



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

**LUIS FELIPE ALVES FRUTUOSO**

**PREVISÃO DE PROPRIEDADES DE TRANSPORTE: VISCOSIDADE EM  
BIOLUBRIFICANTES E TENSÃO INTERFACIAL DE MISTURAS DE  
HIDROCARBONETOS-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

**FORTALEZA**

**2024**

LUIS FELIPE ALVES FRUTUOSO

**PREVISÃO DE PROPRIEDADES DE TRANSPORTE: VISCOSIDADE EM  
BIOLUBRIFICANTES E TENSÃO INTERFACIAL DE MISTURAS DE  
HIDROCARBONETOS-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

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

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- F962p Frutuoso, Luis Felipe Alves.  
Previsão de propriedades de transporte: viscosidade em biolubrificantes e tensão interfacial de misturas de hidrocarbonetos-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O / Luis Felipe Alves Frutuoso. – 2024.  
145 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2024.  
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.
1. simulação molecular. 2. viscosidade. 3. biolubrificantes. 4. tensão interfacial. 5. dióxido de carbono. I. Título.

CDD 660

---

LUIS FELIPE ALVES FRUTUOSO

**PREVISÃO DE PROPRIEDADES DE TRANSPORTE: VISCOSIDADE EM  
BIOLUBRIFICANTES E TENSÃO INTERFACIAL DE MISTURAS DE  
HIDROCARBONETOS-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

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: 25 / 03 / 2024

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Prof. Dr. Miguel Angelo Granato  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

---

Dr. Cassiano Gomes Aimoli  
Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS

---

Prof. Dr. Pedro Felipe Gadelha Silvino  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

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

À minha mãe, por todo apoio e incentivo que esta mulher guerreira me transmite.

## **AGRADECIMENTOS**

Obrigado Deus por me dar forças e motivação frente às dificuldades impostas pela vida, especialmente no início da jornada desse trabalho.

À minha mãe, base fundamental na minha vida, um verdadeiro alicerce, que me inspira e incentiva com muito amor e admiração. Dedico esta conquista especialmente a senhora, que superou obstáculos impressionantes ao longo da vida sempre com alegria e um sorriso encantador. Só tenho a te agradecer por tudo.

Ao Prof. Dr. Sebastião Mardônio, pelas discussões técnicas e contribuições ao longo deste trabalho. Sou grato pela sua orientação não apenas ao longo deste trabalho, mas por todo apoio e suporte que tem me dado desde o início da minha vida acadêmica, sempre presente em marcos importantes, como na graduação e no mestrado.

Ao José Carlos Alexandre, pelas conversas, sugestões, ensinamentos e parceria ao longo do doutorado, suas contribuições fizeram a diferença.

À UFC, por me proporcionar a infraestrutura necessária ao desenvolvimento deste trabalho.

“We must believe that we are gifted for something and that this thing must be attained.”

