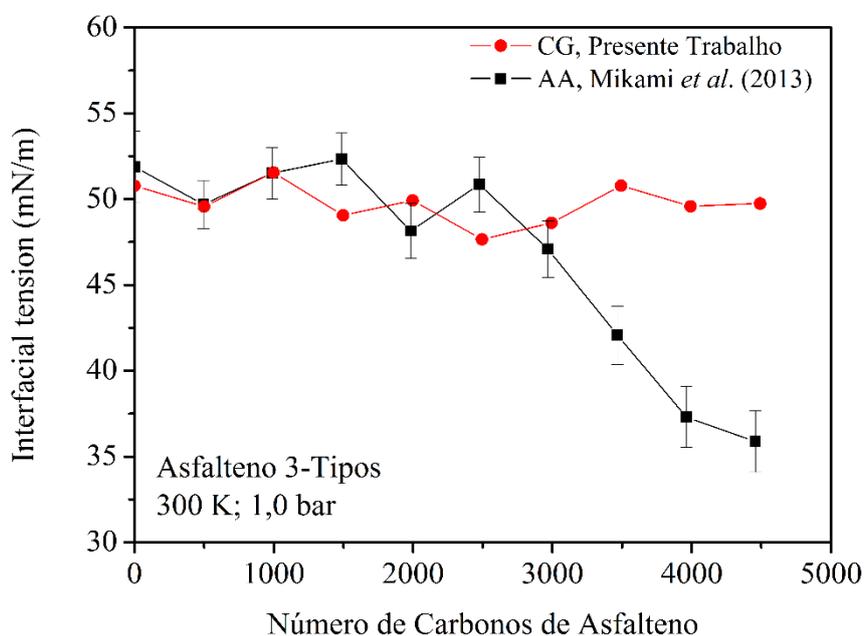
Fonte: elaborada pelo autor.

Em comparação com a tensão interfacial do sistema n-heptano/água, sem asfalto (49 mN/m), observa-se uma redução na tensão interfacial quando é formada uma película de moléculas de resina na interface, indicando a importância da presença deste tipo de molécula associada às moléculas de asfalto para a redução na tensão interfacial. De forma inversa, a presença de um filme de moléculas de asfalto do tipo arquipélago aumentou a tensão interfacial do sistema.

4.6 Sistemas F-1 a F-9: Modelo de asfalteno 3-tipos

O modelo de asfalteno 3-tipos, proposto por Mikami *et al.* (2013) foi avaliado através dos sistemas interfaciais água/asfalteno/n-heptano, utilizando um arranjo formado por moléculas de asfalteno do tipo arquipélago, asfalteno do tipo ilha e resina agrupadas na proporção de 2:3:6 moléculas, respectivamente. Este modelo tende a representar o comportamento das moléculas de asfalteno de forma mais efetiva que os modelos separados, uma vez que foi obtido através de um método de QMR (BOEK; YAKOVLEV; HEADEN, 2009) para uma amostra real. As tensões interfaciais calculadas para os sistemas F-1 a F-9 (modelo 3-tipos), contendo de 11 a 99 moléculas de asfalteno 3-tipos, foram comparadas com resultados das simulações atomísticas de Mikami *et al.* (2013) (Gráfico 4.8).

Gráfico 4.8 – Tensão interfacial do sistema água/asfalteno/n-heptano (300 K e 1 bar) em função da quantidade de asfalteno 3-tipos: (—●—) CG, este trabalho e (—■—) AA, Mikami *et al.* (2013).



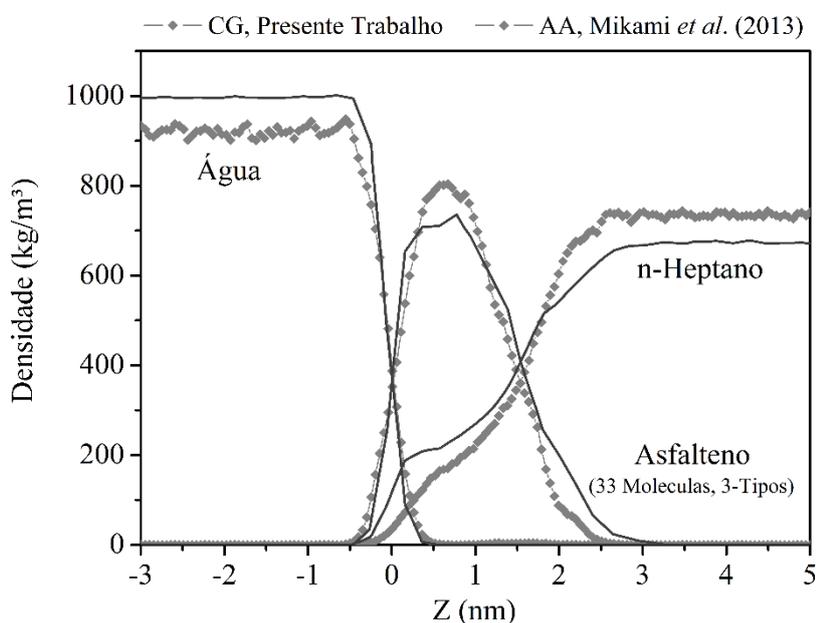
Fonte: elaborado pelo autor.

Em baixas concentrações de asfalteno é possível observar uma boa correlação entre as tensões obtidas através de simulações CG e através de simulações AA, contudo, para elevadas concentração observam-se desvios consideráveis. No sistema AA houve uma redução na tensão interfacial para quantidades maiores de asfalteno, o que era esperado

experimentalmente para este sistema, porém não foi observado com o modelo CG. Mikami e seus colaboradores explicam que as moléculas de asfalto se organizam de tal forma que as moléculas de resina migram para regiões mais próximas à água, reduzindo assim a tensão interfacial.

A conformação das moléculas de asfalto na interface de dois sistemas foi analisada de forma detalhada e individual. Foram selecionados os sistemas contendo 33 e 88 moléculas de asfalto, para representar a região onde houve uma boa concordância entre os resultados CG e AA e a região onde a concordância não foi observada. O posicionamento das moléculas de asfalto destes dois sistemas foi avaliado através do perfil axial de densidade. Para o sistema CG contendo 33 moléculas de asfalto (sistema F-3) é possível observar que a proximidade entre os valores de tensão interfacial CG e AA é condizente com a boa correlação entre os perfis de densidade destes dois modelos (Gráfico 4.9).

Gráfico 4.9 – Perfil de densidade para o sistema F-3 (com 33 moléculas de asfalto 3-tipos a 300 K e 1 bar): (—◆—) CG, este trabalho e (—) AA, Mikami *et al.* (2013).

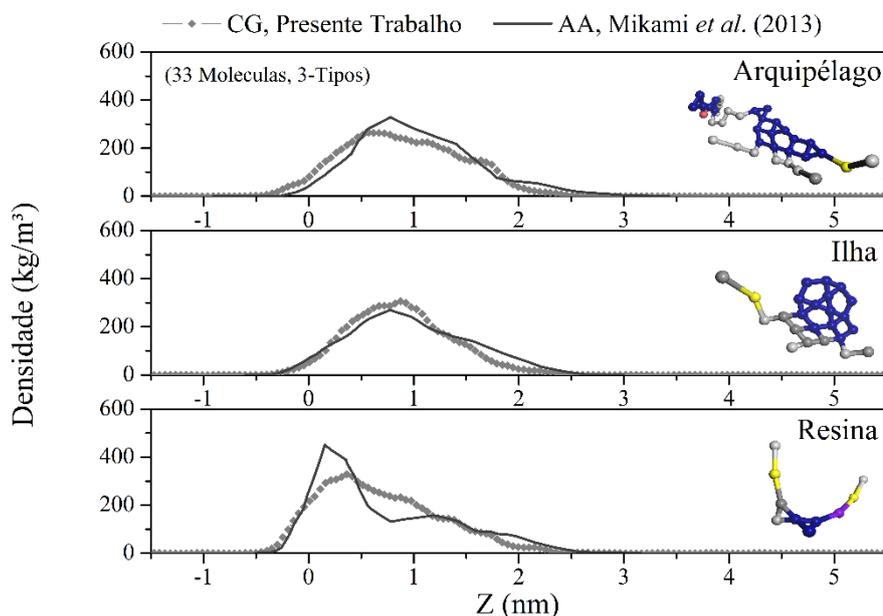


Fonte: elaborado pelo autor.

Ao analisar individualmente os perfis de distribuição axial de densidade das moléculas de resina, de asfalto do tipo ilha e de asfalto do tipo arquipélago (Gráfico 4.10) é possível notar uma boa correlação entre o posicionamento dos diferentes tipos de moléculas. As moléculas de asfalto, do tipo ilha e do tipo arquipélago, apresentam comportamento

semelhante entre si, com pico de densidade entre 0,5 e 1,0 Å distante da interface (por interface entende-se o ponto em que as densidades da fase água e da fase óleo são iguais). As moléculas de resina se posicionaram de forma mais próximas da fase água, com o pico de densidade entre 0,0 e 0,5 Å de distância da interface.

Gráfico 4.10 – Perfis de densidade individuais do sistema F-3 (com 33 moléculas de asfalto 3-tipos a 300 K e 1,0 bar) para o asfalto tipo arquipélago, para o asfalto tipo ilha e para a resina: (—♦—) CG, presente trabalho e (—) AA, Mikami *et al.* (2013).



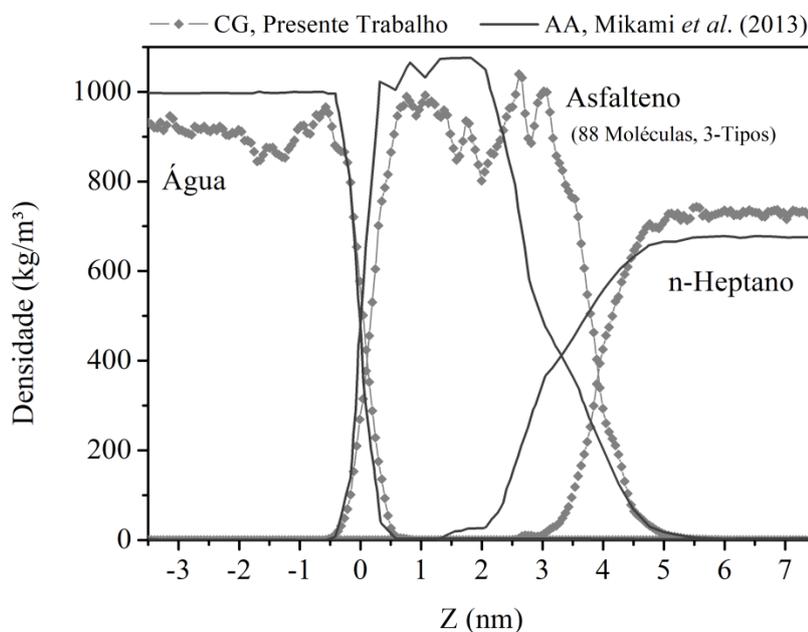
Fonte: elaborado pelo autor.

O outro sistema analisado, contendo 88 moléculas de asfalto 3-tipos (sistema F-8), foi escolhido por apresentar desvio considerável entre os valores de tensão interfacial obtidos com sistemas CG e AA. O perfil de distribuição axial de densidade deste sistema foi calculado e comparado com o perfil obtido para sistemas atomísticos (Gráfico 4.11), apresentando uma evidente discordância entre os perfis.

É possível notar que a película de asfalto no sistema CG apresentou uma espessura maior, mantendo as fases óleo e água mais distantes que no sistema atomístico, além disto, o perfil de densidade de asfalto apresentou fortes oscilações, com densidade inferior à observada no sistema atomístico. Este resultado indica uma organização ineficiente das moléculas de asfalto, permitindo que regiões de baixa densidade sejam formadas. Ao analisar os perfis de densidade individuais da resina e do asfalto ilha observam-se divergências entre os sistemas CG e AA (Gráfico 4.12).

Gráfico 4.11 – Perfis de densidade para o sistema F-8 (com 88 moléculas de asfalto 3-tipos a 300 K e 1,0 bar) para o asfalto tipo arquipélago, para os asfalto tipo ilha e para a resina:

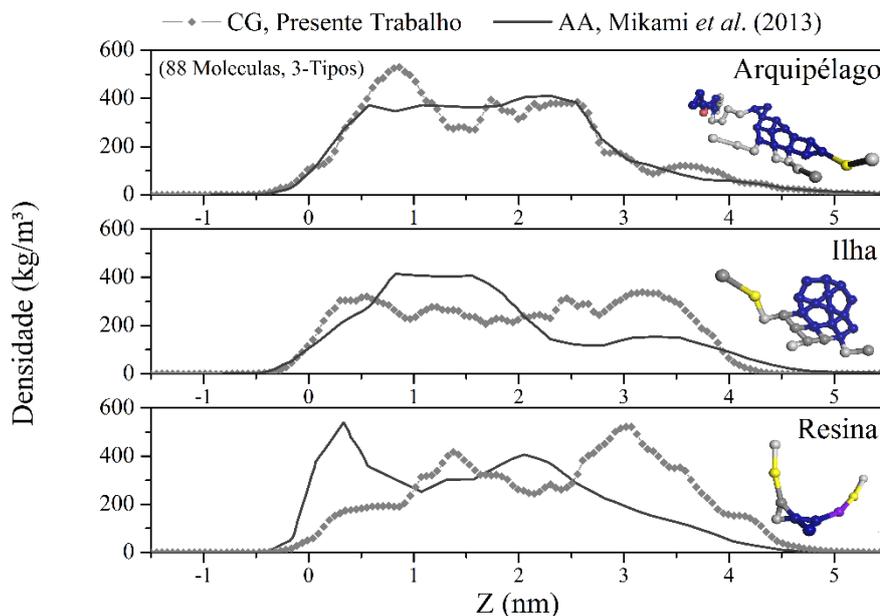
(—◆—) CG, presente trabalho e (—) AA, Mikami *et al.* (2013).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 4.12 – Perfis de densidade individuais do sistema F-8 (com 88 moléculas de asfalto 3-tipos a 300 K e 1,0 bar) para o asfalto tipo arquipélago, para os asfalto tipo ilha e para a resina:

(—◆—) CG, presente trabalho e (—) AA, Mikami *et al.* (2013).



Fonte: elaborado pelo autor.

Os perfis de densidade do asfalto arquipélago foram os únicos que apresentaram boa correlação, com uma distribuição mais uniforme ao longo da película interfacial de asfalto. A boa correlação é evidente ao analisar o perfil de densidade nas regiões extremas da película de asfalto, próxima à fase água e próxima à fase óleo.

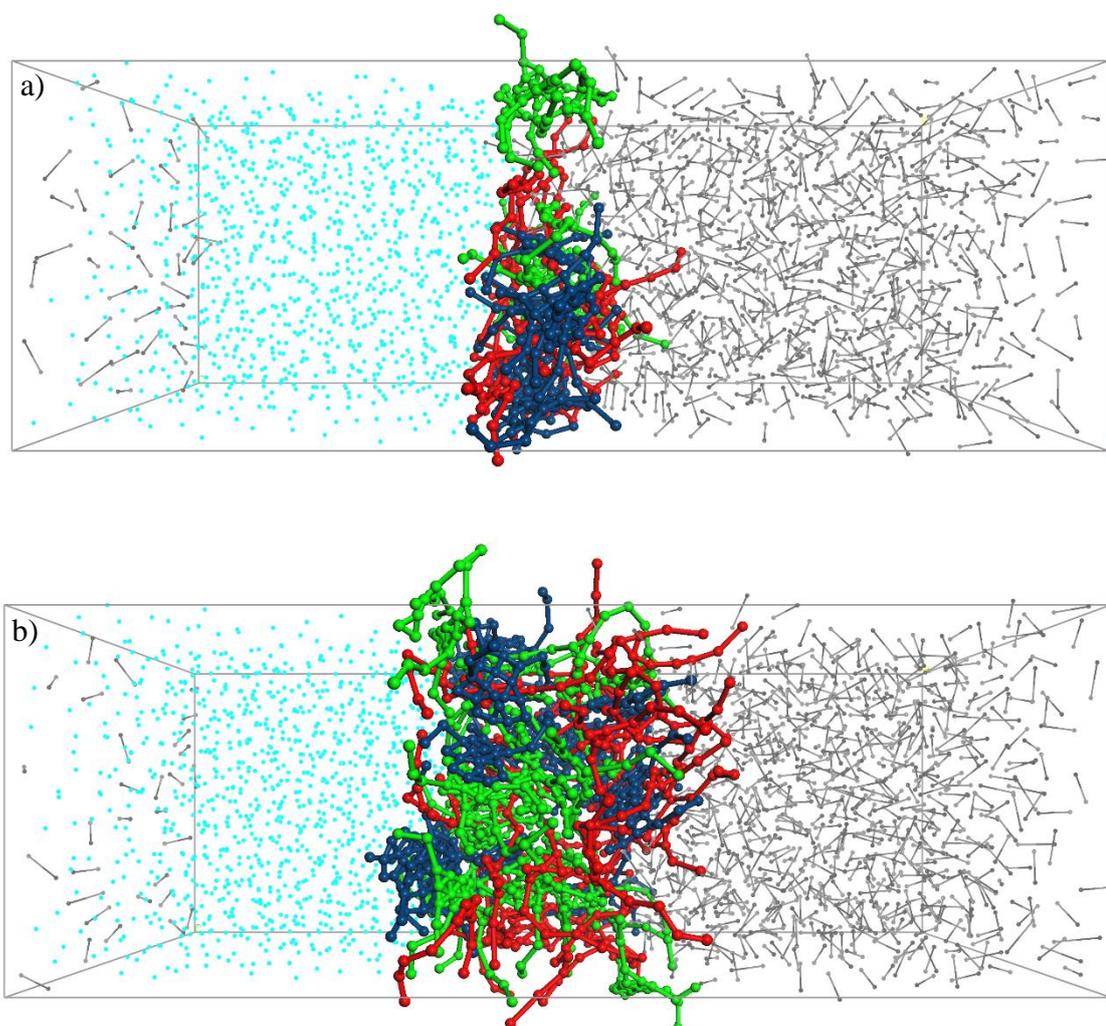
No sistema atomístico, as moléculas de asfalto do tipo ilha apresentaram um posicionamento levemente mais concentrado na proximidade da fase água, enquanto que no sistema CG as moléculas de asfalto ilha se distribuíram de forma mais homogênea ao longo da película de asfalto.

O perfil de densidade da resina CG foi o que mais se distanciou do perfil atomístico. Nas simulações atomísticas, as moléculas de resina tendem a se agrupar na região mais próxima à interface, o que é evidenciado pela formação de um pico de densidade junto à região de água. No perfil de densidade obtido para o sistema em escala CG observa-se um comportamento inverso, as moléculas de resina tendem a se agrupar mais próximas ao n-heptano, formando um pico de densidade nesta região.

Esta divergência de comportamento entre os modelos CG e AA pode ser o motivo da não concordância dos valores de tensão interfacial. Tal comportamento pode ser explicado por uma deficiência no modelo CG em representar moléculas de resina, e reforça a relação entre a organização das moléculas de asfalto e a redução na tensão interfacial do sistema proposta por Mikami *et al.* (2013).

A figura a seguir (Figura 4.3) traz a configuração final dos sistemas F-3 e F-8. No sistema F-3 as moléculas de asfalto e resina se agregam deixando regiões de contato direto entre água e n-heptano. Para o sistema F-8 é possível notar uma completa separação das fases água e óleo, além disto, observa-se que uma pequena quantidade de moléculas de resina se posicionou na região próxima à água, conforme observado anteriormente nos perfis de densidade.

Figura 4.3 – Configuração final dos sistemas F-3 (a), e do sistema F-8 (b) (Moléculas de água e n-heptano com visualização simplificada para o padrão de “dot and line”, nas cores azul claro e cinza, respectivamente. Moléculas de resina, asfalto tipo ilha e asfalto tipo arquipélago destacadas com o padrão de visualização “ball and stick”, nas cores vermelho, cinza escuro e verde claro, respectivamente) (300 K e 1 bar).



Fonte: elaborada pelo autor.

