

Modelagem Molecular

Simulação de Interações entre Modelos de Asfaltenos

Daniel Moura da Silva

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

Jacques F. Rodrigues

Co-Orientador

Peter R. Seidl

Orientador, PhD

RESUMO

Os asfaltenos são moléculas com estruturas complexas que fazem parte da fração pesada do petróleo. Suas propriedades ainda não são totalmente conhecidas e a modelagem molecular é uma ferramenta que será utilizada para poder gerar essas estruturas e estudá-las. O que interessa é saber como essas estruturas formam agregados, logo saber como são as

interações que existem entre moléculas. A modelagem pode ser utilizada para propor diferentes estruturas e utilizar métodos de otimização de geometria para encontrar a estrutura mais estável, e a partir disso estudar interações entre anéis aromáticos e ver como variam as diferentes energias para cada estrutura proposta

1. INTRODUÇÃO

A Modelagem Molecular é uma ferramenta utilizada para propor estruturas químicas, como o nome diz, modelar moléculas. Dentro da modelagem, existem vários campos de trabalho, e um deles é utilizar métodos para cálculos de otimização de geometria.

Inicialmente utiliza-se um programa computacional para gerar estruturas químicas. Após esse processo, existem dentro desse programa diversos métodos de cálculo que permitem calcular a otimização de geometria.

O programa utilizado é o Hyperchem, que é um software de modelagem e simulação molecular que permite realizar complexos cálculos químicos. Dentro do Hyperchem, foram utilizados para a otimização de geometria dois tipos de cálculo: o sem-empírico e o de mecânica molecular.

1 - O semi-empírico é um tipo de mecânica molecular para cálculos químicos que utiliza parâmetros derivados de experimentos para simplificar o processo de cálculo. Dentro do semi-empírico existem diversos métodos, e o utilizado nesse projeto foi o AM1. Esse método semi-empírico é usado para moléculas contendo elementos das fileiras 1 e 2 da tabela periódica, mas não para metais de transição. É o método semi-empírico mais utilizado do Hyperchem. Calcula propriedades eletrônicas, otimização de geometria e energia total.

2 - A mecânica molecular possui uma variedade de métodos para calcular a energia potencial do sistema molecular como função das coordenadas dos núcleos dos átomos. Esses métodos tratam os núcleos como partículas Newtonianas sob a influência da função energia potencial ou do campo de força. O método de mecânica molecular utilizado foi o MM⁺. Esse método é o mais geral de cálculos de mecânica molecular desenvolvido principalmente para moléculas orgânicas.

Esses métodos vão ser utilizados para a otimização da geometria das estruturas e os resultados serão os valores das energias totais. Esses resultados serão analisados a fim de propor qual a estrutura é a mais estável, que característica ajuda a estabilizar a estrutura, como se comportariam as estruturas para formarem agregados (quando dois ou mais moléculas se ligam por interações intermoleculares).

Agora que os métodos de cálculo são conhecidos deve-se conhecer os **asfaltenos**, que são as moléculas químicas que serão estudadas. Os asfaltenos são moléculas complexas que fazem parte da fração pesada do petróleo. São compostos por vários anéis aromáticos, cadeias laterais alifáticas, núcleos naftênicos, alguns metais e ametais. São encontrados juntamente com resinas, que são estruturas mais simples, mas semelhantes aos asfaltenos. Juntamente com as resinas podem formar agregados e causar diversos problemas aos métodos de extração de petróleo.

2. OBJETIVO

O objetivo do projeto é partir de estruturas propostas inicialmente por métodos analíticos e propor variações das mesmas para simular asfaltenos. Ou seja, utilizar características conhecidas dos asfaltenos, como presença de heteroátomos, cadeias laterais e anéis naftênicos e adaptá-las

as estruturas propostas pelos métodos analíticos, a fim de analisar a energia de estabilização das estruturas.

3. MÉTODOS

Para as estruturas propostas será realizada a otimização de geometria e o valor da energia será anotado, bem como os dados da molécula serão arquivados e o desenho da estrutura salvo. Para cada método, AM1 ou MM⁺, existem valores de energia diferentes. Esses valores não podem ser comparados entre si porque, como foram explicados na introdução, eles envolvem processos diferentes. Mas o que se pode comparar é o comportamento dentro de cada método e verificar qual método apresenta um resultado que melhor se aproxima da realidade, de acordo com a literatura ou artigos.