Marie Curie

## RESUMO

O movimento atual em busca de medidas capazes de atenuar o aquecimento global tem impulsionado o desenvolvimento de novos produtos e tecnologias sustentáveis. A síntese de biolubrificantes a partir de óleos vegetais e as tecnologias de captura e armazenamento de carbono (*Carbon Capture and Storage*, CCS) se destacam nessa perspectiva. O presente trabalho utiliza o método de dinâmica molecular para estimar propriedades de transporte e termodinâmicas por simulação computacional. A propriedade de transporte avaliada foi a viscosidade de biolubrificantes. O estudo da viscosidade foi realizado para sete biolubrificantes diferentes (BL1, BL2, BL3, C<sub>30</sub>-BPAOL1, 18-2-18, 18-9-18 e T-TMPE) utilizando o campo de força CVFF no ensemble NPT empregando algoritmos de dinâmica de não-equilíbrio (NEMD) e equilíbrio (EMD). Este é o primeiro estudo técnico combinando duas técnicas de natureza distinta empregando um campo de força generalista para estudar a viscosidade de moléculas de biolubrificantes de origem distinta. Os resultados obtidos mostraram que as estimativas para a viscosidade ficaram próximas dos dados experimentais, apresentando sensibilidade para capturar o efeito de alteração da estrutura molecular entre os biolubrificantes considerados. O efeito da pressão e da temperatura na viscosidade foi avaliado. A viscosidade de todos os biolubrificantes se comportou de maneira similar, reduzindo com o aumento da temperatura e aumentando com o aumento da pressão. A tensão interfacial de misturas de hidrocarbonetos, água e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) foi a propriedade termodinâmica investigada. Adotamos a modelagem *coarse-grained* em conjunto com o campo de força SAFT- $\gamma$  Mie para estimar a tensão interfacial por meio da técnica *temperature-quench molecular dynamics* (TQMD). Inicialmente a técnica foi validada para o sistema metano, água e CO<sub>2</sub>. Em seguida, a tensão interfacial do sistema propano, água e CO<sub>2</sub> foi estudada nas temperaturas de 298, 333 e 373 K, variando a pressão no intervalo de 5 a 20 MPa e a concentração de CO<sub>2</sub> de 0 a 80%. Os resultados mostraram que a tensão interfacial reduz frente a aumentos de pressão, temperatura e da concentração de CO<sub>2</sub>. Experimentos adicionais foram realizados substituindo a molécula de propano por n-decano. Os resultados mostraram um aumento da tensão interfacial com o aumento da cadeia da molécula de hidrocarboneto. Em ambos os sistemas a análise do perfil de densidades das fases formadas possibilitou observar a atividade superficial da molécula de CO<sub>2</sub> na interface, permitindo correlacioná-la com os efeitos observados na tensão interfacial.

**Palavras-chave:** simulação molecular; viscosidade; biolubrificantes; tensão interfacial; dióxido de carbono.

## ABSTRACT

Current global research trends in environmental sustainability has urged the development of new products and technology. The synthesis of vegetable oil-based biolubricants and the carbon capture and storage technologies (CCS) have attracted particular attention in this issue. This work carried out molecular dynamics calculations in order to evaluate the transport and thermodynamic properties of some fluids in different conditions. The viscosity of biolubricants and the interfacial tension of mixtures of hydrocarbons, water and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) mixtures were the properties considered. The viscosity of seven different structure biolubricants (BL1, BL2, BL3, C<sub>30</sub>-BPAOL1, 18-2-18, 18-9-18 e T-TMPE) was evaluated in the NPT ensemble with the CVFF force field employing non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) and equilibrium molecular dynamics (EMD). To our knowledge, this is the first theoretical study combining two different techniques with a general force field to evaluate the viscosity of distinct products. The results showed a good agreement with experimental data from the literature, exhibiting sensitivity to variations in molecular structure, pressure and temperature. We observed that increasing temperature or pressure would cause a decrease in viscosity for all the molecules considered. The interfacial tension was calculated by using a coarse-grained model with the SAFT- $\gamma$  Mie force field with the aid of the temperature-quench molecular dynamics (TQMD) technique. The methodology was validated for the methane, water and CO<sub>2</sub> mixture. We studied the interfacial tension of the mixture of propane, water and CO<sub>2</sub> at the temperatures of 298, 333 and 373 K, ranging the pressure from 5 to 20 MPa at CO<sub>2</sub> concentration up to 80%. The results showed that the interfacial tension decreases with increasing temperature, pressure and CO<sub>2</sub> concentration. Additionally, we have tested the influence of the hydrocarbon chain by using a mixture of n-decane, water and CO<sub>2</sub>. Our results showed an increase in interfacial tension with a longer hydrocarbon chain. The analysis of the atomic density profiles provide evidence of the local enrichment of carbon dioxide at the interface in the studied systems, yielding a correspondence of the observed effects.