4.7 Considerações Finais

Através dos sistemas A-1 e A-2 foi possível avaliar os modelos CG de água, n-heptano e tolueno, sem a presença de asfalto. Com base nos resultados obtidos é possível concluir que os modelos CG utilizados para água, n-heptano e tolueno se mostraram válidos, sendo capazes de reproduzir a tensão interfacial, que é uma importante propriedade para sistemas interfaciais, e o perfil axial de densidade previsto por simulações atomísticas.

Com os sistemas B-1 e B-2 foi possível avaliar a capacidade do modelo proposto para asfalto em prever o comportamento destas moléculas em diferentes tipos de interface água/óleo, com n-heptano puro ou tolueno puro representado a fase óleo. Após parametrizações realizadas na interação asfalto/n-heptano, foi possível observar um comportamento semelhante entre os modelos CG e AA, com as moléculas de asfalto se organizaram na forma de agregados que permaneceram na interface água/n-heptano ao longo da simulação, e apresentando maior liberdade de movimentação na interface água/tolueno, migrando parcialmente para o seio da fase óleo.

Os sistemas C-1, C-2 e C-3 foram utilizados para avaliar o comportamento das moléculas de asfalto na interface, com ênfase para o ângulo formado entre os planos dos anéis aromáticos e a interface água/óleo. Os resultados demonstraram que as moléculas de asfalto quando na forma de monômero tendem a oscilar entre as conformações perpendicular e paralela à interface água-óleo. À medida que a quantidade as moléculas de asfalto aumenta há a formação de agregados, causando uma limitação da movimentação das moléculas de asfalto e tornando a conformação perpendicular à interface a mais acessada ao longo da simulação.

Através dos sistemas D-1 a D-7 avaliou-se a influência da quantidade de moléculas de asfalto do tipo ilha sobre a tensão interfacial. Utilizando apenas este tipo de moléculas de asfalto observou-se uma fraca influência da quantidade de asfalto sobre a tensão interfacial, mesmo com para grandes quantidades de asfalto, resultado semelhante ao obtido por simulações atomísticas apresentadas na literatura.

Nos sistemas E-1 e E-2 foram avaliados outros tipos de moléculas na interface água/óleo, um modelo de resina e um modelo de asfalto com geometria do tipo arquipélago. De forma semelhante ao apresentado na literatura, obtido com sistemas atomísticos, a formação de uma película de resina na interface água/óleo reduziu a tensão interfacial do sistema, assim como a película de asfalto do tipo arquipélago causou um acréscimo na tensão interfacial.

Por fim, os sistemas F-1 a F-9 foram utilizados para avaliar o comportamento interfacial de um modelo composto por moléculas de resina, de asfalto do tipo ilha e de

asfalteno do tipo arquipélago em conjunto. Para sistemas contendo baixa quantidade de asfalteno foi possível notar que as moléculas de asfalteno e resina tendem a se agrupar na forma de um nanoagregado que permanece na interface, permitindo a formação de regiões onde há o contato entre óleo e água, nestes sistemas houve uma boa correlação entre as tensões interfaciais estimadas e entre os perfis axiais de densidade. Em sistemas com grande número de moléculas de asfalteno, o suficiente para formar uma película separando as fases água e óleo, foi possível observar variações consideráveis entre as tensões obtidas com sistemas atomísticos e *coarse-grained*. Esta discordância pode ser explicada por diferenças nas conformações das moléculas de asfalteno e resina. É necessário adequar o modelo proposto para moléculas de resina, cuja principal diferença para modelos de asfalteno do tipo ilha é a reduzida quantidade de anéis aromáticos e a presença de cadeias alifáticas mais longas.

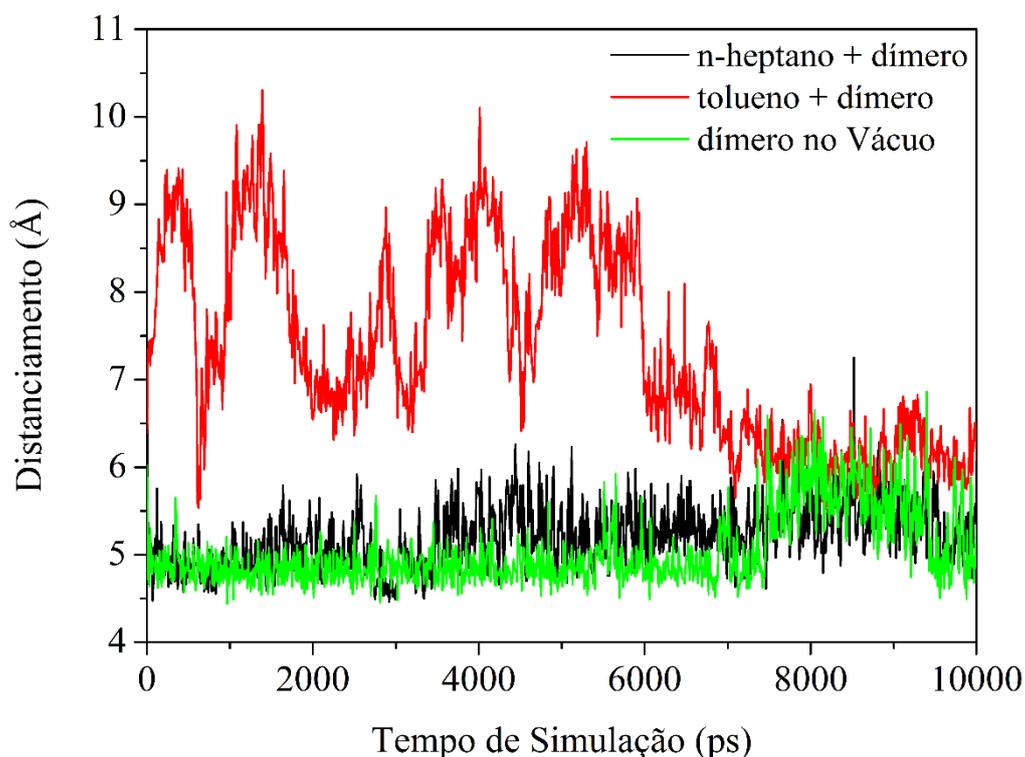
De forma geral, os resultados contidos neste capítulo colaboram com a validade do modelo *Coarse Grained* proposto para moléculas de asfalteno tendo em vista a boa concordância com resultados obtidos em escala atomística presentes na literatura. Esta forma de representação de moléculas de asfalteno será utilizada nas simulações dos sistemas seguintes.

5 SISTEMAS MODELOS

5.1 Sistemas G-1 a G-5: Dímeros de asfalto

Para avaliar o comportamento do modelo CG proposto para asfalto em diferentes condições, foram utilizados os sistemas G-1 a G-5, contendo duas moléculas de asfalto na forma de dímero ou inicialmente separadas, em diferentes meios contínuos. Os sistemas G-1, G-2 e G-3, continham duas moléculas de asfalto do tipo ilha inicialmente agrupadas na forma de um dímero, contendo n-heptano, tolueno ou vácuo como meio contínuo. O distanciamento entre as moléculas de asfalto foi acompanhado ao longo da simulação (Gráfico 5.1).

Gráfico 5.1 – Distanciamento entre moléculas de asfalto ao longo da simulação com os sistemas CG: G-1, G-2 e G-3 a 300 K, configuração inicial: dímero. Fase contínua: (—) n-heptano a 1 bar (sistema G-1); (—) tolueno a 1 bar (sistema G-2); e (—) vácuo (sistema G-3).



Fonte: elaborado pelo autor.

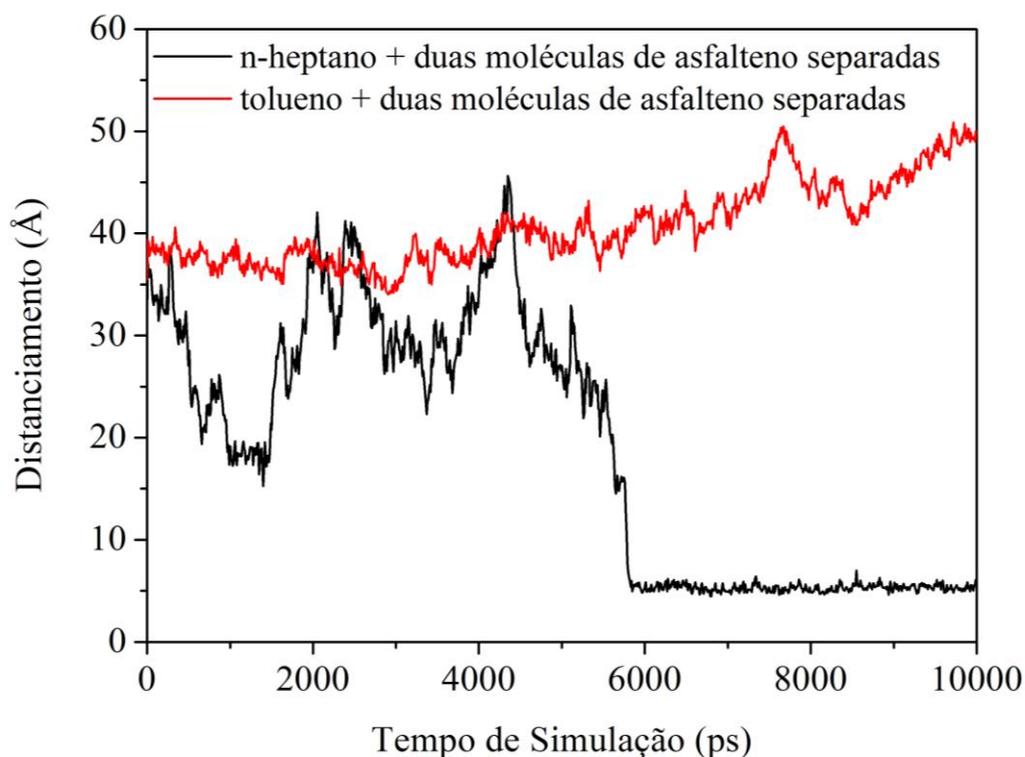
Ao avaliar o histórico do distanciamento entre as moléculas, é possível perceber que o dímero de asfalto apresenta uma menor estabilidade quando a fase contínua é composta

por tolueno, isto fica evidente pelo fato de que a distância entre as moléculas de asfalto apresenta fortes oscilações ao longo da simulação, apresentado um distanciamento médio de 7,4 Å. No início da simulação, as moléculas de asfalto apresentam um distanciamento considerável, indicando a desestabilização do dímero, a partir de 6,0 ns ocorre uma aproximação das moléculas de asfalto, que chegam a se aproximar de maneira semelhante, mais ainda menos efetiva, ao sistema contendo n-heptano. Quando n-heptano foi utilizado como meio contínuo, a mobilidade das moléculas foi bem menor ao longo de toda a simulação e o distanciamento médio foi de 5,2 Å. Estes resultados se mostraram condizentes com simulações atomísticas realizadas por Carauta *et al.* (2005) com sistemas equivalentes. No vácuo, o distanciamento entre as moléculas apresentou variações menos intensas que nos sistemas anteriores, após 7,0 ns de simulação foi possível observar oscilações mais consideráveis, contudo, não suficientes para separar as moléculas de asfalto. O valor de distanciamento médio entre as moléculas de asfalto no vácuo foi de 5,0 Å, o menor dentre os três meios contínuos.

O comportamento do dímero nos diferentes solventes pode ser explicado pela solubilidade de asfalto em tolueno e insolubilidade em n-heptano. A fraca interação entre os anéis aromáticos das moléculas de asfalto com as moléculas de n-heptano, que compõem a fase contínua do sistema G-1, não permite que as moléculas de n-heptano interfiram de forma efetiva no estado de agregação das moléculas de asfalto que compõem o dímero. Por outro lado, as moléculas de tolueno, que compõem a fase contínua do sistema G-2, interagem com as moléculas de asfalto de forma a desestabilizar o dímero, gerando movimentações laterais das moléculas de asfalto. Contudo, não se observou um evento em que uma molécula de tolueno se posicionou entre as duas moléculas de asfalto e promoveu uma efetiva separação do dímero.

Os sistemas G-1 a G-3 utilizaram dímeros de asfalto previamente estabilizados, para avaliar o papel do meio contínuo na estabilidade dos dímeros, já os sistemas G-4 e G-5 foram utilizados para avaliar a formação do dímero a partir de duas moléculas de asfalto inicialmente separadas uma da outra. Os sistemas G-4 e G-5, contendo n-heptano e tolueno como meio contínuo, respectivamente, foram simulados e o distanciamento entre as moléculas de asfalto foi acompanhado durante a simulação (Gráfico 5.2). O vácuo não foi utilizado, neste caso, tendo em vista que o resultado seria pouco afetado pela configuração inicial, uma vez que não há moléculas de solvente para impedir ou atrapalhar a formação do dímero.

Gráfico 5.2 – Distanciamento entre moléculas de asfalto ao longo da simulação com os sistemas CG: G-4 e G-5, configuração inicial: duas moléculas de asfalto separadas. Fase contínua: (—) n-heptano (sistema G-4) e (—) tolueno (sistema G-5), ambos a 300 K e 1,0 bar.



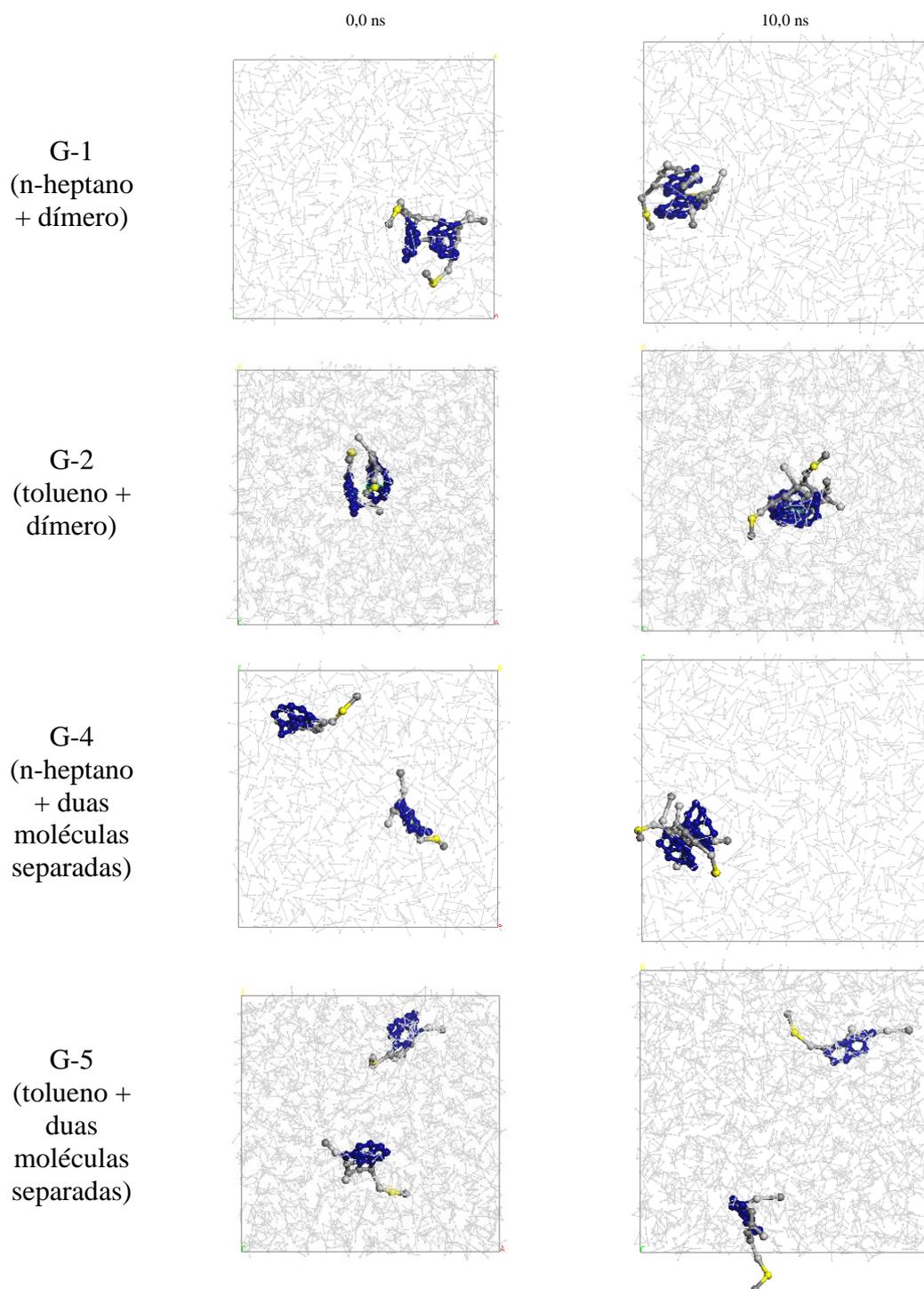
Fonte: elaborado pelo autor.

No início das simulações, as moléculas de asfalto se encontram distantes uma da outra em torno de 38 Å. O distanciamento é mantido nos dois sistemas até aproximadamente 5,0 ns de simulação, com oscilações consideráveis no sistema contendo n-heptano. Próximo a 5,5 ns de simulação, as moléculas de asfalto começam a migrar uma em direção à outra, daí em diante passam a se movimentar juntas, na forma de um dímero estável. De forma diferente, as moléculas de asfalto presentes no sistema contendo tolueno permaneceram distantes uma da outra ao longo de toda a simulação, mantendo-se estáveis dispersa na fase óleo.

Os resultados levam a conclusão de que, nas condições simuladas, a presença de moléculas de tolueno dificulta a agregação das moléculas de asfalto e a formação do dímero, contudo, mesmo as fortes interações entre os anéis aromáticos condensados presentes nas moléculas de asfalto não permitem que haja uma efetiva separação de dímeros já formados. Tal comportamento pode ser verificado pela análise das configurações iniciais e finais dos sistemas G-1, G-2, G-4 e G-5 (Figura 5.1). As dimensões das caixas de simulação variam

devido ao ensemble NPT que ajusta a densidade para valores coerentes com os sistemas simulados, como a densidade inicial dos sistemas foi de $1,0 \text{ g/cm}^3$, valor acima do que se espera para estes sistemas, ocorreram expansões das caixas de simulação.

Figura 5.1 – Configurações iniciais e finais dos sistemas G-1, G-2, G-4 e G-5.



Fonte: elaborada pelo autor.

5.2 Sistemas H-1 a H-13: Grau de agregação

A estabilidade das moléculas de asfalto em diferentes composições de fase óleo foi quantificada através do número médio de agregação ($\bar{g}_2(t)$), utilizando a metodologia apresentada na seção 3.5.2 do presente texto.

Os sistemas H-1 a H-13 foram simulados e através da análise das trajetórias foi possível observar o grau de agregação de moléculas de asfalto em diferentes solventes modelos (Tabela 5.1). Em sistemas ricos em tolueno o número médio de agregação permanece com valor reduzido, abaixo de 10,0, indicando elevada solubilidade das moléculas de asfalto. Em sistemas contendo quantidades elevadas de n-heptano, as moléculas de asfalto tendem a formar um único agrupamento, elevando o valor de $\bar{g}_2(t)$ para 100, valor máximo possível para a quantidade de asfalto utilizada. Em condições intermediárias, o valor de $\bar{g}_2(t)$, considerando os últimos 20,0 ns de simulação (de 80 a 100 ns) variou de acordo com a composição do solvente modelo.