Partindo de um modelo mais simples pretende-se propor variações e realizar os cálculos. Inicialmente os cálculos serão feitos pelo método MM⁺, os resultados apresentados na forma de tabela e algumas estruturas serão anexados para que se entenda o objetivo do projeto. Haverá a discussão dos resultados e conclusão. Depois o mesmo procedimento será efetuado, só que com o método semi-empírico AM1. O que poderá ser observado é o comportamento dos valores de energia para as moléculas otimizadas pelo MM⁺ e para as moléculas otimizadas para o AM1. De posse desses resultados, sabe-se qual método apresenta melhores resultados e que tipo de variação ou interação ajuda a estabilizar melhor determinada estrutura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho consiste em partir do modelo definido por métodos analíticos com um núcleo de 6 anéis aromáticos e 3 anéis naftênicos ligados a esse núcleo, propor diferentes estruturas e calcular a energia total pela otimização de geometria.

Por RMN, sabe-se que existem 11 carbonos de cadeias alifáticas. Logo o número de cadeias e o tamanho das mesmas devem obedecer a essa quantidade de átomos de carbonos alifáticos.

1 - Inicialmente dois modelos foram gerados para mostrar qual a melhor disposição dos anéis aromáticos.

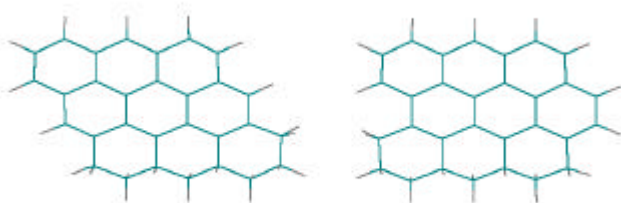


Figura 1 – Modelo 1(esq.) e Modelo 2(dir.)

Modelo 1 - Energia = -6207,6396 kcal/mol

Modelo 2 - Energia = -6206,2773 kcal/mol

Como a energia do modelo 1 é menor, logo essa estrutura é mais estável, esse modelo será usado como base para as próximas estruturas.

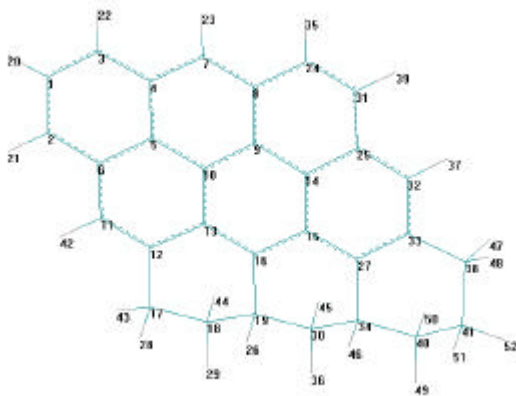


Figura 2 – Estrutura padrão

2 - Adicionando cadeias laterais, respeitando o número de átomos de carbono, foram criadas 6 estruturas.

- Estrutura 1 - Uma cadeia com 6 carbonos substituindo o átomo de hidrogênio 43 e uma cadeia de 5 carbonos substituindo o hidrogênio aromático 39.
- Estrutura 2 - Uma cadeia com 6 carbonos substituindo o átomo de hidrogênio 52 e uma cadeia com 5 carbonos substituindo o hidrogênio aromático 20.
- Estrutura 3 - Uma cadeia com 6 carbonos substituindo o hidrogênio 43 e uma cadeia com 5 carbonos substituindo o hidrogênio 52.
- Estrutura 4 - Uma cadeia de 4 carbonos substituindo o hidrogênio 43, uma cadeia de 4 carbonos substituindo o hidrogênio 52 e uma cadeia de 3 carbonos substituindo o hidrogênio 39.
- Estrutura 5 - Três cadeias de 3 carbonos substituindo os hidrogênios 43, 52 e 39 e uma cadeia de 2 carbonos substituindo o hidrogênio 20.
- Estrutura 6 - Quatro cadeias de 2 carbonos substituindo os hidrogênios 43,52,39 e 20 e três metilas substituindo os hidrogênios 37, 42 e 47.

Para cada estrutura foram gerados 3 valores de energia: um para a estrutura sozinha (monômero), um para a estrutura associada em série e outro para a estrutura associada em paralelo.

- Método semi-empírico AM1

Tabela 1 - valores de energia para o método AM1

Energia (kcal/mol)			
Estrutura	Monômero	Em Série	Em Paralelo
1	-9299,2150	-18600,0046	-18605,5705
2	-9298,9060	-18597,8470	-18598,6230
3	-9294,3134	-18588,5957	-18597,8171
4	-9291,3256	-18582,5957	-18584,7340
5	-9291,7032	-18583,3799	-18584,1104
6	-9269,3973	-18538,7911	-18538,1325

O menor valor de energia foi para a estrutura 1, onde existem duas cadeias de tamanhos semelhantes e dispostas em lados opostos. A medida que aumenta-se o número de ramificações, a energia começa a aumentar,

mostrando que muitas ramificações em anéis aromáticos não ajuda a estabilizar a estrutura.