**Keywords:** molecular simulation; viscosity; biolubricants; interfacial tension; carbon dioxide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação gráfica da energia potencial pelo campo de força de Lennard-Jones. ....	20
Figura 2 - Representação das condições de contorno periódicas para um sistema em duas dimensões. ....	22
Figura 3 - Comportamento da energia em função do tempo de simulação para um sistema genérico. ....	23
Figura 4 – Esboço da deformação relativa de um sistema quando submetido à tensão de cisalhamento em simulações NEMD.....	26
Figura 5 - Representação do gradiente de velocidades gerado pela aplicação de uma taxa de cisalhamento $\tau$ .....	26
Figura 6 – Balanço entre as forças de coesão existentes na interface entre dois líquidos imiscíveis resultando na tensão superficial. ....	27
Figura 7 – Representação da estrutura química dos triglicerídeos. ....	30
Figura 8 - Organização de moléculas de ácidos graxos saturados (a) e insaturados (b). ....	31
Figura 9 - Produção de composto diéster a partir da epoxidação do ácido oleico. ....	33
Figura 10 - Teor relativo de hidrogênio (relação H/C) de petróleo e derivados.....	35
Figura 11 - Ilustração das opções de injeção de CO <sub>2</sub> em ambiente marinho. ....	38
Figura 12 - Estrutura química dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3. ....	41
Figura 13 - Estrutura química dos biolubrificantes 18-2-18 e 18-9-18. ....	42
Figura 14 - Estrutura química do biolubrificante C <sub>30</sub> -BPAOL1.....	43
Figura 15 - Estrutura química do biolubrificante T-TMPE. ....	43
Figura 16 - Ilustração do significado da energia de estiramento das ligações (1), da energia de deformação dos ângulos de ligação (2), da energia de torsão em torno das ligações (3) e da deformação fora do plano (4). ....	46
Figura 17 - Representação da configuração anti e sin das moléculas 18-2-18 e 18-9-18. ....	77
Figura 18 - Estrutura química do óleo da Tilápia e do biolubrificante T-TMPE sintetizado por Moreira et al. (2022). ....	81
Figura 19 – Representação da molécula de n-decano pelo modelo coarse-grained SAFT- $\gamma$ . ...	90
Figura 20 – Representação genérica de uma molécula SAFT CG composta por m segmentos (beads) conectados por ligações de comprimento $\sigma$ . ....	92
Figura 21 – Representação da trajetória de um experimento TQMD através de um diagrama temperatura-densidade de uma substancia pura genérica. ....	96

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Comportamento da densidade dos biolubrificantes (A) BL1, (B) BL2 e (C) BL3 a 20°C calculada no ensemble NPT. ....	49
Gráfico 2 - Comportamento da densidade do BL1 a 40°C e 100°C durante a simulação.....	51
Gráfico 3 - Comportamento da densidade do BL2 a 40°C e 100°C durante a simulação.....	52
Gráfico 4 - Comportamento da densidade do BL3 a 40°C e 100°C durante a simulação.....	52
Gráfico 5 - Comportamento da densidade do 18-2-18 a 40°C e 100°C durante a simulação. .	53
Gráfico 6 - Comportamento da densidade do 18-9-18 a 40°C e 100°C durante a simulação. .	53
Gráfico 7 - Comportamento da densidade do C <sub>30</sub> -BPAOL1 a 40°C e 100°C durante a simulação. ....	54
Gráfico 8 - Comportamento da densidade do T-TMPE a 40°C e 100°C durante a simulação.	54
Gráfico 9 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL1 pelo método NEMD em função da taxa de cisalhamento (A) 40 °C; (B) 100 °C. ....	56
Gráfico 10 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL1 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 40 °C.....	58
Gráfico 11 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL2 pelo método NEMD em função da taxa de cisalhamento (A) 40 °C; (B) 100 °C. ....	60
Gráfico 12 -Viscosidade cinemática do biolubrificante BL3 pelo método NEMD em função da taxa de cisalhamento (A) 40 °C; (B) 100 °C. ....	61
Gráfico 13 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL2 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 40 °C.....	62
Gráfico 14 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL3 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 40 °C.....	63
Gráfico 15 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL1 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 100 °C.....	64
Gráfico 16 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL2 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 100 °C.....	64
Gráfico 17 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL3 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 100 °C.....	65
Gráfico 18 - Viscosidade cinemática do biolubrificante C <sub>30</sub> -BPAOL1 pelo método NEMD em função da taxa de cisalhamento (A) 40 °C; (B) 100 °C. ....	67
Gráfico 19 - Viscosidade cinemática do biolubrificante C <sub>30</sub> -BPAOL1 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 40 °C.....	68
Gráfico 20 - Viscosidade cinemática do biolubrificante C <sub>30</sub> -BPAOL1 pelo método de Green-	