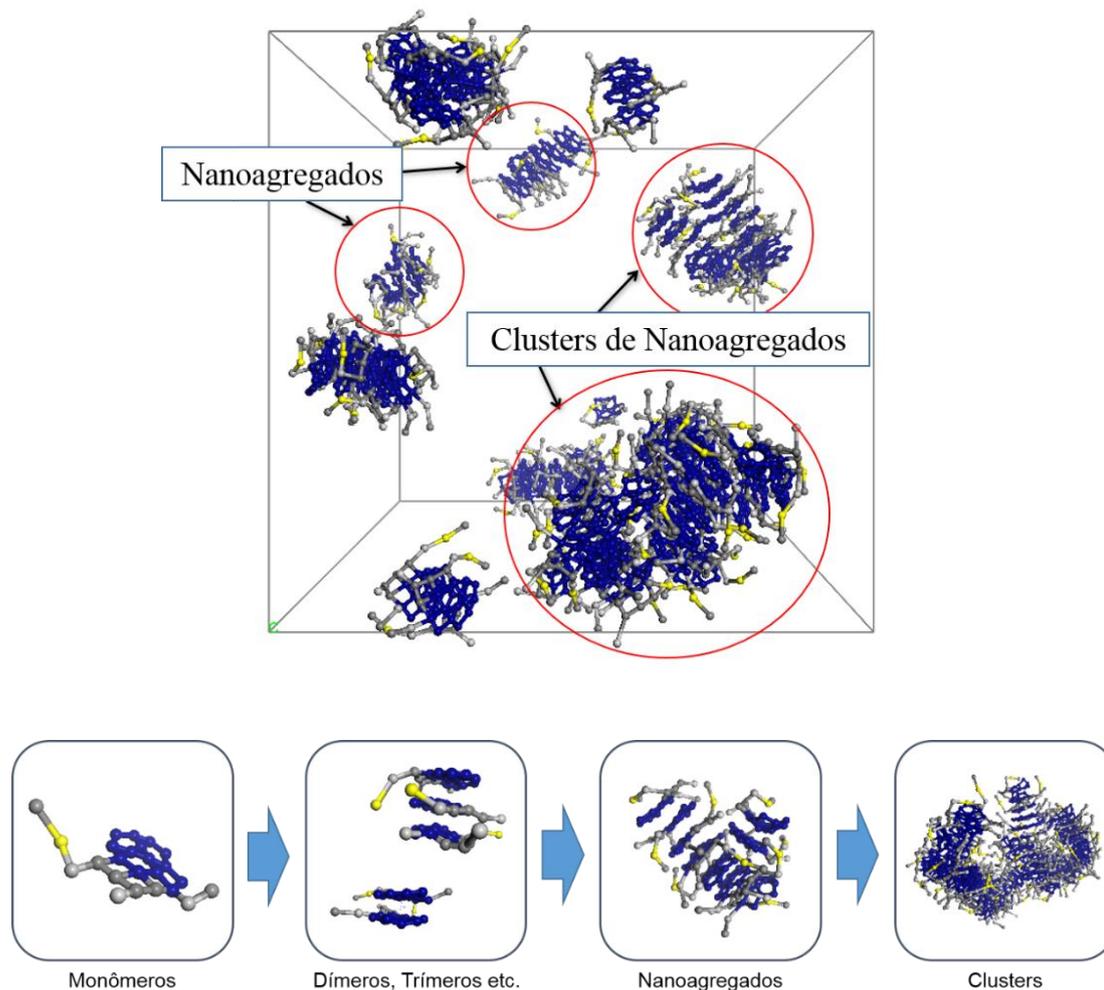
Tabela 5.1 – Valores de \bar{g}_2 , considerando de 80 a 100 ns de simulação (300 K e 1 bar).

Sistema	% m/m C ₇	$\bar{g}_{2(80-100\text{ ns})}$	Sistema	% m/m C ₇	$\bar{g}_{2(80-100\text{ ns})}$
H-1	0%	2,9	H-8	60%	90,5
H-2	10%	3,0	H-9	67%	100,0
H-3	25%	8,4	H-10	75%	88,2
H-4	33%	9,5	H-11	80%	100,0
H-5	40%	29,1	H-12	90%	100,0
H-6	50%	47,2	H-13	100%	100,0
H-7	55%	60,8			

Fonte: elaborada pelo autor.

As configurações finais dos sistemas foram avaliadas e comparadas, sendo possível observar, em alguns casos, os níveis hierárquicos de agregação previstos pelo modelo Yen-Mullins (MULLINS, 2011). Em alguns sistemas a dinâmica de agregação das moléculas se iniciou com a formação de pequenos agrupamentos que evoluíram para formar nanoagregados, estes nanoagregados se agrupam para formar os *clusters* (Figura 5.2) e por fim ocorreu a formação de uma rede contendo todos, ou quase todos, os asfaltos presentes nos sistemas.

Figura 5.2 – Conformação molecular do asfalto no sistema H-13, com 100 moléculas de asfalto do tipo ilha em n-heptano puro como solvente a 20 ns de simulação NVT (300 K e 1,0 bar). Detalhe da formação de nanoagregados e *clusters* de nanoagregados.



Fonte: elaborada pelo autor.

Nem todos os sistemas apresentaram todos os níveis de agregação, de modo que foi realizada uma classificação em quatro níveis de acordo com o grau de agregação: os sistemas que mantiveram as moléculas de asfalto solúveis, os sistemas que permitiram a formação de nanoagregados, os sistemas em que os nanoagregados se juntaram em *clusters* e os sistemas em que houve a formação de uma rede englobando todas as moléculas de asfalto.

Para os sistemas com solventes modelos contendo tolueno puro ou 10% de fração mássica de n-heptano (sistemas H-1 e H-2), foi alcançada a maior solubilidade dentre os sistemas simulados, boa parte das moléculas de asfalto permaneceram na forma de monómeros e as demais formaram pequenos agrupamentos (Figura 5.3 – a), os parâmetros \bar{g}_2 destes sistemas apresentaram os menores valores dentre os calculados.

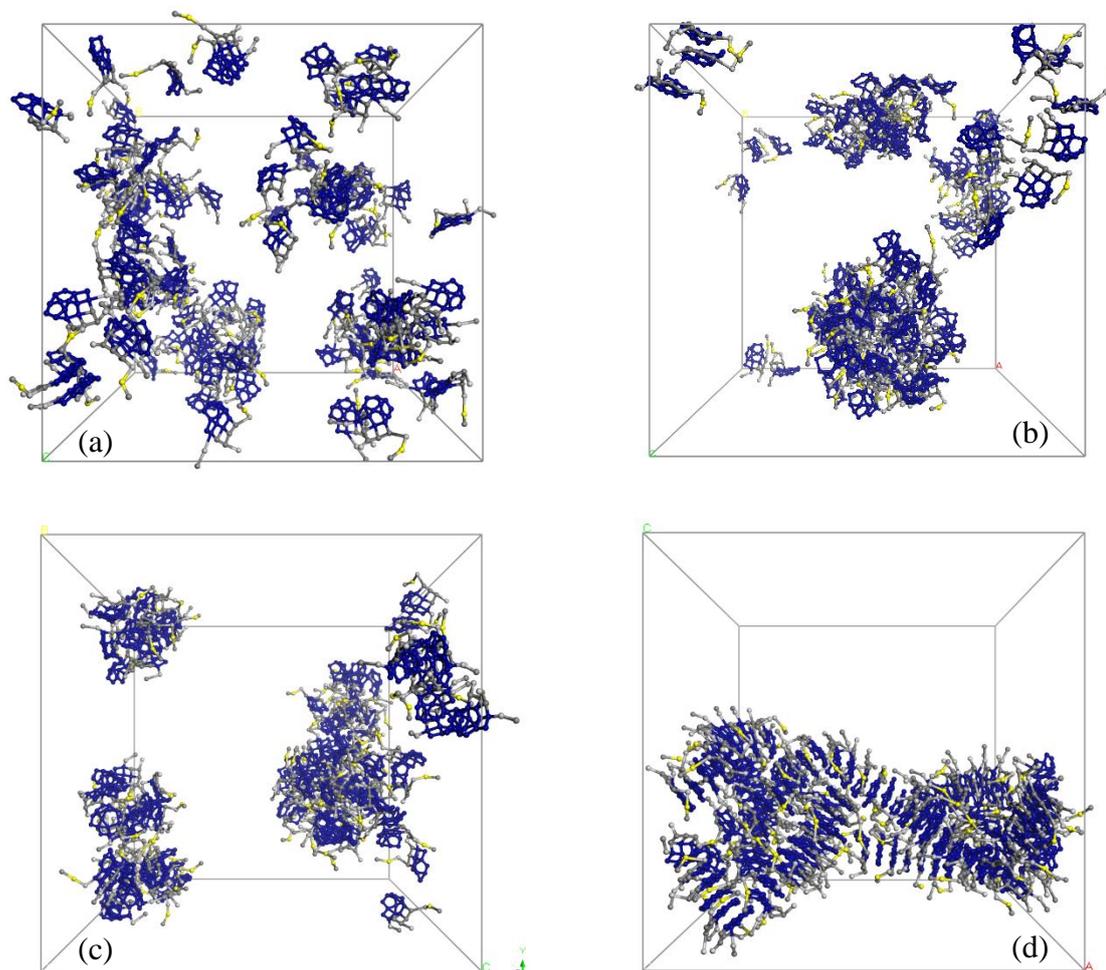
Nos sistemas com 25% e 33% de fração mássica de n-heptano (sistemas H-3 e H-4), houve a tendência de formação de nanoagregados de moléculas de asfalto (Figura 5.3 – b). Com base no modelo Yen-Mullins (MULLINS, 2011) de precipitação de asfalto, para estes sistemas é possível supor que não há a tendência de precipitação, tendo em vista que os nanoagregados de asfalto não evoluem para a formação de *clusters*. Tal comportamento ocorreu devido à presença de moléculas de tolueno que dificultam a efetiva agregação dos nanoagregados, semelhante ao que ocorreu com as moléculas de asfalto do sistema G-5.

No sistema com fração mássica de n-heptano no solvente de 40% ocorreu uma mudança no padrão de agregação das moléculas de asfalto, o que se refletiu em um aumento expressivo no valor médio do grau de agregação, esta variação ocorreu até o sistema com 60% m/m de n-heptano. Nestes sistemas, as moléculas de asfalto formaram nanoagregados que se agruparam para formar *clusters* (Figura 5.3 – c). Tal comportamento leva a interpretação de que, em amostras com composições semelhantes às destes sistemas, parte das moléculas de asfalto irão formar precipitados.

Em sistemas com fração mássica de n-heptano iguais ou superiores a 67 %, todas, ou quase todas as moléculas de asfalto se juntaram em uma única rede de asfaltos (Figura 5.3 – d), indicando que em amostras de óleo com composições semelhantes às destes sistemas, ocorre a precipitação da maioria das moléculas de asfalto presente na amostra.

As moléculas de asfalto em n-heptano puro no sistema CG apresentaram comportamento diferente do observado por Kim *et al.* (2016) e Lee e Lee (2017), que utilizaram um modelo CG de asfalto semelhante ao proposto no presente trabalho. Nos trabalhos de Kim e seus colaboradores e de Lee e seus colaboradores, a conformação mais comum para as moléculas de asfalto foi à formação de estruturas lineares formadas pelo alinhamento dos centros de anéis aromáticos condensados das moléculas de asfalto. Esta estrutura linear não segue o modelo de precipitação mais aceito atualmente, o modelo Yen-Mullins, que foi desenvolvido a partir observações experimentais. O modelo CG proposto no presente trabalho foi condizente com o modelo Yen-Mullins, comprovando a melhor adequação do presente modelo ao comportamento real das moléculas de asfalto em relação ao modelo utilizado nos trabalhos de Kim e seus colaboradores e de Lee e seus colaboradores.

Figura 5.3 – Configurações finais, após 100 ns de simulação NVT a 300 K e 1,0 bar, de sistemas selecionados, com (a) 0%, (b) 25%, (c) 55% e (d) 100% de n-heptano. Moléculas de n-heptano e tolueno removidas da visualização apenas para facilitar a análise.



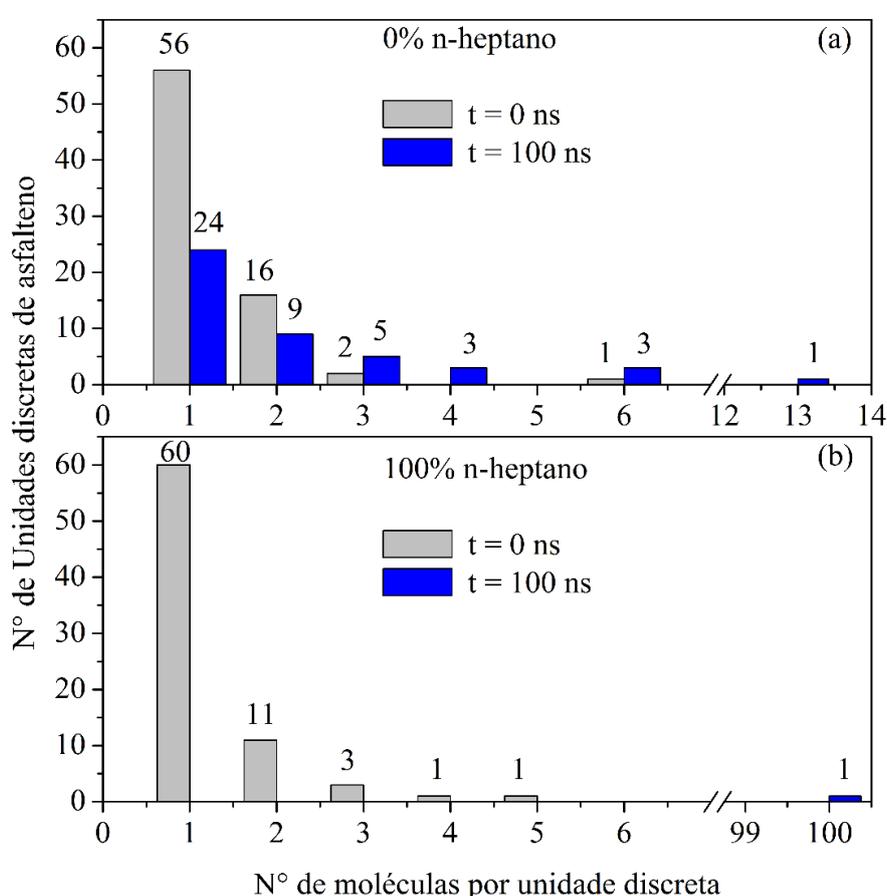
Fonte: elaborada pelo autor.

Os histogramas de distribuição de unidades discretas de asfalto (Gráfico 5.3) foram utilizados para avaliar a diferença entre os estados de agregação das moléculas de asfalto no início (0 ns) e no final da simulação (100 ns) para os sistemas contendo tolueno puro ou n-heptano puro como solvente. Uma unidade discreta de asfalto pode se referir a um monômero, um dímero ou qualquer agrupamento de moléculas de asfalto isoladas de outras unidades.

Os dois sistemas, com 100% de tolueno e 100% de n-heptano, partem de configurações semelhantes, com 56 e 60 moléculas de asfalto na forma de monômero, respectivamente. Por conta da elevada solubilidade, no sistema contendo 100% tolueno as moléculas de asfalto apresentam uma pequena variação grau de agregação, mesmo após

100 ns de simulação os maiores nanoagregados continham seis e treze moléculas e quase um quarto das moléculas de asfalto permanecem na forma de monômero. No sistema cujo solvente modelo era composto por 100% de n-heptano, todas as moléculas de asfalto se agruparam em uma única rede de nanoagregados, concentrando o histograma em um único pico com dimensão unitária localizado na posição de 100 moléculas de asfalto por unidade discreta.

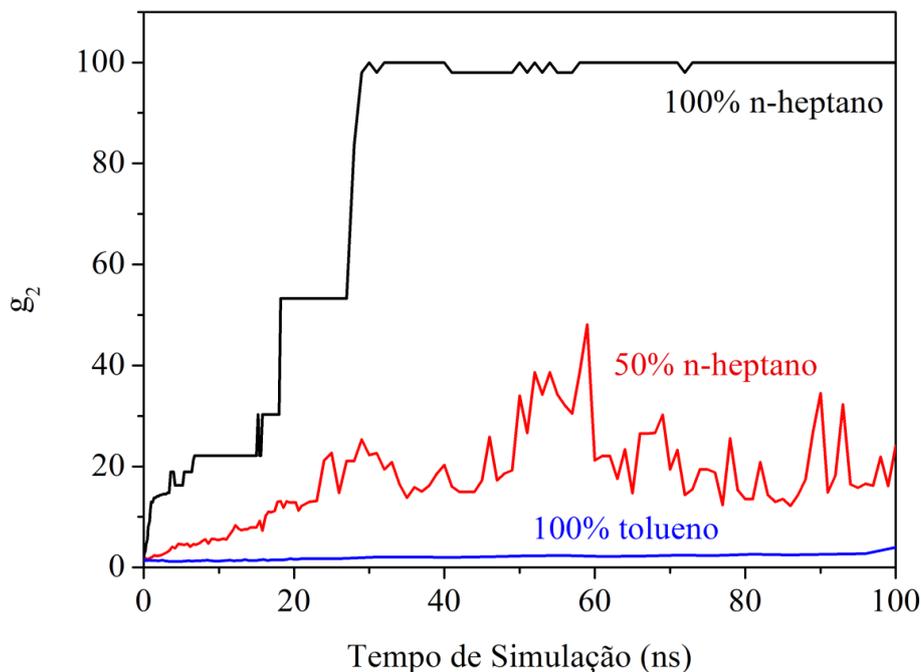
Gráfico 5.3 – Histogramas de distribuição de unidades discretas de asfalto a (□) 0 ns e (■) a 100 ns de simulação: (a) 0% de n-heptano e (b) 100% de n-heptano.



Fonte: elaborado pelo autor.

O grau de agregação (g_2) foi acompanhado ao longo das simulações para três diferentes configurações, com 0%, 50% e 100% de n-heptano, sistemas H-1, H-6 e H-13, respectivamente (Gráfico 5.4). Devido à configuração inicial aleatória os valores de g_2 a 0 ns são próximos a 1,0, em tolueno puro este valor permaneceu reduzido, em n-heptano puro o valor máximo foi alcançado e um comportamento intermediário foi alcançada no sistemas com 50% n-heptano.

Gráfico 5.4 – Acompanhamento do grau de agregação (g_2) para sistemas contendo 100 moléculas de asfalto em solventes modelos com: (—) 100% tolueno, (—) 50% de n-heptano e (—) 100% de n-heptano (300 K e 1,0 bar).



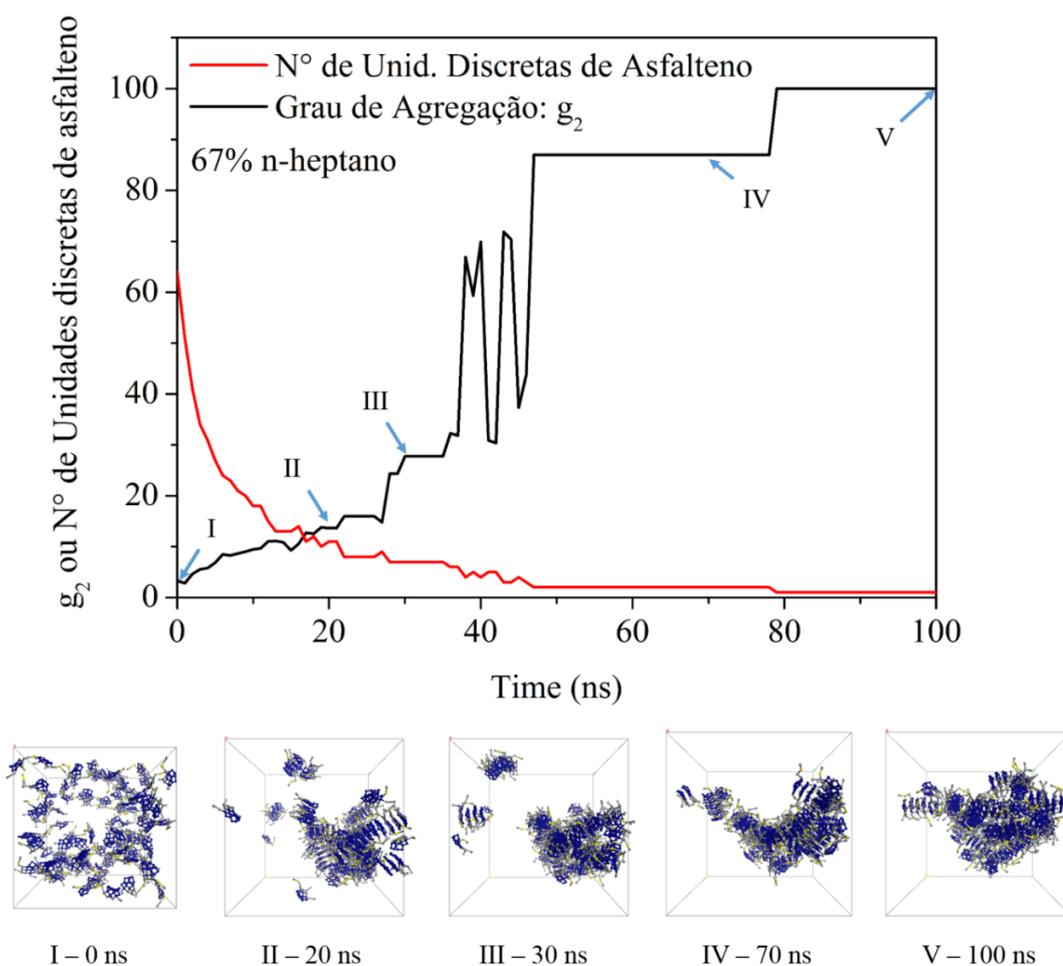
Fonte: elaborado pelo autor.