Outro fato marcante é que praticamente todas as estruturas em série apresentaram valores de energia 2 vezes menor. Nesse tipo de interação as moléculas agem como se estivessem sozinhas, não tendo interação significativa que cause uma diminuição marcante no valor da energia. Para a associação em paralelo o resultado é um pouco diferente. Em quase todos os casos o valor diminuiu um pouco mais em relação a associação em série, mas a diminuição esperada era maior, já que associados em paralelo acontece a interação das nuvens π dos anéis aromáticos.

- Método de mecânica molecular MM+

Tabela 2 - valores de energia para o método MM+

Energia (kcal/mol)			
Estrutura	Monômero	Em Série	Em Paralelo
Estrutura 1	-7,8769	-17,7223	-40,8556
Estrutura 2	-4,4617	-10,2563	-33,4377
Estrutura 3	-4,7806	-13,0529	-35,8891
Estrutura 4	-2,9912	-7,6121	-32,3214
Estrutura 5	-3,4877	-8,8684	-36,5141
Estrutura 6	21,1139	34,6471	14,2775

Não se pode comparar o valor da energia de um método com o outro, mas pode-se comparar o comportamento dos valores de energia.

Apresentando comportamento semelhante ao método AM1, a estrutura 1 também apresentou menor energia, e descendo na tabela de monômeros, a energia aumenta quando aumentamos as ramificações. Com exceção da estrutura 2 que apresenta valor de energia maior que a estrutura 3. Por esse método vemos que a variação de energia de uma molécula para outra é maior, tanto que para a estrutura 6, que é a mais ramificada, o valor de energia chegou a ser positivo.

A grande diferença dos métodos está na formação de agregados. Todos os valores de energia para associação em série, com exceção da estrutura 6, apresentaram energia mais de 2 vezes menor. E para a associação em paralelo, os valores diminuíram bastante. As moléculas chegam a ficarem tortas, com os núcleos de anéis aromáticos em direção ao

outro. Até para a estrutura 6 o valor da energia em paralelo é alto, mas diminuiu em relação ao monômero.

Nesse método as interações entre os núcleos de anéis aromáticos são bem acentuadas.

3 –Substituição de átomos da estrutura 1 por heteroátomos.

Como a estrutura 1 apresentou menores valores de energia, ela será utilizada como modelo para as variações com heteroátomos. Foram gerados 10 estruturas com os átomos Nitrogênio, Oxigênio e Enxofre.

- Estrutura 7 - Substituição do carbono aromático 2 por um átomo de Nitrogênio.
- Estrutura 8 - Substituição do hidrogênio aromático 20 por uma hidroxila.
- Estrutura 9 - Substituição do carbono 2 por um átomo de nitrogênio e do hidrogênio 20 por uma hidroxila (agrupamento das duas primeiras variações).
- Estrutura 10 - Substituição do carbono naftênico 41 por um átomo de oxigênio.
- Estrutura 11 - Substituição do hidrogênio naftênico 28 por uma hidroxila.
- Estrutura 12 - Substituição do carbono 34 por um átomo de nitrogênio.
- Estrutura 13 - Substituição do carbono 38 por um átomo de enxofre.
- Estrutura 14 - Substituição do carbono 38 por um átomo de enxofre e substituição do hidrogênio 20 por uma hidroxila (substituição da estrutura 13 na estrutura 8).
- Estrutura 15 - Substituição do carbono 38 por um átomo de enxofre, do carbono 2 por um átomo de nitrogênio e do hidrogênio 20 por uma hidroxila.
- Estrutura 16 - Substituição do carbono aromático 2 por um átomo de enxofre.

Obs - Para as estruturas em que o nitrogênio, o oxigênio e o enxofre substituem um átomo de carbono, esse átomo não continua mantendo os hidrogênios. Na figura padrão os átomos do modelo aparecem, mas a medida que se substitui um carbono por um oxigênio, vai continuar mantendo a quantidade de hidrogênios para respeitar a valência.