Kubo (EMD) a 100 °C.....	69
Gráfico 21 - Viscosidade cinemática do biolubrificante 18-2-18 pelo método NEMD em função da taxa de cisalhamento (A) 40 °C; (B) 100 °C. ....	71
Gráfico 22 - Viscosidade cinemática do biolubrificante 18-9-18 pelo método NEMD em função da taxa de cisalhamento (A) 40 °C; (B) 100 °C .....	72
Gráfico 23 - Viscosidade cinemática do biolubrificante 18-2-18 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 40 °C com parâmetro o $\varepsilon_{cvff\_o}$ ajustado.....	74
Gráfico 24 - Viscosidade cinemática do biolubrificante 18-2-18 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 100 °C com o parâmetro $\varepsilon_{cvff\_o}$ ajustado.....	75
Gráfico 25 - Viscosidade cinemática do biolubrificante 18-9-18 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 40 °C com o parâmetro $\varepsilon_{cvff\_o}$ ajustado.....	75
Gráfico 26 - Viscosidade cinemática do biolubrificante 18-9-18 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 100 °C com o parâmetro $\varepsilon_{cvff\_o}$ ajustado.....	76
Gráfico 27 - Viscosidade cinemática do biolubrificante T-TMPE pelo método NEMD em função da taxa de cisalhamento (A) 40 °C; (B) 100 °C. ....	78
Gráfico 28 - Viscosidade cinemática do biolubrificante T-TMPE pelo método de Green-Kubo (EMD) a 40 °C.....	79
Gráfico 29 - Viscosidade cinemática do biolubrificante T-TMPE pelo método de Green-Kubo (EMD) a 100 °C.....	80
Gráfico 30 - Viscosidade dinâmica do n-hexadecano pelo método de Green-Kubo (EMD) a 600 atm e 150 °C. ....	83
Gráfico 31 - Viscosidade dinâmica do n-hexadecano pelo método de Green-Kubo (EMD) a 2000 atm e 150 °C. ....	84
Gráfico 32 - Viscosidade dos biolubrificantes BL1, BL2, BL3, 18-2-18, 18-9-18, C <sub>30</sub> -BPAOL1 e T-TMPE a 1 atm (cinza) e 600 atm (azul). ....	85
Gráfico 33 - Diagrama densidade versus temperatura (A) e comportamento da tensão interfacial (B) em função da temperatura para o n-hexano. ....	99
Gráfico 34 - Diagrama densidade versus temperatura (A) e comportamento da tensão interfacial (B) em função da temperatura para o n-decano.....	100
Gráfico 35 - Fração molar de metano (A) e comportamento da tensão interfacial (B) da mistura metano - n-decano a 363,15 K e 366,48 K em função da pressão, respectivamente.....	103
Gráfico 36 – Tensão interfacial do sistema CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O a 15 MPa e 333,15 K em função da concentração de CO <sub>2</sub> . ....	106
Gráfico 37 – Tensão interfacial do sistema n-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O a 298 K em função da pressão	