No sistema contendo 100% de tolueno como solvente modelo, os eventos que levam a agregação de asfalto são pouco comuns, apresentando uma relativa estabilidade no número de agregação (g_2). Pequenas oscilações foram detectadas até 20 ns, seguidas de um valor estável até o final da simulação. No solvente modelo com 100% de n-heptano, o grau de agregação sofre um forte acréscimo já nos primeiros nanosegundos de simulação, que é causado pela rápida formação de dímeros, trímeros e pequenos nanoagregados. Entre 15 e 30 ns ocorrem variações bruscas no grau de agregação, que são explicadas pela união de grandes agregados, neste período há a formação dos *clusters* de nanoagregados. A partir de 30 ns de simulação todas as moléculas de asfalto se encontram em uma mesma rede formada pelos *clusters*, o valor de g_2 apresenta uma pequena variação causada pela agregação e desagregação de uma molécula de asfalto à rede.

O sistema contendo 50% de n-heptano é um exemplo de configuração em que as moléculas de asfalto apresentam solubilidade parcial. Até aproximadamente 30 ns o grau de agregação aumenta suavemente, que pode ser explicado pela formação lenta de nanoagregados de asfalto. Após esta etapa inicial, o valor de g_2 apresenta fortes oscilações em torno de um valor médio, que são ocasionadas pela união e separação de nanoagregados.

A evolução do número de unidades discretas e do grau de agregação das moléculas de asfalto para o sistema H-9, 67% m/m de n-heptano, foi acompanhada em detalhe (Gráfico 5.5). Cinco pontos foram marcados (0, 20, 30, 70 e 100 ns) e tiveram suas configurações moleculares apresentadas. Para este sistema, o crescimento inicial do grau de agregação pode ser compreendido através da análise das configurações nos pontos I e II (0 e 20 ns, respectivamente) onde é possível acompanhar a formação de um cluster principal que ainda não tem sua estrutura estabilizada, g_2 não alcançou o valor máximo neste ponto. No ponto III, 30 ns, o *clusters* de nanoagregados se encontra bem definido e alguns pequenos agrupamentos estão presentes. Após 70 ns, ponto IV, as moléculas de asfalto se encontram em elevado grau de agregação, com um *cluster* de nanoagregados, um nanoagregado menor e um dímero. No ponto V, 100 ns, as moléculas de asfalto estão todas agrupadas em uma rede de asfaltenos.

Gráfico 5.5 – Histórico (—) do número de unidades discretas de asfalto e (—) do valor de g_2 para o sistema contendo 67% m/m de n-heptano; e configurações moleculares.

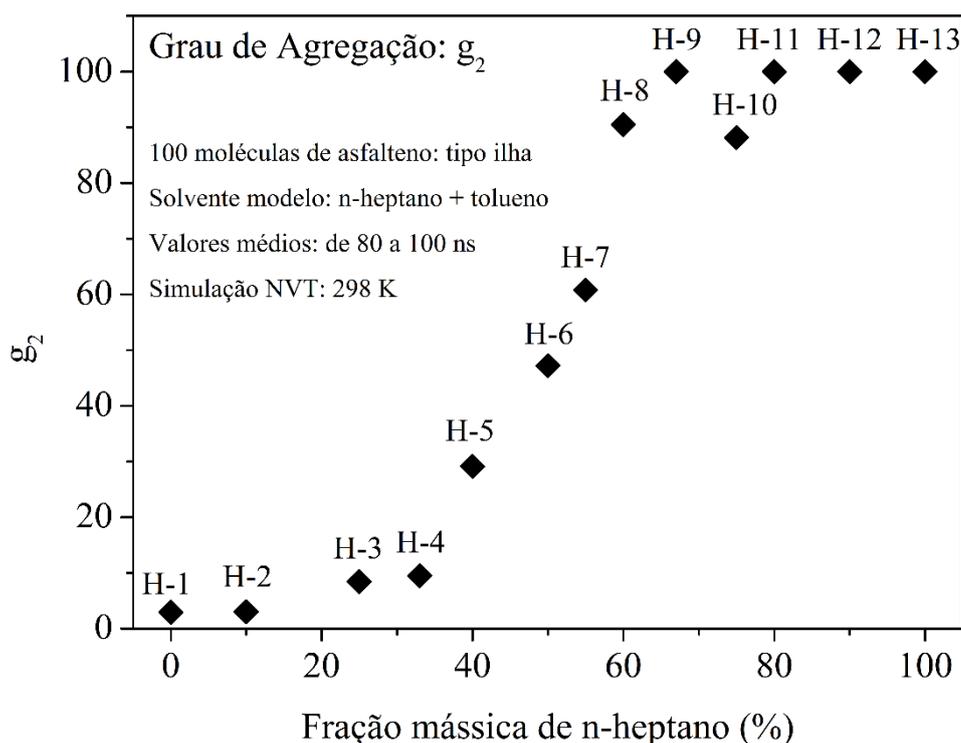


Fonte: elaborado pelo autor.

5.3 Cálculo de *onset* de precipitação

Os valores de número médio de agregação para os sistemas H-1 a H-13 foram organizados em um gráfico $g_2 \times$ fração mássica de C_7 (Gráfico 5.6), considerando apenas os últimos 20 ns da simulação para o cálculo do valor médio (80-100 ns). Esta curva pode ser comparada à curva de solubilidade, obtida experimentalmente através de sistemas com asfalto em solventes modelos n-heptano/tolueno, com diferentes frações molares de n-heptano, medindo a quantidade de asfalto precipitado.

Gráfico 5.6 – Parâmetro de agregação médio (\blacklozenge) (considerando os passos de 80 a 100 ns das simulações NVT) com diferentes frações mássicas de tolueno (300 K e 1,0 bar).



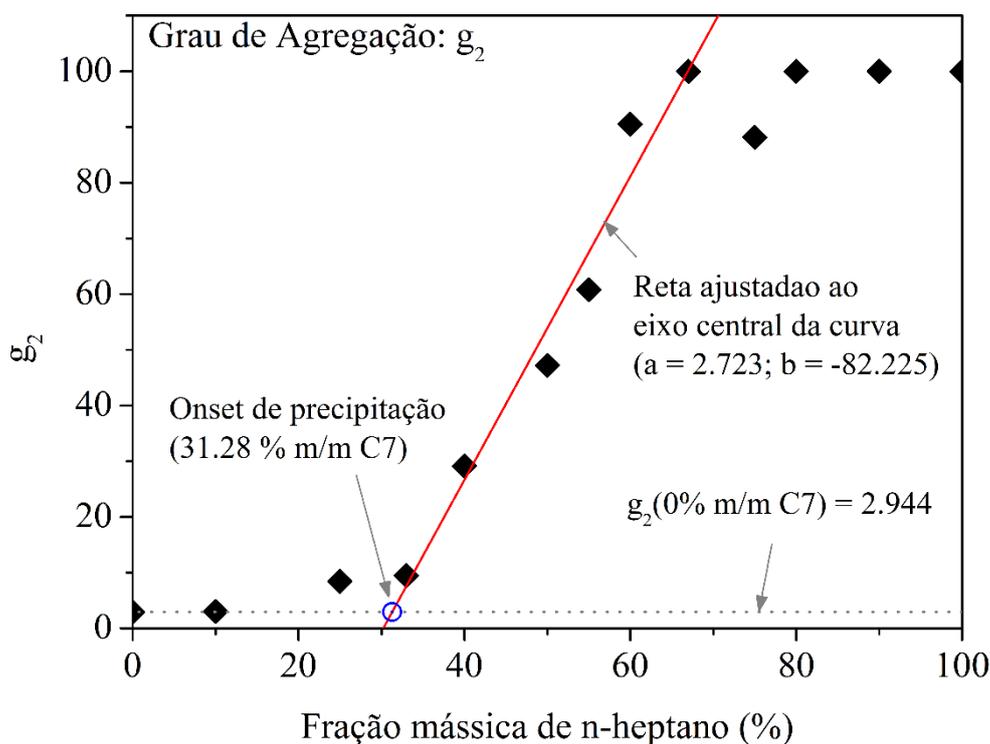
Fonte: elaborado pelo autor.

O *onset* de precipitação de asfalto em termos de concentração de n-heptano foi determinado a partir do gráfico de g_2 de acordo com a metodologia descrita na seção 3.5.3 do presente texto. Para as condições simuladas, o valor de *onset* obtido foi aproximadamente 31% de fração mássica de n-heptano no solvente modelo (Gráfico 5.7). Valores de *onset* de precipitação de asfalto presentes na literatura apresentam grandes variações, que pode ser

explicada pela dependência de diversos fatores, como pressão, temperatura, composição do solvente e, principalmente, tipo e concentração de asfalteno. González *et al.* (2006), por exemplo, apresenta uma série de valores de *onset* de precipitação de asfalteno, em termos de fração mássica de n-heptano, obtidos com diferentes amostras de petróleo, que variam entre 32% e 66%, e para uma amostra de asfalteno em sistema heptano/tolueno, o valor foi de 52%. Tharanivasan *et al.* (2009) apresentam valores de *onset* entre 40% e 61% para *blends* de óleo. Feitosa (2018) obteve curvas de precipitação utilizando amostras de asfalteno, isoladas de petróleos de diferentes origens, através de solventes modelos n-heptano/tolueno, apresentado valores de *onset* entre 36% e 51% (%m/m C₇), a depender do tipo de asfalteno. Para a validação da metodologia é importante realizar simulações em condições semelhantes às experimentais.

Gráfico 5.7 – Determinação do *onset* de precipitação a partir do grau de agregação:

(♦) valores de g_2 médios e (—) reta ajustada ao centro da curvatura.

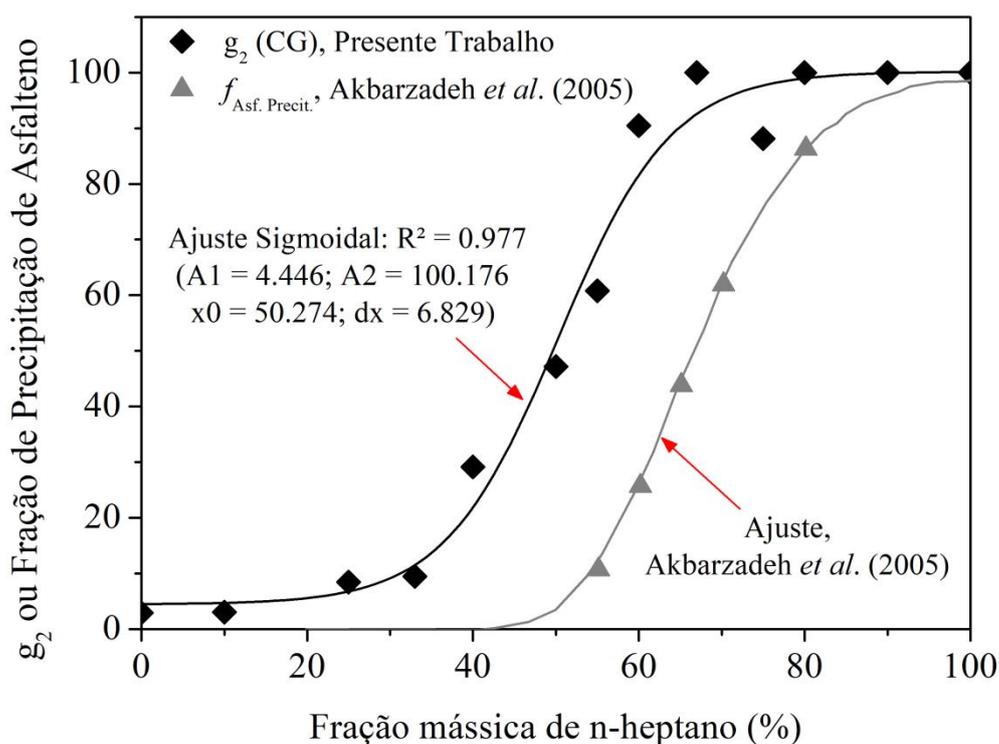


Fonte: elaborado pelo autor.

Ao comparar o gráfico $g_2 \times$ fração mássica de C₇, obtido com o modelo CG de asfalteno, com uma curva de solubilidade (fração mássica de asfalteno precipitado \times fração mássica de C₇) obtida experimentalmente por Akbarzadeh *et al.* (AKBARZADEH *et*

al., 2005), é possível observar que, apesar de defasada uma da outra, há uma evidente semelhança entre os formatos das curvas (Gráfico 5.8). Este resultado indica a relação entre a curva de solubilidade de asfalto e a curva de grau de agregação de asfalto, de modo que valores elevados de g_2 são condizentes com sistemas que promovem precipitação e valores reduzidos de g_2 indicam elevada solubilidade.

Gráfico 5.8 – Comparação entre: (♦) perfil simulado de g_2 (CG, 25°C, modelo ilha), (—) ajuste sigmoidal aos dados CG, (▲) curvas de solubilidade de asfalto (AKBARZADEH *et al.*, 2005) (23°C, amostra de asfalto Athabasca) e (—) ajuste aos dados experimentais (AKBARZADEH *et al.*, 2005).



Fonte: elaborado pelo autor.

O distanciamento entre os perfis apresentados nos gráficos se deve a diferenças entre as condições simulada e experimental. Os experimentos realizados por Akbarzadeh e seus colaboradores foram conduzidos a 23°C com 10 g/L de asfalto em tolueno, enquanto que o sistema CG foi simulado a 25°C e em torno de 90 g/L. A elevada concentração no sistema simulado se justifica pela necessidade de permitir a utilização de uma quantidade representativa de moléculas de asfalto (100 moléculas) em uma caixa de simulação com tamanho não tão

grandes ao ponto de dificultar a simulação (com dimensões laterais, no equilíbrio, em torno de 11 nm). Esta diferença de concentração de asfalto pode ter causado uma maior facilidade de precipitação do asfalto no modelo simulado. Akbarzadeh e seus colaboradores utilizaram uma amostra de asfalto extraída de betumem Athabasca, que pode apresentar características diferentes do modelo de asfalto utilizado.

Outro fator que pode influenciar no valor de *onset* de precipitação de asfalto é o tempo de envelhecimento. Tavakkoli *et al.* (2015) avaliaram o efeito do tempo em que a amostra foi analisada, o tempo de envelhecimento, e observaram que, para uma amostra de asfalto solubilizada em mistura n-heptano/tolueno equivalente ao sistema simulado, o valor de *onset* foi de aproximadamente 44%, 42%, 38% e 30% v/v (em torno de 40%, 36%, 33% e 25% m/m, respectivamente) de n-heptano, após uma hora, um dia, uma semana e um mês de experimento, respectivamente.

5.4 Considerações Finais

Através dos sistemas G-1 a G-5 avaliou-se a formação e estabilização de dímeros de asfalteno em diferentes meios contínuos. Foi possível observar que a estabilidade de moléculas de asfalteno na forma de dímero é elevada ao ponto de que mesmo com tolueno com meio contínuo não foi observada a separação das moléculas. Porém, a presença de tolueno foi capaz de inibir a formação de dímeros a partir de duas moléculas de asfalteno separadas.

Com os sistemas H-1 a H-13 foi possível simular o comportamento de moléculas de asfalteno em diferentes composições de solventes modelos. Em sistemas contendo elevada concentração de tolueno foi observada uma tendência das moléculas de asfalteno permanecerem solúveis na fase óleo. De maneira inversa, nos sistemas contendo grande concentração de n-heptano, as moléculas de asfalteno apresentaram forte tendência de formar agregados e o valor de g_2 foi elevado. Os estágios do modelo de agregação de Yen-Mullins foram observados através do modelo proposto, com a formação inicial de dímeros trímeros e pequenos agregados, que evoluíram para formar nanoagregados, que se agruparam para formar *clusters* de nanoagregados e por fim todas, ou quase todas, as moléculas se agruparam em uma rede de *clusters*.

Por fim, foi possível aplicar a metodologia proposta para a determinação do *onset* de precipitação de asfalteno em termos concentração de n-heptano. O valor de *onset* obtido não pôde ser comparado diretamente com valores presentes na literatura, tendo em vista diferenças de condições simuladas e experimentais. A comparação qualitativa entre a curva g_2 por fração mássica de n-heptano e curvas experimentais de solubilidade de amostras de asfalteno mostrou boa correlação entre os formatos das curvas. Há uma relação direta entre o valor de g_2 e a solubilidade de asfalteno.

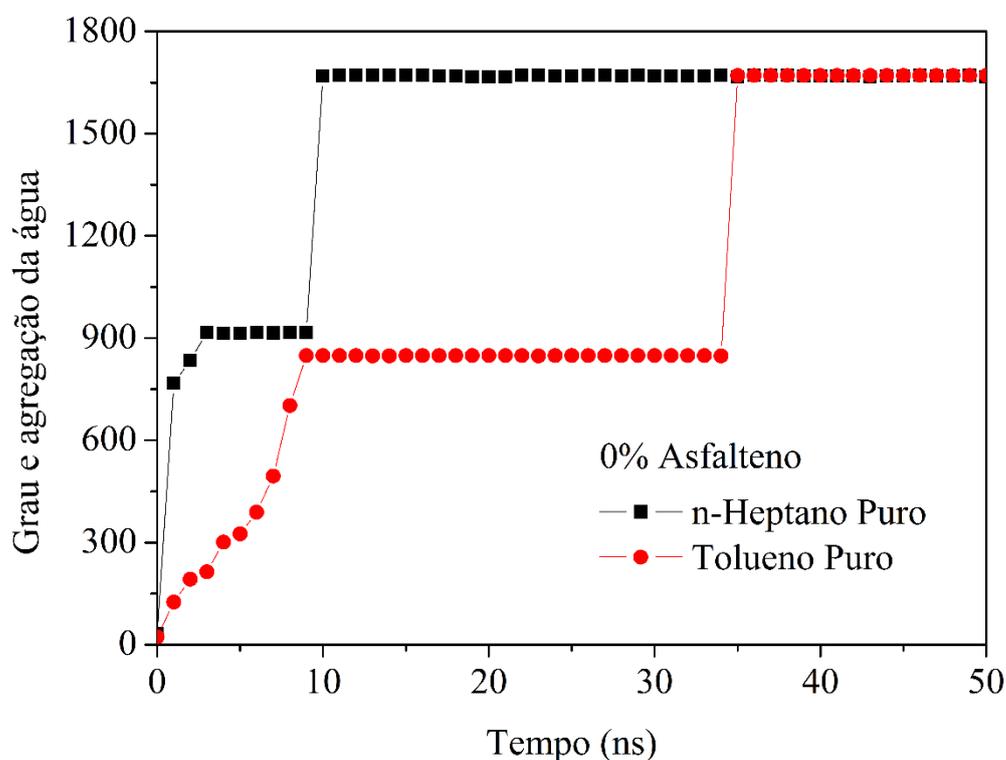
Os resultados apresentados neste capítulo demonstram a capacidade do modelo CG proposto em representar o comportamento de agregação de moléculas de asfalteno em diferentes solventes modelos. Tais resultados indicam a utilização do modelo proposto para prever as condições em que ocorre a precipitação de asfalteno e, através de ajustes operacionais ou adição de inibidores, evitar ou reverter a formação de precipitados.