- Método semi-empírico AM1

Tabela 3 - valores de energia para o método AM1 com heteroátomos

Energia (kcal/mol)			
Estrutura	Monômero	Em Série	Em Paralelo
1	-9298,9060	-18597,8470	-18598,6230
7	-9178,3168	-18355,5575	-18356,7891
8	-9404,2672	-18808,4824	-18808,6484
9	-9276,6597	-18553,2051	-18553,9648
10	-9112,9641	-18225,9023	-18226,0234
11	-9398,2449	-18796,4355	-18797,6113
12	-9166,9320	-18333,8496	-18333,5176
13	-9079,1582	-18158,4894	-18157,0078
14	-9183,9556	-18367,8365	-18366,6426
15	-9056,5700	-17979,4592	-18111,7461
16	-9132,5711	-18228,9375	-18312,5673

Comparando com a estrutura 1, todas as estruturas apresentaram energia maior, ou seja menos estável, exceto as estruturas 8 e 11. A estrutura 8, possui uma hidroxila substituindo um hidrogênio aromático, e a estrutura 11 possui um a hidroxila substituindo um hidrogênio naftênico. Logo, percebe-se que o oxigênio na forma de hidroxila ajuda a estabilizar a estrutura, apresentando os menores valores de energia, e ainda que a hidroxila estabiliza melhor quando ligada a um carbono aromático. A estrutura 10, que possui um átomo de oxigênio substituindo um carbono naftênico, não apresentou energia baixa em relação a estrutura 1, e o valor foi maior que as estruturas 8 e 11.

Para o Nitrogênio, em todas as situações que ele aparece a energia da molécula aumenta, sendo que quando ele esta substituindo um carbono aromático (estrutura 7), estabiliza melhor do que quando substituindo um carbono naftênico, como a estrutura 12. Mesmo quando os efeitos foram sobrepostos, no caso da estrutura 9, em que havia uma hidroxila próxima ao nitrogênio, o valor da energia foi maior que as estruturas 8, 11 e 1.

Analisando o efeito do enxofre nota-se pela tabela, que as estruturas com esse átomo apresentaram os maiores valores de energia, mas que o enxofre estabiliza melhor quando ligado entre anéis aromáticos (estrutura 16).

- Método de mecânica molecular MM⁺

Tabela 4 - valores de energia para o método MM⁺

Energia (kcal/mol)			
Estrutura	Monômero	Em Série	Em Paralelo
Estrutura 1	-4,4617	-10,2563	-33,4377
Estrutura 7	-3,9390	-12,1109	-31,7734
Estrutura 8	-2,3499	-7,6861	-31,9800
Estrutura 9	1,5820	0,6865	-21,4551
Estrutura 10	-1,5100	-6,0813	-29,8404
Estrutura 11	-1,5043	-6,2464	-30,4547
Estrutura 12	-0,2771	-6,8986	-22,0477
Estrutura 13	0,9911	-3,6409	-21,1249
Estrutura 14	0,5081	-4,8448	-30,2955
Estrutura 15	3,0142	3,4968	-18,6990
Estrutura 16	1,8923	-1,9506	-26,3876

Para esse método os resultados forma diferentes. O método MM⁺ é um bom método para moléculas orgânicas, mas com a substituição de alguns átomos por heteroátomos pode Ter influenciado os resultados.

Analisando os monômeros, para a estrutura 7 que tem átomo de nitrogênio o valor de energia é menor que a estrutura 8, com hidroxila, ao contrário do AM1. A estrutura 9, que tem a sobreposição dos efeitos da estrutura 7 e 8 apresentou energia maior, e nenhum valor de energia foi menor que o valor da energia para a estrutura 1. O que o método manteve foi a diminuição significativa da energia para a associação em paralelo. Outro ponto em comum com o método AM1, foi o fato de todas as estruturas com enxofre como heteroátomo apresentaram valores de energia positivo, ou seja mais alto que todas as outras estruturas.

Se uma estrutura com heteroátomo não apresentou um bom valor de energia não significa que não existe heteroátomos na estrutura, talvez em uma disposição diferente o resultado poderia ser outro.

5. CONCLUSÕES

O uso da modelagem molecular para gerar estruturas e poder realizar cálculos químicos, como a análise da estabilidade de diversas

moléculas, para simular uma estrutura que melhor se assemelhe a um asfaleno real é um método eficaz. Partindo de um modelo inicial simples para facilitar a otimização de geometria ou de um modelo proposto por métodos analíticos como RMN pode-se chegar a uma estrutura plausível de um asfaleno. E ainda pode-se utilizar a modelagem para prever interações entre anéis aromáticos e saber como os asfalenos se comportam na formação de agregados.

BIBLIOGRAFIA

- Ronaldo Castro Silva, Exame de Qualificação Parcial - Modelando Asfalenos a partir de Dados Analíticos