e da concentração de CO <sub>2</sub> na fase gasosa. ....	110
Gráfico 38 – Perfil de densidade do sistema C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> e H <sub>2</sub> O com 40% CO <sub>2</sub> na pressão e temperatura de 15 MPa e 298 K. ....	111
Gráfico 39 - Tensão interfacial do sistema n-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O a 5 MPa em função da temperatura e da concentração de CO <sub>2</sub> na fase gasosa. ....	112
Gráfico 40 – Perfil de densidade da mistura C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> e H <sub>2</sub> O com 40% CO <sub>2</sub> na pressão de 5 MPa e temperatura de 298 K. ....	113
Gráfico 41 - Perfil de densidade da mistura C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> e H <sub>2</sub> O com 40% CO <sub>2</sub> na pressão de 5 MPa e temperatura de 333 K. ....	114
Gráfico 42 - Perfil de densidade da mistura C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> e H <sub>2</sub> O com 40% CO <sub>2</sub> na pressão de 5 MPa e temperatura de 373 K. ....	114
Gráfico 43 - Perfil de densidade da mistura C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> e H <sub>2</sub> O com 40% CO <sub>2</sub> na pressão de 5 MPa e temperatura de 333 K. ....	116
Gráfico 44 - Perfil de densidade da mistura C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> e H <sub>2</sub> O com 60% CO <sub>2</sub> na pressão de 5 MPa e temperatura de 333 K. ....	116
Gráfico 45 - Perfil de densidade da mistura C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> e H <sub>2</sub> O com 80% CO <sub>2</sub> na pressão de 5 MPa e temperatura de 333 K. ....	117
Gráfico 46 - Resultados da simulação do sistema [80% n-C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> (n-alcano) + 20% CO <sub>2</sub> ] + H <sub>2</sub> O a 5 MPa em função da temperatura. ....	119
Gráfico 47 - Perfil de densidade da mistura n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> e H <sub>2</sub> O com 20% CO <sub>2</sub> na pressão de 5 MPa e temperatura de 298 K. ....	121
Gráfico 48 - Perfil de densidade da mistura n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> e H <sub>2</sub> O com 20% CO <sub>2</sub> na pressão de 5 MPa e temperatura de 333 K. ....	121
Gráfico 49 - Perfil de densidade da mistura n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> e H <sub>2</sub> O com 20% CO <sub>2</sub> na pressão de 5 MPa e temperatura de 373 K. ....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fórmula estrutural e ponto de fusão de ácidos graxos saturados. ....	31
Tabela 2- Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.....	32
Tabela 3 - Informações gerais dos tipos de hidrocarbonetos presentes no petróleo.....	35
Tabela 4 – Viscosidade a 40°C e 100 °C dos biolubrificantes avaliados neste estudo.....	44
Tabela 5 - Informações de referência dos tipos de átomos CVFF utilizados na modelagem dos biolubrificantes. ....	45
Tabela 6 - Densidade dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3 a 20°C.....	50
Tabela 7 – Estimativas da densidade dos biolubrificantes BL1, BL2, BL3, 18-2-18, 18-9-18, C <sub>30</sub> -BPAOL1 e T-TMPE a 40 °C e a 100 °C obtidas neste estudo.....	55
Tabela 8 – Viscosidade cinemática dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3 a 40 °C e 100 °C. .	66
Tabela 9 – Viscosidade cinemática do biolubrificante C <sub>30</sub> -BPAOL1 a 40 °C e 100 °C.....	70
Tabela 10 – Viscosidade cinemática dos biolubrificantes 18-2-18 e 18-9-18 a 40 °C e 100 °C. ....	76
Tabela 11 – Viscosidade cinemática do óleo da Tilápia e do biolubrificante T-TMPE a 40 °C e 100 °C.....	81
Tabela 12 – Informações básicas das moléculas de água, CO <sub>2</sub> e hidrocarbonetos selecionados para composição dos sistemas ternários. ....	89
Tabela 13 – Parâmetros do campo de força CG SAFT- $\gamma$ Mie do CO <sub>2</sub> , água e das moléculas de hidrocarboneto consideradas neste estudo.....	94
Tabela 14 – Dados experimentais e simulados da tensão interfacial e densidades da fase líquida e vapor do n-hexano a 300, 350 e 400 K e n-decano a 400, 500 e 550 K. ....	101
Tabela 15 – Dados experimentais e simulados da fração molar de metano na fase líquida ( $x_{CH_4}$ ) e vapor ( $y_{CH_4}$ ) do sistema metano–n-decano em função da pressão na temperatura de 363,15 K. ....	102
Tabela 16 – Dados experimentais e simulados da tensão interfacial do sistema metano–n-decano em função da pressão na temperatura de 366,48 K. ....	104
Tabela 17 – Dados experimentais e simulados da tensão interfacial do sistema CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O em função da concentração de CO <sub>2</sub> na pressão de 15 MPa e temperatura de 333,15 K. ....	106
Tabela 18 - Resultados da simulação do sistema n-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O a 298 K em função da pressão e da concentração de CO <sub>2</sub> (continua). ....	107
Tabela 19 - Resultados da simulação do sistema n-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O a 5 MPa em função da temperatura e da concentração de CO <sub>2</sub> na fase gasosa.....	108
Tabela 20 - Resultados da simulação do sistema [80% n-C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> (n-alcano) + 20% CO <sub>2</sub> ]-H <sub>2</sub> O	

a 5 MPa em função da temperatura. ....	109
Tabela 21 - Fatores de interação binária ( $k_{AB}$ ) para o cálculo do parâmetro de energia do campo de força SAFT- Mie. ....	118
Tabela 22 – Comparação das estimativas da tensão interfacial do sistema n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> e H <sub>2</sub> O com 20% CO <sub>2</sub> a 5 MPa em função da temperatura considerando a influência do parâmetro de interação $k_{AB}$ . ....	120