6 EMULSÕES

6.1 Sistemas I-1 a I-20: Formação de Emulsões

Os sistemas I-1 a I-20 foram simulados a fim de avaliar a formação de emulsões óleo/água em diferentes composições da fase óleo e em diferentes quantidades de asfalto, a 298 K e 1,0 bar. O número médio de agregação (g_2) das moléculas de água foi acompanhado em cada sistema. Inicialmente foram analisados os sistemas I-1 e I-5, contendo n-heptano puro e tolueno puro como fase óleo, respectivamente, sem asfalto (Gráfico 6.1). Em ambos os sistemas, as moléculas de água evoluíram para completa coalescência, indicada pelo grau de agregação máximo, que para estes sistemas é 1671 (número de mesomoléculas de água). É possível observar que a composição da fase óleo interferiu diretamente na dinâmica de agregação da água, em n-heptano, a coalescência completa ocorreu em torno de 10 ns de simulação, enquanto que em tolueno, houve uma maior dificuldade de coalescência, após 35 ns todas as moléculas de água se fundiram em uma única gota.

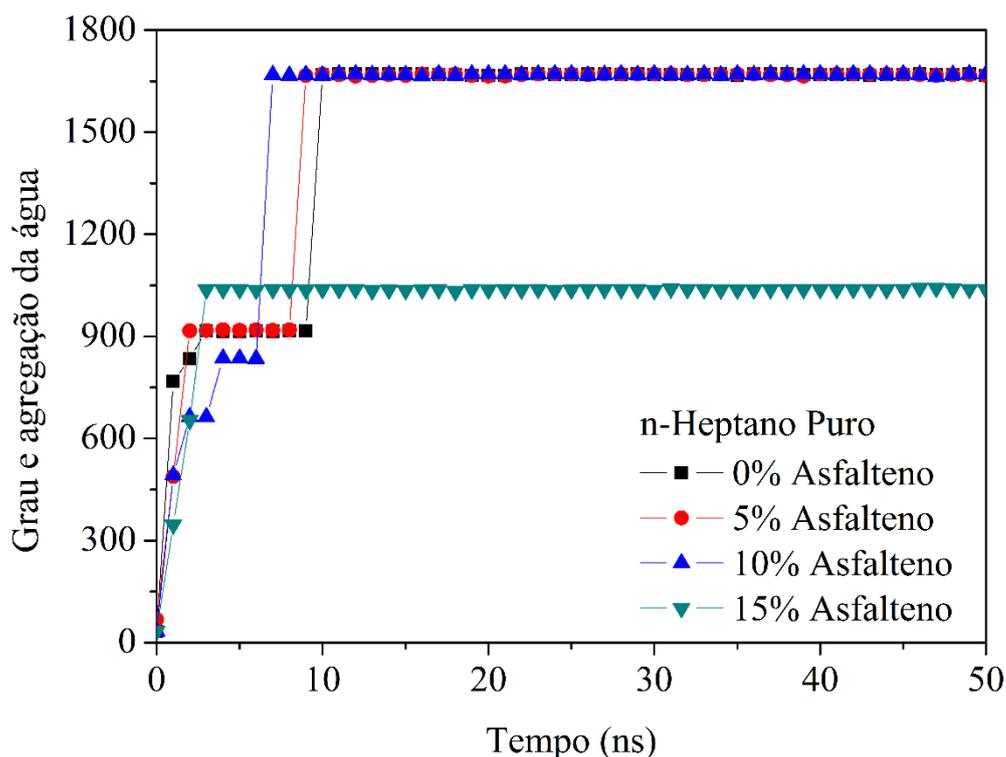
Gráfico 6.1 – Grau de agregação da água em sistemas sem asfalto com: (—■—) n-heptano e (—●—) tolueno.



Fonte: elaborado pelo autor.

O comportamento das moléculas de água foi avaliado nos sistemas I-1 a I-4, contendo n-heptano puro como fase óleo e 0, 5, 10 e 15 % em massa de asfalto, respectivamente, o histórico do grau de agregação destes sistemas foi avaliado (Gráfico 6.2). É possível observar que o aumento da quantidade de asfalto dificulta o agrupamento inicial das moléculas de água, o que pode ser visto pelos valores do grau de agregação da água após 1,0 ns de simulação: 767,5, 488,1, 491,9 e 345,7, para 0, 5, 10 e 15% de asfalto, respectivamente. Contudo, apenas no sistema contendo 15% em massa de asfalto o agrupamento das moléculas água foi efetivamente inibido, caracterizando a formação de uma emulsão. O grau de agregação da água no sistema com 15% de asfalto foi 1037 no equilíbrio, os demais sistemas evoluíram para o grau de agregação máximo (1671), indicando a formação de uma única gota de água.

Gráfico 6.2 – Grau de agregação da água com n-heptano puro como fase óleo, com (—■—) 0%, (—●—) 5%, (—▲—) 10% e (—▼—) 15% de asfalto.



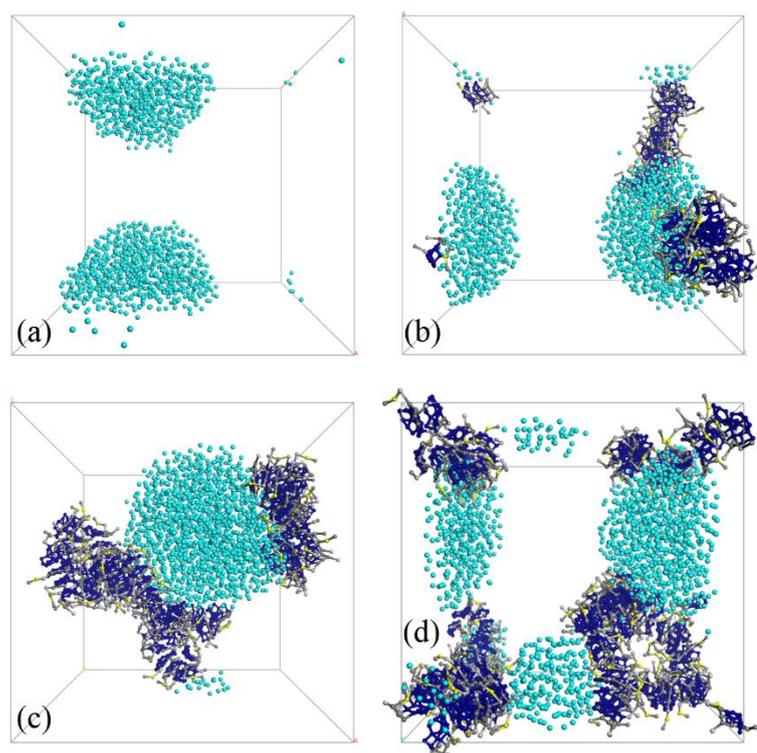
Fonte: elaborado pelo autor.

Ao analisar o tempo necessário para cada sistema atingir sua conformação estável, seja ela a completa separação de fases ou a emulsão estável, é possível observar que com o aumento da concentração de asfalto o sistema atinge estabilidade após um tempo menor. Para os sistemas contendo 0, 5, 10 e 15% de asfalto foram necessários 10, 9, 7 e 3 ns,

respectivamente, para que a conformação de equilíbrio se estabelecesse. Tal condição pode ser explicada pelo rápido agrupamento inicial das moléculas de asfalto, que formaram regiões com água e n-heptano onde a probabilidade de coalescência é maior.

As configurações moleculares após 50 ns de simulação dos sistemas contendo n-heptano puro como solvente foram avaliadas (Figura 6.1). É possível observar uma tendência das moléculas de asfalto em formar agrupamentos na interface água/óleo. Nos sistemas com 0, 5 e 10% de asfalto, esta deposição de asfalto na superfície das gotas não foi suficiente para evitar a coalescência (Figura 6.1 – a, b, c). No sistema com 15% de asfalto, as moléculas de água se agruparam em duas gotas, e os nanoagregados de asfalto na interface água/óleo evitaram que estas gotas se unissem (Figura 6.1 – d).

Figura 6.1 – Configurações finais (50 ns) dos sistemas I-1 a I-4, com: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de asfalto.

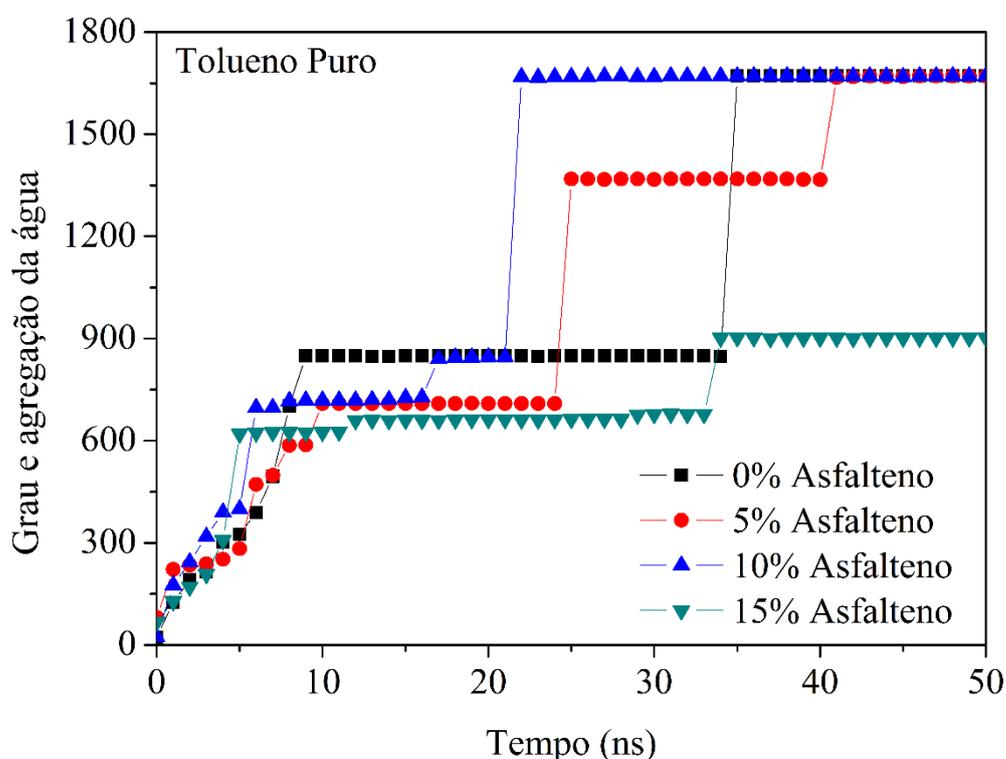


Fonte: elaborada pelo autor.

Para os sistemas contendo tolueno puro como solvente, sistemas I-5 a I-8, com 0, 5, 10 e 15% de asfalto, respectivamente, observa-se um efeito da adição de asfalto semelhante ao observado no sistema contendo n-heptano puro, nos sistemas contendo 0, 5 e 10% de asfalto houve a completa coalescência das moléculas de água e no sistema com 15%

de asfalto houve a formação de uma emulsão, com grau de agregação 902 para a água. O agrupamento inicial das moléculas de água foi pouco influenciado pela quantidade de asfalto, os valores do grau de agregação da água apresentaram comportamento semelhante nos intervalos iniciais das simulações. A agregação das moléculas de água foi bem mais lenta que nos sistemas contendo n-heptano como fase óleo, os tempos necessários para atingir o equilíbrio foram 35, 43, 28 e 34 ns para os sistemas contendo 0, 5, 10 e 15% de asfalto, respectivamente.

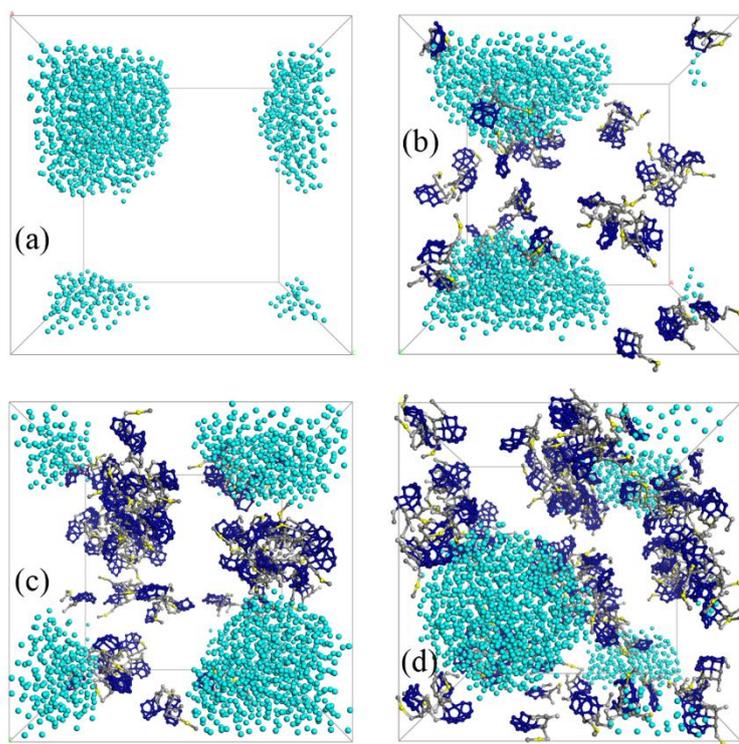
Gráfico 6.3 – Grau de agregação da água com tolueno puro como fase óleo, com (—■—) 0%, (—●—) 5%, (—▲—) 10% e (—▼—) 15% de asfalto.



Fonte: elaborado pelo autor.

Como pode ser visto através das configurações moleculares finais dos sistemas com tolueno puro como fase óleo (Figura 6.2), de forma contrária ao que ocorreu com n-heptano, as moléculas de asfalto apresentaram forte tendência a permanecer no seio da fase óleo, não migrando para a interface. Com isto, não há a formação de uma barreira de asfalto que dificulte a coalescência das gotas de água.

Figura 6.2 – Configurações finais (50 ns) dos sistemas I-5 a I-9 com: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de asfalto.



Fonte: elaborada pelo autor.

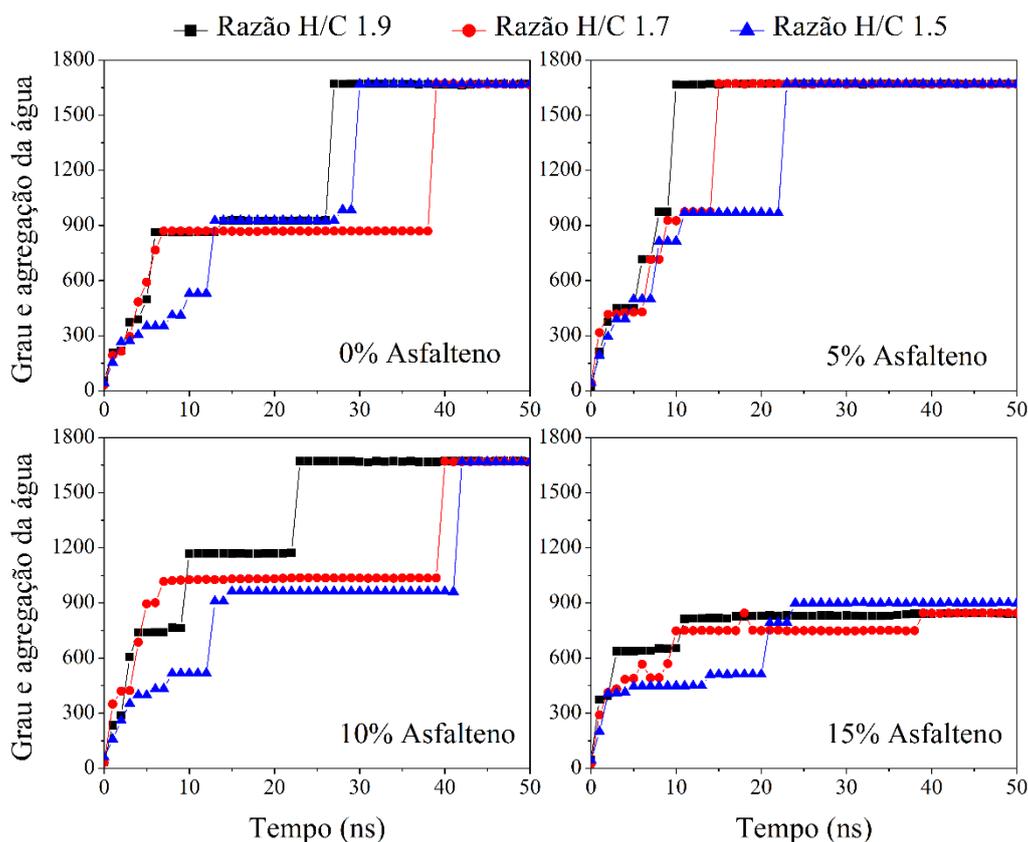
A dinâmica de coalescência é mais rápida no sistema contendo 10% de asfalto que no sistema onde não há asfalto, aparentemente há uma estimulação à coalescência por parte do asfalto quando no solubilizado no óleo. Uma possível explicação para este comportamento pode ser o fato de que a presença de moléculas de asfalto forma regiões em que predominam as presenças de asfalto e tolueno, expulsando as moléculas de água para outras regiões, nestas regiões, em que a concentração de água está localmente elevada, ocorre o favorecimento da coalescência.

O grau de agregação de água foi avaliado nos sistemas I-9 a I-20, contendo 0, 5, 10 e 15% de asfalto e fase óleo formada por misturas de n-heptano e tolueno (heptol) com razões elementares de hidrogênio e carbono (razão H/C) 1,9, 1,7 e 1,5 (Gráfico 6.4). Para as três composições de fase óleo, observa-se a completa coalescência das moléculas de água com 0, 5 e 10% de asfalto, também nas três composições, com 15% de asfalto houve a estabilização do grau de agregação com valores abaixo do máximo para o sistema. Para as quatro frações mássicas de asfalto, observa-se que nos sistemas contendo maior quantidade de n-heptano (razão H/C 1,9) as moléculas de água apresentam agregação mais rápida que os demais

sistemas. Os sistemas contendo heptol com razões H/C 1,7 e 1,5 apresentaram comportamento semelhante.

Gráfico 6.4 – Grau de agregação dos sistemas contendo solventes com diferentes razões H/C:

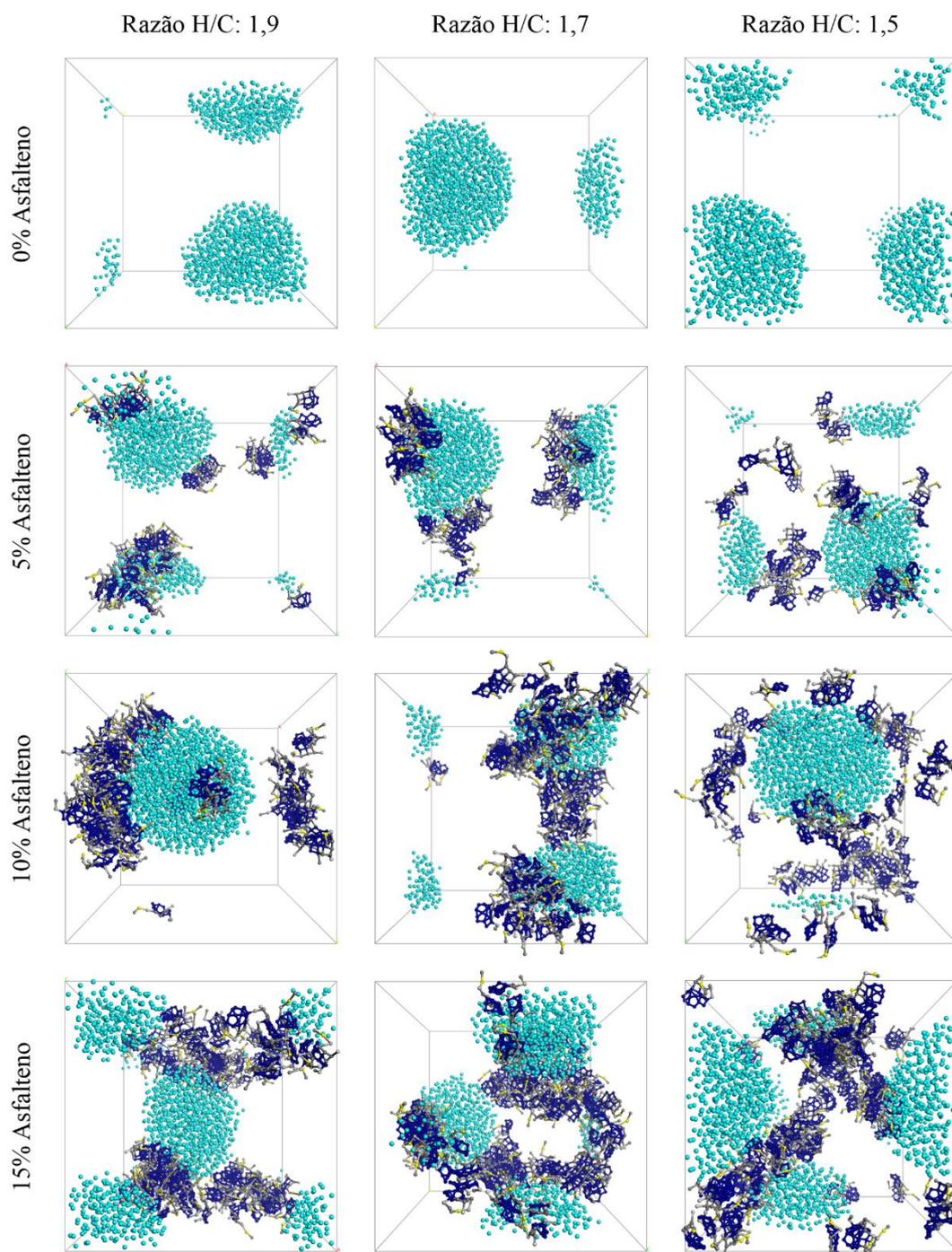
(—■—) 1,9, (—●—) 1,7 e (—▲—) 1,5.



Fonte: elaborado pelo autor.

As configurações finais dos sistemas I-9 a I-20 foram avaliadas (Figura 6.3). Ao comparar o comportamento das moléculas de asfalto nestes sistemas, observa-se uma maior tendência de agregação interfacial nos sistemas contendo heptol com razão elementar H/C 1,9 e 1,7. No sistema contendo solvente com razão H/C 1,5 a composição da fase óleo permitiu que parte das moléculas de asfalto permanecesse dissolvida na fase óleo. Embora se observe esta variação de comportamento nas diferentes composições de fase óleo, em todas os casos com 15% de asfalto, o posicionamento das moléculas de asfalto foi suficiente para manter as gotas de água separadas.

Figura 6.3 – Configurações finais (50 ns) dos sistemas I-9 a I-20, com fase óleo modelo heptol com razões elementares H/C 1,9, 1,7 e 1,5, com 0, 5, 10 e 15% de asfalto.



Fonte: elaborada pelo autor.

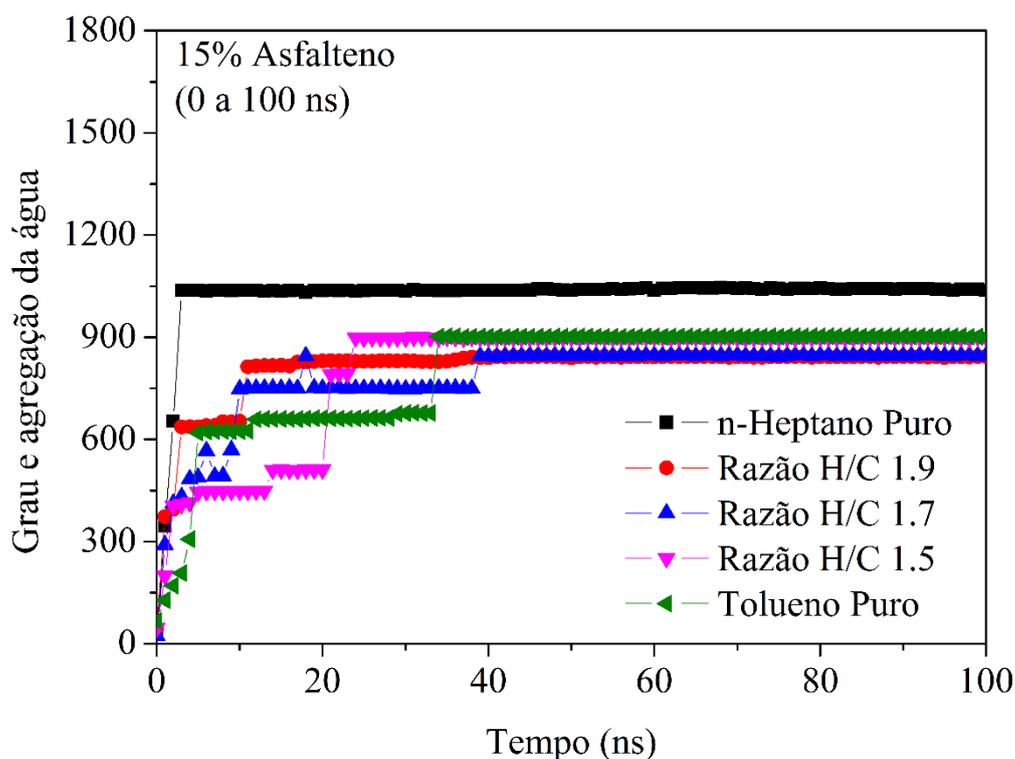
Conforme discussão realizada a partir dos resultados dos sistemas modelos (capítulo 5), as moléculas de asfalto apresentam uma tendência maior de se agrupar quando

em sistemas formados por solventes ricos em n-heptano. Devido a esta insolubilidade em n-heptano, as moléculas de asfalto em sistemas mais parafínicos se agruparam antes de chegar à superfície das gotas de água. Os agregados de asfalto apresentam mobilidade menor que moléculas isoladas, de forma que nos sistemas contendo mais n-heptano compondo a fase óleo houve uma tendência maior das moléculas de água se agruparem sem o impedimento do asfalto. Por outro lado, moléculas de asfalto presentes na fase óleo em sistemas ricos em tolueno reduziram a mobilidade dos agregados de água, o que atrasou a coalescência das moléculas de água.

Os sistemas contendo 15% de asfalto, em que a coalescência da água não foi completa, foram simulados por mais 50 ns, totalizando 100 ns de simulação. Ao avaliar o histórico do grau de agregação (Gráfico 6.5) observa-se que não houve variações significativas no grau de agregação da água após 50 ns de simulação e as configurações moleculares dos sistemas dos sistemas a 100 ns (Figura 6.4) pouco variaram em relação às configurações a 50 ns. Desta forma, pode-se dizer que as emulsões formadas se encontram estabilizadas.

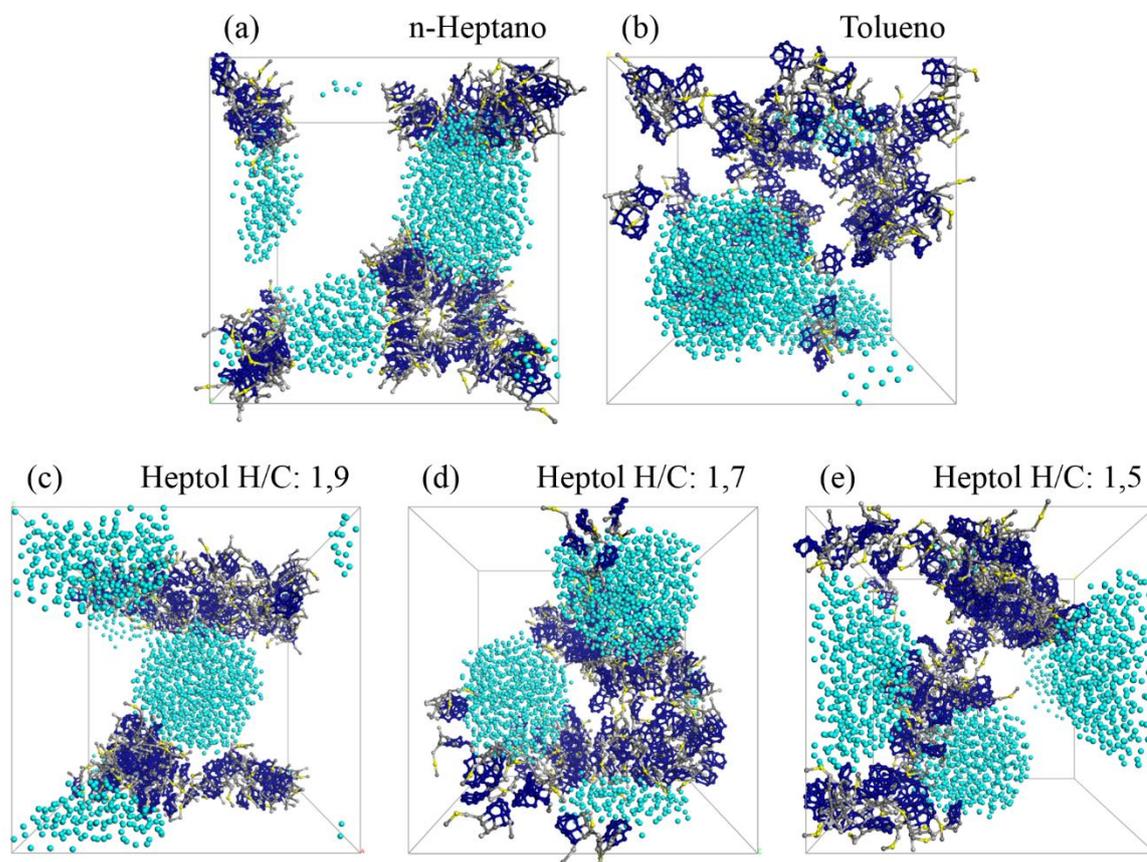
Gráfico 6.5 – Grau de agregação de água nos sistemas com 15% de asfalto (100 ns):

(—■—) n-heptano, (—●—) tolueno e heptol H/C (—▲—) 1,9, (—▼—) 1,7 e (—◀—) 1,5.



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 6.4 – Configurações moleculares dos sistemas contendo 15% de asfalto, após 100 ns de simulação, com fase óleo composta por: (a) n-heptano, (b) tolueno, (c) heptol com razão H/C 1,9, (d) heptol com razão H/C 1,7 e (e) heptol com razão H/C 1,5.



Fonte: elaborada pelo autor.

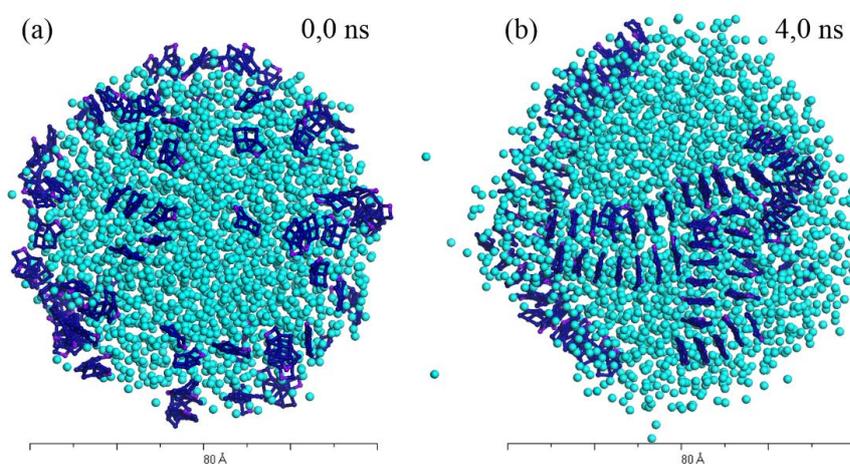
Sabe-se que o mecanismo de estabilização de emulsão ocorre em etapas, com as moléculas de asfalto inicialmente migrando do seio da fase óleo para a interface água/óleo e, em seguida, se organizando na forma de película interfacial. Os eventos avaliados através destas simulações foram limitados pela componente cinética inicial da formação de emulsões, avaliando principalmente a migração das moléculas de asfalto para a interface. Nesta etapa foi observado uma influência significativa da composição da fase óleo e da quantidade de asfalto. Para melhor compreender os fenômenos envolvidos na formação de emulsões água/óleo estabilizadas por asfalto foram realizadas simulações com sistemas mais próximos ao equilíbrio, onde as moléculas de asfalto se encontram inicialmente na superfície das gotas de água.

6.2 Sistemas J-1 a J-5: Comportamento superficial do asfalto na gota de água

Os sistemas J-1 a J-5, contendo uma gota de água cercada por diferentes quantidades e tipos de asfalto foram simulados. O comportamento das moléculas de asfalto na superfície foi avaliado e comparado com resultados obtidos da literatura com sistemas atômicos equivalentes (LIU; ZHAO; REN, 2015). No sistema contendo uma gota de raio 40 \AA ($r_{\text{água}}$), com 100 moléculas de asfalto do tipo carvão e vácuo como meio contínuo (sistema J-1), as moléculas de asfalto se mantiveram na interface ao longo da simulação, boa parte da superfície da água permaneceu sem asfalto e algumas moléculas de água migraram para o vácuo (Figura 6.5). As moléculas de asfalto formaram agrupamentos com orientação preferencial do tipo face-a-face, de forma perpendicular à interface, este agrupamento formou uma rede que envolveu parcialmente a gota de água. O comportamento observado neste sistema foi condizente com o previsto por Liu e seus colaboradores.

Figura 6.5 – Configurações do sistema J-1 (100 molec. asf. “carvão”, $r_{\text{água}} = 40 \text{ \AA}$ – vácuo):

(a) 0,0 ns e (b) 4,0 ns.

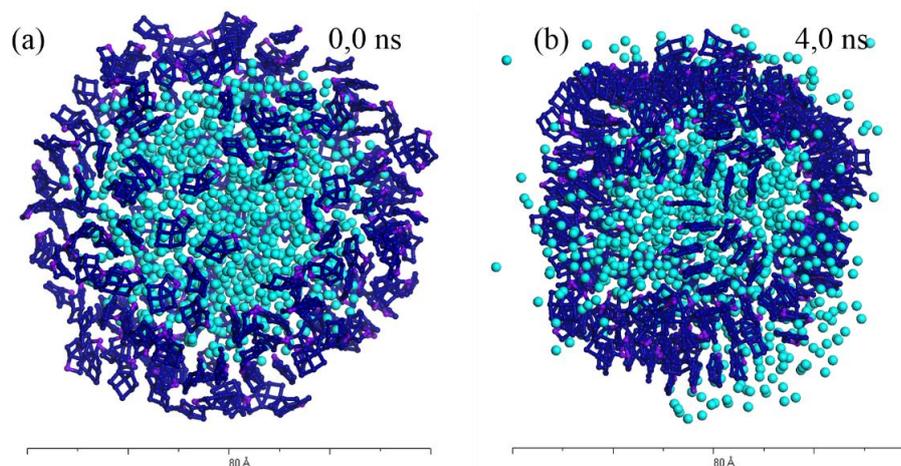


Fonte: elaborada pelo autor.

Com uma gota de água menor, 30 \AA , mantendo o modelo de asfalto do tipo carvão, mas aumentando a quantidade de moléculas para 200, observou-se que as moléculas de asfalto permaneceram agrupadas e com conformações perpendiculares à superfície da água (Figura 6.6). Neste sistema, a quantidade de asfalto foi suficiente para cobrir boa parte da superfície da gota de água. As moléculas de asfalto mantiveram a tendência de permanecer perpendiculares à interface.

Figura 6.6 – Configurações do sistema J-2 (200 molec. asf. “carvão”, $r_{\text{água}} = 30 \text{ \AA}$ – vácuo):

(a) 0,0 ns e (b) 4,0 ns.

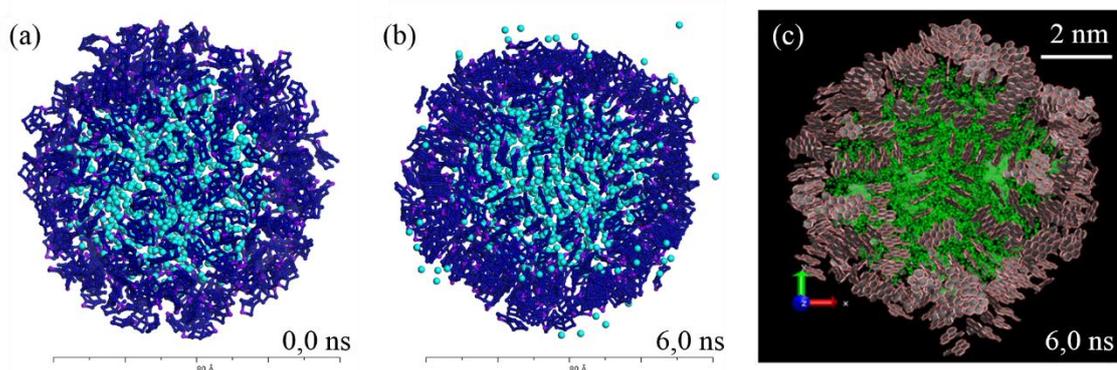


Fonte: elaborada pelo autor.

Aumentando ainda mais a quantidade de asfalto, para 400 moléculas do tipo carvão, e mantendo $r_{\text{água}}$ em 30 \AA , observa-se que praticamente toda a superfície da gota de água foi coberta pelo asfalto com conformações perpendicular à interface (Figura 6.7). O comportamento das moléculas de asfalto observados nestes sistemas se mostrou semelhante ao obtido por Liu, Zhao e Ren (LIU; ZHAO; REN, 2015) através de modelos atomísticos.

Figura 6.7 – Configurações do sistema J-3 (400 molec. asf. “carvão”, $r_{\text{água}} = 30 \text{ \AA}$ – vácuo).

CG (presente trabalho): (a) 0,0 ns e (b) 6,0 ns; e (c) AA: (LIU; ZHAO; REN, 2015) 6,0 ns.



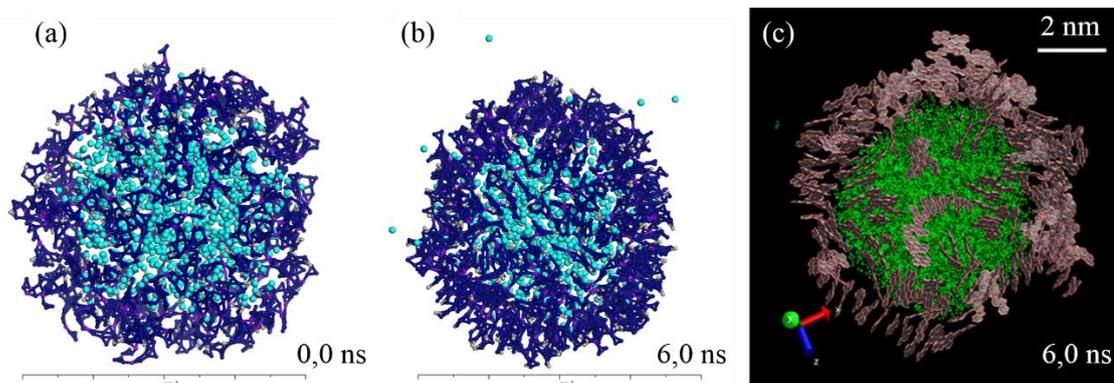
Fonte: (a) e (b) elaboradas pelo autor, (c) extraído de Liu, Zhao e Ren (LIU; ZHAO; REN, 2015).

Para avaliar o efeito do modelo de asfalto, foram utilizadas 200 moléculas de asfalto do tipo petróleo (massa equivalente à massa de 400 moléculas do tipo “carvão”), mantendo $r_{\text{água}}$ igual a 30 \AA e vácuo como meio contínuo. A tendência de agregação das

moléculas de asfalto se manteve, contudo, o agrupamento das moléculas de asfalto causou uma deformação na gota de água em relação aos sistemas anteriores (Figura 6.8).

Figura 6.8 – Configurações do sistema J-4 (200 molec. asf. “petróleo”, $r_{\text{água}} = 30 \text{ \AA}$ – vácuo).

CG (presente trabalho): (a) 0,0 ns e (b) 6,0 ns; (c) AA: (LIU; ZHAO; REN, 2015) 6,0 ns.

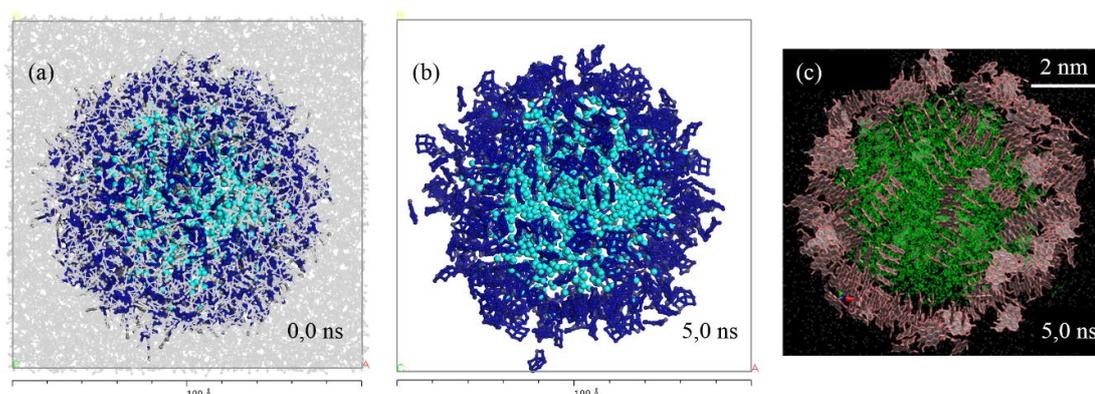


Fonte: (a) e (b) elaboradas pelo autor, (c) extraído de Liu, Zhao e Ren (LIU; ZHAO; REN, 2015).

Mudando o meio contínuo para tolueno, utilizando 400 moléculas de asfalto do tipo carvão e $r_{\text{água}}$ de 30 \AA (sistema J-5), a maior parte das moléculas de asfalto permaneceram na superfície da gota de água mesmo após 10 ns de simulação, contudo a compactação da película foi menor que no vácuo (Figura 6.9). De forma semelhante ao observado por Liu, Zhao e Ren (LIU; ZHAO; REN, 2015) as moléculas de asfalto não permaneceram confinadas na interface, se separando dos agregados e migrando para a fase óleo.

Figura 6.9 – Configurações do sistema J-5 (400 molec. asf. “carvão”, $r_{\text{água}} = 30 \text{ \AA}$ - tolueno):

(a) 0 ns e (b) 10 ns (moléculas de tolueno removidas da visualização); (c) AA: (LIU; ZHAO; REN, 2015) 6,0 ns.



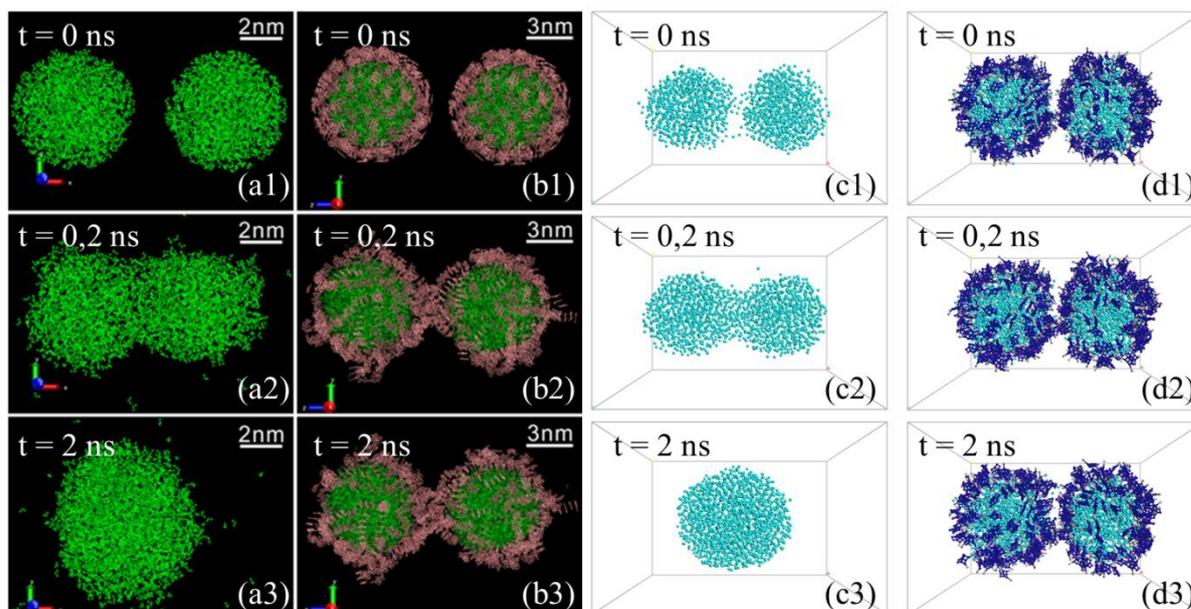
Fonte: (a) e (b) elaboradas pelo autor, (c) extraído de Liu, Zhao e Ren (LIU; ZHAO; REN, 2015).

6.3 Sistemas K-1 a K-9: Estabilização da Emulsão

Os sistemas K-1 a K-9 foram utilizados para simular um evento de encontro de duas gotas de água imersas em fase óleo, com moléculas de asfalto do tipo carvão formando uma película em volta de cada gota. Para avaliar a estabilidade da emulsão foi adotado o critério de coalescência das gotas de água, caso as duas gotas se fundam em uma nova gota considera-se que não houve estabilização de emulsão, caso as moléculas de asfalto sejam capazes de evitar a coalescência das duas gotas de água, diz-se que as condições do sistema são compatíveis com uma emulsão estável.

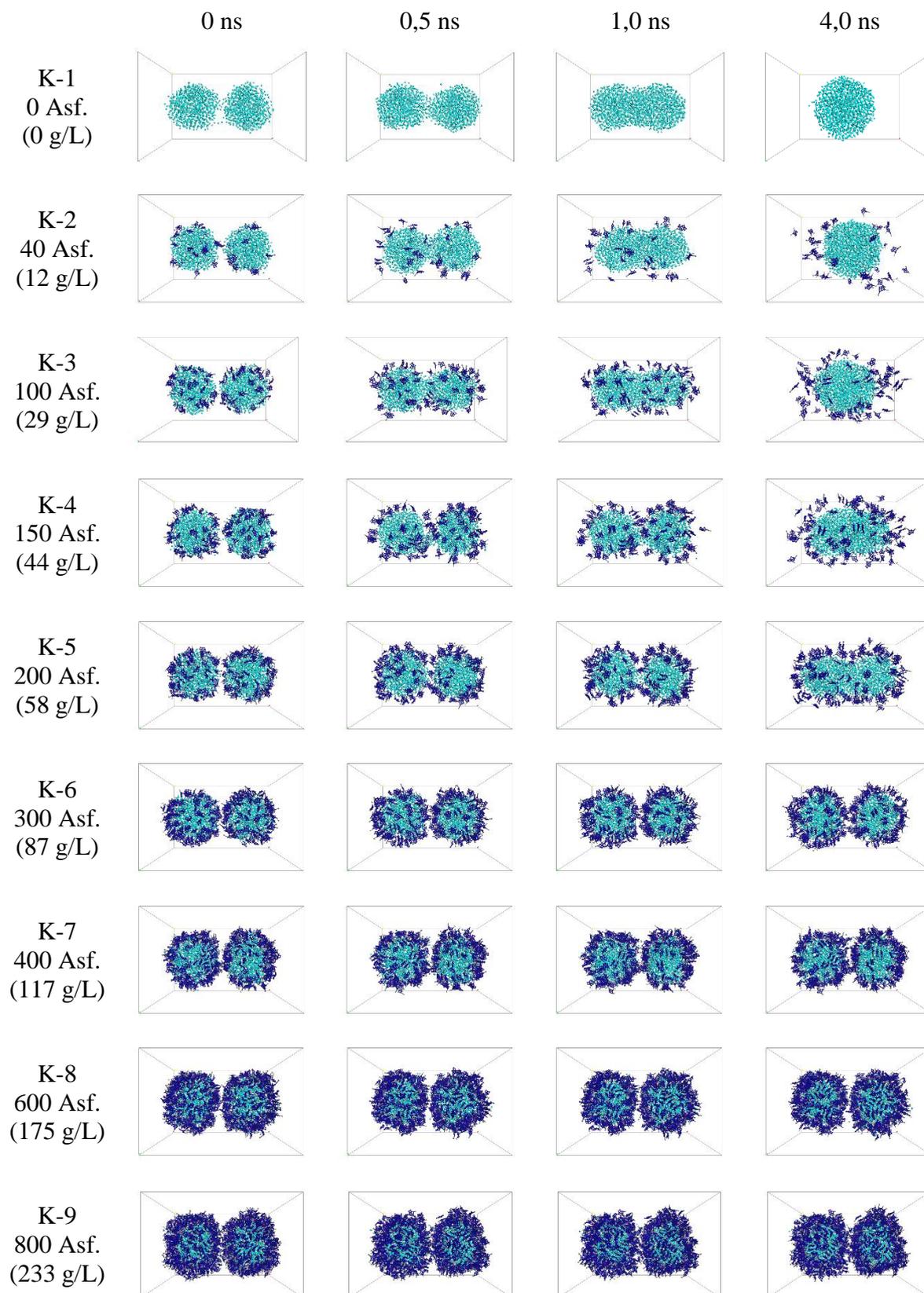
Ao comparar o sistema simulado com modelos CG com um sistema atômístico equivalente simulado por Liu, Zhao e Ren (LIU; ZHAO; REN, 2015) obtido com e sem moléculas de asfalto (Figura 6.10), é possível observar uma boa concordância entre as conformações atômísticas e *coarse-grained*, sistemas K-1 e K-7 contendo 0 e 400 moléculas de asfalto, respectivamente. As trajetórias dos sistemas K-1 a K-9 foram analisadas através das conformações a 0, 0,5, 1 e 4 ns (Figura 6.11).

Figura 6.10 – Comparação entre conformações obtidas com simulações (a, b) atômísticas (LIU; ZHAO; REN, 2015) e (c, d) CG (presente trabalho, 0 e 400 moléculas de asfalto tipo “carvão”), (a, c) para os sistemas de duas gotas sem asfalto e (b, d) com asfalto, a 0, 0,2 e 2 ns de simulação, 300 K (moléculas de tolueno removidas da visualização para análise).



Fonte: (a) e (b): adaptadas de Liu, Zhao e Ren (LIU; ZHAO; REN, 2015); (c) e (d): elaboradas pelo autor.

Figura 6.11 – Evolução das configurações dos sistemas K-1 a K-9 (300 K e 1,0 bar), a 0, 0,5, 1 e 4 ns. Moléculas de asfalto do tipo “carvão” (moléculas de tolueno removidas da visualização para facilitar análise).



Fonte: elaborada pelo autor.

As concentrações de asfalto apresentadas não representam exatamente às concentrações de sistemas reais equivalentes. Por conta da tendência de adsorção das moléculas de asfalto sobre a superfície das gotas de água, a concentração na região interfacial é superior à concentração no sistema como um todo. Como o sistema simulado representa apenas a proximidade das gotas de água, as concentrações calculadas são superestimadas em relação ao sistema real equivalentes.

No sistema K-1, sem asfalto, houve a coalescência da água, o sistema evolui rapidamente para a formação de apenas uma gota de água. Nos sistemas K-2 e K-3, contendo 40 e 100 moléculas de asfalto (12 e 29 g/L), respectivamente, observa-se um comportamento semelhante ao sistema sem asfalto, com a rápida coalescência. As moléculas de asfalto migram parcialmente para a fase óleo e deixam a superfície das gotas de água livres para que haja coalescência, não há a formaram um filme capaz de evitar o efetivo contato entre as gotas de água. Para estes sistemas é possível supor a presença de asfalto pouco interferiu na dinâmica de coalescência da água, o que pode ser explicado pela não formação de uma rede de agregação entre os asfaltos.

No sistema K-4, contendo 150 moléculas de asfalto (44 g/L), a coalescência das gotas de água ocorreu, porém, houve um atraso na união das duas gotas. A conformação do sistema K-4 a 1,0 ns se assemelha a conformação do sistema K-3 a 0,5 ns. Após 4,0 ns de simulação, todas as mesomoléculas de água estão unidas em uma única, porém esta gota ainda não apresenta formato bem definido como nos sistemas com menor número de asfalto. É possível supor que, para este sistema, a presença de moléculas de asfalto interferiu de forma sutil na dinâmica de coalescência da água.

No sistema K-5, contendo 200 moléculas de asfalto (58 g/L), mesmo após 1,0 ns de simulação, o sistema se mantém com duas gotas de água cercadas de asfalto com uma pequena região de contato direto entre as gotas. Quando se observa a conformação do sistema após 4,0 ns as gotas de água efetivamente se fundiram em uma única gota. Tal comportamento leva a suposição de que as moléculas de asfalto continuam a dificultar a coalescência mesmo que haja um contato direto entre as gotas de água.

Nos sistemas K-6 a K-9, com 300, 400, 600 e 800 moléculas de asfalto (87, 117, 175 e 233 g/L), respectivamente, há uma efetiva estabilização da emulsão, causada pela formação de uma película de asfalto no entorno das gotas de água. A simulação com o sistema K-6 foi prorrogada por mais 2,0 ns, e, mesmo após o tempo total de 6,0 ns de simulação, as moléculas de água continuaram estáveis na forma de duas gotas envoltas por películas de asfalto. Além disto, observa-se que as moléculas de asfalto não apresentam mais a

tendência de migrar para a fase óleo, permanecendo agregadas à interface água/óleo. Ou seja, o aumento na concentração de asfalto permite a formação de agrupamentos e estes agrupamentos permanecem aderidos à interface de forma mais efetiva que as moléculas individuais.

6.4 Considerações Finais

Através das simulações com os sistemas I-1 a I-20 foi possível avaliar a dinâmica de coalescência da água em diferentes arranjos variando a composição da fase óleo e a concentração de asfalto. Para os sistemas sem asfalto, contendo apenas água e hidrocarbonetos, observou-se que quando a fase óleo foi composta apenas por tolueno, as moléculas de água sofreram uma dificuldade maior para se agruparem em relação ao sistema com n-heptano puro como fase óleo. Em ambos os casos houve uma completa separação das fases, que ocorreu após 10 ns com n-heptano e 35 ns com tolueno.

O comportamento das moléculas de asfalto se mostrou dependente da composição da fase óleo. Em sistemas cuja fase óleo apresentou caráter mais parafínico (n-heptano puro e heptol com razão H/C 1,9) observou-se que as moléculas de asfalto migraram para a superfície das gotas de água, em sistemas com caráter mais aromáticos (tolueno puro e heptol com razões H/C 1,7 e 1,5) as moléculas de asfalto não migraram completamente para a interface, permanecendo parcialmente no seio da fase óleo. Mesmo com esta variação de comportamento, para todas as composições de fase óleo, apenas com elevada concentração de asfalto, 15% em massa, houve um efetivo impedimento da coalescência das moléculas água.

Com os sistemas J-1 a J-5 foi avaliado o comportamento das moléculas de asfalto, em diferentes quantidades e tipos, em torno de uma gota de água no vácuo e em tolueno. As moléculas de asfalto permanecem adsorvidas na interface água/óleo na forma de agrupamentos, que apresentaram maior compactação em vácuo e maior mobilidade em tolueno. A geometria preferencial das moléculas de asfalto foi a perpendicular em relação à superfície da água. A utilização de uma molécula maior e mais complexa, tipo “petróleo”, causou uma deformação na gota de água. O comportamento das moléculas de asfalto nestes sistemas se mostrou semelhante aos resultados obtidos por Liu, Zhao e Ren (LIU; ZHAO; REN, 2015) através de simulações atomísticas.

Por fim, através dos sistemas K-1 a K-9, foi possível avaliar a quantidade mínima de moléculas de asfalto para evitar que ocorra a coalescência da água. Partindo de sistemas formados por duas gotas de água, com baixa quantidade de asfalto o sistema evoluiu para a formação de uma única gota de água, com sistemas contendo 300 moléculas de asfalto ou mais, distribuídas em torno das duas gotas de água, observou-se uma estabilização do sistema, permanecendo com duas gotas separadas graças ao filme de asfalto formado.

De forma geral, os resultados apresentados neste capítulo contribuíram para a validade do modelo CG de asfalto em simulações voltadas ao estudo de sistemas emulsionados, sendo capaz de representar o comportamento de moléculas de asfalto na superfície de gotas de água durante a formação e estabilização de emulsões.

7 CONCLUSÕES

Foi desenvolvida uma proposta de modelo *Coarse Grained* (CG) para asfalto baseada no campo de força Martini 2.0. Após a reparametrização do campo de força, o comportamento das moléculas CG de asfalto na interface água/óleo se mostrou condizente com resultados da literatura obtidos com modelos atomísticos (AA). No sistema água/tolueno, as moléculas de asfalto tendem a migrar parcialmente da interface para o seio da fase óleo, não formando agregados. No sistema água/n-heptano, em baixas concentrações as moléculas de asfalto tendem a oscilar entre as conformações paralela e perpendicular à interface e, à medida que a quantidade de moléculas de asfalto aumenta, as moléculas de asfalto se organizam em agrupamentos em que a conformação perpendicular à interface é a mais comum.

Foi avaliado o efeito da presença de moléculas de resina e de asfalto com diferentes tipos (arquipélago e ilha) sobre a tensão interfacial. Individualmente, tanto a molécula CG de resina quanto as moléculas CG de asfalto se mostraram condizentes com resultados atomísticos, com a resina reduzindo a tensão, o asfalto do tipo ilha influenciando pouco na tensão e o asfalto do tipo arquipélago causando um aumento na tensão interfacial. Quando utilizado o modelo formado pelas três moléculas em conjunto, modelo 3-tipos, o comportamento dos sistemas AA e CG foram equivalentes para baixas concentrações de asfalto, as tensões interfaciais calculadas com o sistema CG com elevada quantidade de asfalto divergiram das tensões obtidas com modelos AA, o que pôde ser explicado pelo comportamento inesperado das moléculas CG de resina, que não migraram para a proximidade da região de água, permanecendo próximas à fase óleo. O modelo CG de resina deve ser melhorado.

A estabilidade de dímeros de asfalto foi avaliada em tolueno e n-heptano, pela qual se chegou à conclusão de que, nas condições simuladas, as moléculas de tolueno presentes no óleo não são capazes de separar efetivamente moléculas de asfalto que se encontram na forma de um dímero estável de asfalto, porém, impedem a formação de um dímero a partir de moléculas previamente separadas.

O grau de agregação do asfalto foi avaliado em diferentes solventes modelos compostos por n-heptano e tolueno e proporções variadas. Foi possível observar diferentes comportamentos de agregação. No primeiro regime as moléculas de asfalto permaneceram desagregadas, o que ocorreu em solventes ricos em tolueno. No segundo regime de agregação, presente em sistemas com baixa concentração de n-heptano, as moléculas de asfalto chegaram a formar nanoagregados, porém, a presença de moléculas de tolueno compoendo a

fase óleo não permitiram o agrupamento destes nanoagregados em *clusters*. O terceiro regime de agregação se caracterizou pela formação de *clusters* de nanoagregados e ocorreu em sistemas com concentração intermediária de tolueno e n-heptano. No quarto e último regime de agregação, que ocorreu em sistemas com elevada concentração de n-heptano, as moléculas de asfalto passaram pelos estágios previstos pelo modelo de precipitação de Yen-Mullins, com a formação de pequenos agrupamentos que se organizaram em nanoagregados, que se uniram para formar *clusters* de nanoagregados, por fim, estes *clusters* se uniram em uma rede composta por praticamente todas as moléculas de asfalto.

O *onset* de precipitação de asfalto em termos de concentração de n-heptano foi calculado tomando como base a variação do grau de agregação das moléculas de asfalto em relação à fração mássica de tolueno na mistura. O valor de *onset* obtido se mostrou dentro da faixa de valores obtidos na literatura. O perfil do grau de agregação mostrou-se qualitativamente semelhante à curva experimental de solubilidade de asfalto, porém com uma defasagem causada por diferenças entre as condições simuladas e experimentais e por efeitos de estabilidade e envelhecimento da solução.

Em sistemas representando a formação de emulsões, observou-se um comportamento das moléculas de asfalto semelhantes às dos sistemas interfaciais. Em solventes ricos em n-heptano as moléculas de asfalto se organizaram em torno das gotas de água, a partir de uma concentração elevada de asfalto houve um efetivo impedimento da coalescência das gotas de água, nestes sistemas é possível afirmar que houve a formação de uma emulsão. Em solventes ricos em tolueno, as moléculas de asfalto permaneceram dissolvidas na fase óleo não impedindo a formação de emulsão.

Para sistemas em que a emulsão se encontra já formada, observou-se o papel das moléculas de asfalto na estabilização. Inicialmente comparou-se as conformações das moléculas de asfalto em torno de uma gota de asfalto obtidas por sistemas CG e AA, apresentando boa correlação. A conformação mais estável para as moléculas de asfalto foi a formação de agregados que cobriram parcialmente as gotas de água. Em outros sistemas, diferentes quantidades de asfalto foram inicialmente posicionadas em torno de duas gotas de água com raios de 15 Å, próximas uma da outra. Para os sistemas com baixa concentração de asfalto o sistema evoluiu para a coalescência das gotas de água. A partir de 300 moléculas de asfalto (150 em torno de cada gota) foi possível observar uma estabilização do sistema com a manutenção de duas gotas de água separadas e com as superfícies cobertas com moléculas de asfalto, ou seja, as emulsões se mostraram estáveis.

O modelo molecular CG proposto para representar moléculas asfaltenos se mostrou eficiente tanto em sistemas utilizados para estudar a precipitação de asfalto em diferentes composições de fase óleo, quanto para avaliar sistemas emulsionados. A partir de simulações com modelos baseados nesta representação será possível avaliar medidas para evitar a deposição de asfalto e a formação e estabilização de emulsões água/óleo, como a adição de inibidores. Estas simulações poderão ser realizadas em escalas de tempo e de espaço superiores às simulações atomísticas.

7.1 Recomendações e delimitações para a utilização do modelo CG de asfalto

Para a geração de modelos CG de outras moléculas representativas de asfaltos, deve-se utilizar o grau de simplificação de uma *bead* para cada duas moléculas de carbono presentes nos anéis aromáticos condensados. Em modelos de asfalto contendo heteroátomos diferentes dos apresentados é indicada a consulta às tipificações propostas por Marrink *et al.* (2007). Geometrias complexas podem exigir outros valores de potencial de comprimento, ângulo de ligação e ângulo de torção, que devem ser definidos de forma a manter a geometria do modelo CG o mais próximo possível das conformações originais das moléculas, tomando como base modelos atomísticos.

A temperatura e a pressão utilizadas na presente pesquisa visam a representação de fenômenos observados em condições ambientes, caso seja necessário avaliar condições severas será necessário um estudo prévio de validação do modelo.

O tempo computacional de simulação com sistemas CG varia com o grau de complexidade do sistema, de modo que geometrias mais complexas, simulações com tempos elevados e com grandes dimensões podem levar alguns dias para ser simulados em computadores pessoais, nestes casos é indicada a utilização de clusters de computadores.

Para simular sistemas de solventes modelos com diferentes concentrações de asfalto é necessário garantir uma quantidade representativa de moléculas de asfalto, que pode variar de acordo com o sistema, no presente trabalho optou-se por utilizar cem moléculas de asfalto por sistema.

7.2 Perspectivas Futuras

A seguir as perspectivas futuras para a presente pesquisa:

- Melhorar o modelo CG de resina para representar o comportamento deste tipo de molécula associado às moléculas de asfalteno;
- Realizar simulações com modelos CG de asfalteno com cargas distribuídas;
- Avaliar e possíveis inibidores de incrustação e encontrar a estrutura molecular otimizada para a inibição;
- Analisar a ação de agentes e condições que promovam a quebra da emulsão;
- Avaliar o efeito da emulsão sobre a viscosidade do sistema;
- Simular sistemas interfaciais, de solventes modelos e emulsionados em condições de pressão e temperatura severas;
- Utilizar modelos de solventes mais complexos, compostos por múltiplos tipos de moléculas representado componentes saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.
- Validar a metodologia de determinação do *onset* de precipitação de asfalteno através do grau de agregação com simulações em condições de concentração e composição molecular do asfalteno semelhantes às condições experimentais.

REFERÊNCIAS

- AKBARZADEH, K. *et al.* A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. **Fluid Phase Equilibria**, v. 232, n. 1, p. 159–170, 2005.
- AKBARZADEH, K. *et al.* Asphaltenes — Problematic but Rich in Potential. **Oilfield Review**, v. 19, n. 2, p. 22–43, 2007.
- ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Molecular dynamics by electronic computers. In: (I. Prigogine, Ed.) PROC. OF THE INT. SYMP. ON STATISTICAL MECHANICAL THEORY OF TRANSPORT PROCESSES (BRUSSELS, 1956) 1958, Bruxelles. **Anais...** Bruxelles: Interscience, Wiley, New York, 1958.
- ALI, L. H.; AL-GHANNAM, K. A.; AL-RAWI, J. M. Chemical structure of asphaltenes in heavy crude oils investigated by n.m.r. **Fuel**, v. 69, 1990.
- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. 2. ed. Oxford, UK: Oxford University Press, 2017.
- BAADEN, M.; MARRINK, S. J. Coarse-grain modelling of protein-protein interactions. **Current Opinion in Structural Biology**, v. 23, n. 6, p. 878–886, 2013.
- BALESTRIN, L. B. S.; CARDOSO, Mateus Borba; LOH, Watson. Using Atomic Force Microscopy To Detect Asphaltene Colloidal Particles in Crude Oils. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 4, p. 3738–3746, 2017.
- BERENDSEN, H. J. C. *et al.* Molecular dynamics with coupling to an external bath. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.
- BERKOWITZ, N. **Fossil Hydrocarbons: Chemistry and Technology**. San Diego, CA: Elsevier Science & Technology Books, 1997.
- BIXON, M.; LIFSON, S. Potential functions and conformations in cycloalkanes. **Tetrahedron**, v. 23, n. 2, p. 769–784, 1967.

BOEK, E. S.; YAKOVLEV, D. S.; HEADEN, T. F. Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 4, p. 1209–1219, 2009.

BOUSSINGAULT, J. B. Mémoire sur la Composition des Bitumes. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 64, p. 141–151, 1837.

CARAUTA, A. N. M. *et al.* Modeling solvent effects on asphaltene dimers. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 4, p. 1245–1251, 2005.

COUTINHO, K. Metodo Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos. In: LIVRO DE RESUMOS DA VII ESCOLA BRASILEIRA DE ESTRUTURA ELETRÔNICA 2000, Goiânia, GO. **Anais...** Goiânia, GO

CREEK, J. L. Freedom of Action in the State of Asphaltenes: Escape from Conventional Wisdom. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 4, p. 1212–1224, 2005.

DALMAZZONE, C.; NOÏK, C.; ARGILLIER, J. F. Impact of Chemical Enhanced Oil Recovery on the Separation of Diluted Heavy Oil Emulsions. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 6, p. 3462–3469, 2012.

DEMOND, A. H.; LINDNER, A. S. Estimation of interfacial tension between organic liquid mixtures and water. **Environmental science & technology**, v. 27, n. 20, p. 2318–2331, 1993.

DEVANE, R. *et al.* Coarse-grained potential models for phenyl-based molecules: I. Parametrization using experimental data. **The journal of physical chemistry. B**, v. 114, n. 19, p. 6386–93, 2010.

DICKIE, J. P.; YEN, T. F. Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods. **Analytical Chemistry**, v. 39, n. 14, p. 1847–1852, 1967.

FEITOSA, F. X. **Síntese de derivados do cardanol para desemulsificação de petróleo e inibição da precipitação asfáltica**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos) – Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**. London: Academic Press, 2002.

GAO, F. *et al.* Molecular Dynamics Simulation : The Behavior of Asphaltene in Crude Oil and at the Oil/Water Interface. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 12, p. 7368–7376, 2014.

GARRETO, M. S. E.; MANSUR, C. R. E.; LUCAS, E. F. A model system to assess the phase behavior of asphaltenes in crude oil. **Fuel**, v. 113, p. 318–322, 2013.

GHOSH, A. K. *et al.* Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies. **Fuel**, v. 185, p. 541–554, 2016.

GIBSON, J. B. *et al.* Dynamics of Radiation Damage. **Physical Review**, v. 120, n. 4, p. 1229–1253, 1960.

GONCALVES, S. *et al.* Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions. **Fuel**, v. 83, n. 13, p. 1823–1828, 2004.

GONZÁLEZ, G.; SOUSA, M. A.; LUCAS, E. F. Asphaltenes precipitation from crude oil and hydrocarbon media. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 6, p. 2544–2551, 2006.

GROOT, R. D.; RABONE, K. L. Mesoscopic Simulation of Cell Membrane Damage, Morphology Change and Rupture by Nonionic Surfactants. **Biophysical Journal**, v. 81, n. 2, p. 725–736, 2001.

GUBBINS, K. E.; MOORE, J. D. Molecular modeling of mater: Impact and prospects in Engineering. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 7, p. 3026–3046, 2010.

HARTMANN, D. *et al.* Alkanes Induced Asphaltene Precipitation Studies at High Pressure and Temperature in the Presence of Argon. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 5, p. 3693–3706, 2016.

HASSAN-ZADEH, E. *et al.* Complex Roles of Hybrid Lipids in the Composition, Order, and Size of Lipid Membrane Domains. **Biophysical Journal**, v. 30, p. 1361–1369, 2014.

HEADEN, T. F. *et al.* Simulation of Asphaltene Aggregation through Molecular Dynamics: Insights and Limitations. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 2, p. 1108–1125, 2017.

ISLAM, R.; HAO, Y.; CHEN, C. Thermodynamic modeling of asphaltene precipitation in pure and mixed solvents with NRTL-SAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 473, p. 255–261, 2018.

JAVANBAKHT, G. *et al.* Molecular polydispersity improves prediction of asphaltene aggregation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 382–394, 2018.

JERIBI, M. *et al.* Adsorption kinetics of asphaltenes at liquid interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 256, n. 2, p. 268–272, 2002.

JESTIN, J. *et al.* A small angle neutron scattering study of the adsorbed asphaltene layer in water-in-hydrocarbon emulsions: Structural description related to stability. **Langmuir**, v. 23, n. 21, p. 10471–10478, 2007.

KIM, S. T.; BOUDH-HIR, M. E.; MANSOORI, G. A. The Role of Asphaltene in Wettability Reversal. In: 65TH ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION OF THE SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS 1990, New Orleans, LA. **Anais...** New Orleans, LA: Society Of Petroleum Engineers Inc., 1990.

KIM, S. H. *et al.* Beneficial roles of H-donors as diluent and H-shuttle for asphaltenes in catalytic upgrading of vacuum residue. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 1–10, 2017.

KOKAL, S. L.; SAYEGH, Selim G. Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum. In: SPE MIDDLE EAST OIL SHOW 1995, Bahrain. **Anais...** Bahrain: Society of Petroleum Engineers, 1995.

KUNIEDA, M. *et al.* Self-Accumulation of Aromatics at the Oil - Water Interface through Weak Hydrogen Bonding. n. 17, p. 18281–18286, 2010.

KUZNICKI, T.; MASLIYAH, J. H.; BHATTACHARJEE, S. Molecular Dynamics Study of Model Molecules Resembling Asphaltene-Like Structures in Aqueous Organic Solvent Systems. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2379–2389, 2008.

LAKE, L. W.; FANCHI, J. R. **Petroleum engineering handbook**. Richardson, TX: Society Of Petroleum Engineers, 2006. v. II.

LANGEVIN, D.; ARGILLIER, J. F. Interfacial behavior of asphaltenes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 233, p. 83–93, 2016.

LEE, H.; LEE, Y. K. Effects of asphaltene structure and tetralin/heptane solvent ratio on the size and shape of asphaltene aggregates. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, p. 13931–13940, 2017.

LEVITT, M.; LIFSON, S. Refinement of protein conformations using a macromolecular energy minimization procedure. **Journal of Molecular Biology**, v. 46, n. 2, p. 269–279, 1969.

LI, D. D.; GREENFIELD, M. L. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations. **Fuel**, v. 115, p. 347–356, 2014.

LIU, J.; ZHAO, Y.; REN, S. Molecular Dynamics Simulation of Self-Aggregation of Asphaltenes at an Oil/Water Interface: Formation and Destruction of the Asphaltene Protective Film. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 2, p. 1233–1242, 2015.

LIU, Y. C. *et al.* Fractal structure of asphaltenes in toluene. **Fuel**, v. 74, n. 9, p. 1352–1356, 1995.

MAGINN, E. J. **Molecular Theory and Modeling Chemical Engineering: 698D**. Notre Dame, IN: University of Notre Dame, 1997.

MAJUMDAR, R. D. *et al.* Validation of the Yen–Mullins Model of Athabasca Oil-Sands Asphaltenes using Solution-State ¹H NMR Relaxation and 2D HSQC Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 6528–6537, 2013.

MAJUMDAR, R. D. *et al.* Insights into asphaltene aggregate structure using ultrafast MAS solid-state ¹H NMR spectroscopy. **Fuel**, v. 193, p. 359–368, 2017.

MARRINK, S. J. *et al.* The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 27, p. 7812–7824, 2007.

MARRINK, S. J.; DE VRIES, A. H.; MARK, A. E. Coarse Grained Model for Semiquantitative Lipid Simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 2, p. 750–760, 2004.

MARRINK, S. J.; TIELEMAN, D. Peter. Perspective on the Martini model. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 16, p. 6801, 2013.

MIKAMI, Y. *et al.* Molecular dynamics simulations of asphaltenes at the oil-water interface: From nanoaggregation to thin-film formation. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 4, p. 1838–1845, 2013.

MISHRA, V. K. *et al.* Downhole Fluid Analysis and Asphaltene Nanoscience Coupled with VIT for Risk Reduction in Black Oil Production. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION 2012, San Antonio, TX. **Anais...** San Antonio, TX: Society Of Petroleum Engineers, 2012.

MOHAMED, R. S.; RAMOS, A. C. S.; LOH, W. Aggregation behavior of two asphaltenic fractions in aromatic solvents. **Energy & Fuels**, v. 13, n. 2, p. 323–327, 1999.

MULLINS, O. C. *et al.* **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**. New York: Springer, 2007.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2179–2207, 2010.

MULLINS, O. C. The asphaltenes. **Annual review of analytical chemistry**, Palo Alto, CA, v. 4, p. 393–418, 2011.

NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984. a.

NOSÉ, S. Constant Temperature Molecular Dynamics Methods Limitations in simulations in the microcanonical ensemble. **Prog. Theor. Phys. Suppl.**, n. 103, p. 46, 1991.

NOSÉ, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. **Molecular Physics**, v. 52, n. 2, p. 255–268, 1984. b.

PACHECO-SÁNCHEZ, J. H.; ÁLVAREZ-RAMÍREZ, F.; MARTÍNEZ-MAGADÁN, J. M. Morphology of aggregated asphaltene structural models. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 6, p. 1676–1686, 2004.

POWERS, D. P. **Characterization and Asphaltene Precipitation Modeling of Native and Reacted Crude Oils**. 2014. Tese (Doctor of Philosophy, Chemical and Petroleum Engineering) – University of Calgary, Calgary, Alberta, Canadá, 2014.

RAHMAN, A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. **Physical Review**, v. 136, n. 2A, p. A405–A411, 1964.

RANE, J. P. *et al.* Interfacial rheology of asphaltenes at oil-water interfaces and interpretation of the equation of state. **Langmuir**, v. 29, n. 15, p. 4750–4759, 2013.

RAPAPORT, D. C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**. 2. ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2004.

ROGEL, E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 104, n. 1, p. 85–93, 1995.

ROGEL, E. Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates. **Energy & Fuels**, v. 14, n. 3, p. 566–574, 2000.

ROGEL, E. Effect of Inhibitors on Asphaltene Aggregation: A Theoretical Framework. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 2, p. 472–481, 2011.

RUIZ-MORALES, Y.; MULLINS, O. C. Coarse-grained molecular simulations to investigate asphaltenes at the oil-water interface. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 3, p. 1597–1609, 2015.

SAUNDERS, M. G.; VOTH, G. A. Coarse-Graining Methods for Computational Biology. **Annual Review of Biophysics**, v. 42, n. 1, p. 73–93, 2013.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions Fundamentals and applications in the petroleum Industry**. Washington, DC: American Chemical Society, 1992.

SCHULER, B. *et al.* Heavy Oil Based Mixtures of Different Origins and Treatments Studied by Atomic Force Microscopy. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 7, p. 6856–6861, 2017.

SEDGHI, M. *et al.* Effect of Asphaltene Structure on Association and Aggregation Using Molecular Dynamics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, p. 5765–5776, 2013.

SENGERS, J. V. *et al.* **Equations of State for Fluids and Fluid Mixures**. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Scientific Publishing Co., 2000.

SHELLEY, J. C. *et al.* Article A Coarse Grain Model for Phospholipid Simulations A Coarse Grain Model for Phospholipid Simulations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. April, p. 4464–4470, 2001.

SHINODA, W. **Wataru Shinoda's Homepage**. 2018. Disponível em: <<http://simulo.apchem.nagoya-u.ac.jp/member/wshinoda/>>. Acesso em: 06 nov. 2018

SHINODA, W.; DEVANE, R.; KLEIN, M. L. Multi-property fitting and parameterization of a coarse grained model for aqueous surfactants. **Molecular Simulation**, v. 33, n. 1–2, p. 27–36, 2007.

SIEBEN, V. J. *et al.* Asphaltenes yield curve measurements on a microfluidic platform. **Lab on a Chip**, v. 15, n. 20, p. 4062–4074, 2015.

STEWART, M.; ARNOLD, Ken. **Emulsions and Oil Treating Equipment Selection, Sizing and Troubleshooting**. Oxford, UK: Gulf Professional Publishing, 2009.

STRAUSZ, P.; MOJELSKY, W.; LOWN, M. The molecular structure of asphaltene: an unfolding story. **Fuel**, v. 71, p. 1355–1363, 1992.

TAVAKKOLI, M. *et al.* Indirect method: A novel technique for experimental determination of asphaltene precipitation. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 5, p. 2890–2900, 2015.

THARANIVASAN, A. K. *et al.* Measurement and modeling of asphaltene precipitation from crude oil blends. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 8, p. 3971–3980, 2009.

THARANIVASAN, A. K. **Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends, Conventional Oils, and Oils with Emulsified Water**. 2012. Tese (Doctor of Philosophy, Chemical and Petroleum Engineering) – University of Calgary, Calgary, Alberta, Canadá, 2012.

TREPTOW, W.; MARRINK, S.; TAREK, M. Gating Motions in Voltage-Gated Potassium Channels Revealed by Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p. 3277–3282, 2008.

WANG, J.; FERGUSON, A. L. Mesoscale Simulation of Asphaltene Aggregation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 120, n. 32, p. 8016–8035, 2016.

WANG, J.; GAYATRI, M. A.; FERGUSON, A. L. Mesoscale Simulation and Machine Learning of Asphaltene Aggregation Phase Behavior and Molecular Assembly Landscapes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 18, p. 4923–4944, 2017.

ZHANG, S. F. *et al.* Aggregate Structure in Heavy Crude Oil: Using a Dissipative Particle Dynamics Based Mesoscale Platform. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 8, p. 4312–4326, 2010.

ZUO, J. Y. *et al.* Asphaltene gradients and tar mat formation in reservoirs under active gas charging. **Fluid Phase Equilibria**, v. 315, p. 91–98, 2012.