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Topologia molecular átomo-átomo
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOE	Ácido oleico epoxidado
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
AU	Topologia molecular átomo unitário
AUA	Anisotropic United Atom
BP	British Petroleum
BPAOL	bio-poli-alfa-olefinas
CBIO	Créditos de descarbonização
CCS	Carbon Capture and Storage
CEN	European Committee for Standardization
CG	Modelagem coarse-grained
COMPASS	condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies
COP21	21 <sup>a</sup> Conferência do Clima
CVFF	Consistent Valence Force Field
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
EMD	Equilibrium Molecular Dynamics
EOR	Enhanced Oil Recovery
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
GEE	Gases de efeito estufa
GEMC	Gibbs Ensemble Monte Carlo
H/C	Relação entre o número de átomos de hidrogênio e de carbono em uma molécula
HDO	Hidrodessoxigenação
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IV	Índice de viscosidade
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
MC	Método de Monte Carlo
MD	Dinâmica Molecular
mVT	Ensemble grande canônico
NBR	Norma Brasileira
NEMD	Nonequilibrium Molecular Dynamics

NIST	National Institute of Standards and Technology
NPT	Ensemble isobárico-isotérmico
NVE	Ensemble microcanônico
NVT	Ensemble canônico
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
ONU	Organização das Nações Unidas
OPEC	Organisation of Petroleum Exporting Countries
OPLS	Optimized Potential for Liquid Simulations
PEV	Curva de pontos de ebulição verdadeiros
PTFE	Politetrafluoretileno
p-TSA	Ácido p-toluenossulfônico
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
SAFT-g Mie	Statistical Associating Fluid Theory with Mie interaction potentials
SKS	Smit-Karaborni-Siepmann Force Field
SPC	Simple point charge
TIP	Transferable interaction potential
TMP	Trimetilolpropano
TO	Óleo da Tilápia
TQMD	Temperature-quench molecular dynamics
TraPPE	Transferable Potentials for Phase Equilibria Force Field
UNFCCC	Convenção-Quadro das Nações Unidas para Mudanças Climáticas
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

## LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
H <sub>2</sub> O	Água
U(r)	Energia potencial
$\varepsilon$	Poço energético
$\sigma$	Distância intermolecular onde a energia potencial vale zero
r	Distância entre o núcleos de dois átomos próximos
ps	Picosegundos
ns	Nanosegundos
TINST	Temperatura instantânea da simulação
g	Graus de liberdade
k <sub>B</sub>	Constante de Boltzmann
E <sub>k</sub>	Energia cinética dos átomos
$\mu$	Viscosidade
V	Volume
T	Temperatura
$\infty$	Infinito
P <sub><math>\alpha\beta</math></sub>	Componente de pressão ortogonal ao eixo $\alpha$ na direção do eixo $\beta$
dt	Diferencial de tempo
dv <sub><math>\alpha</math></sub> /d $\beta$	Perfil de velocidade ortogonal ao eixo $\alpha$ na direção do eixo $\beta$
$\gamma$	Tensão interfacial
$\rho_L$	Densidade da fase líquida
$\rho_V$	Densidade da fase vapor
C	Constante característica do modelo de Macleod
$\Delta\rho$	Diferença entre densidades
T <sub>R</sub>	Temperatura reduzida
ppmv	partes por milhão em volume
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
mol	unidade de quantidade de matéria
CH <sub>4</sub>	Metano
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	Fórmula química genérica para moléculas da série das parafinas

$C_nH_{2n}$	Fórmula química genérica para moléculas da série dos naftênicos
$C_nH_{2n-6}$	Fórmula química genérica para moléculas da série dos compostos aromáticos
$^{\circ}API$	Graus API
$N_2O$	Óxido nitroso
$^{\circ}C$	Graus Celsius
BL1	Biolubrificante BL1
BL2	Biolubrificante BL2
BL3	Biolubrificante BL3
18-2-18	Biolubrificante 18-2-18
18-9-18	Biolubrificante 18-9-18
$C_{30}$ -BPAOL1	Biolubrificante 18-2-18
T-TMPE	Biolubrificante T-TMPE
C	Átomo de carbono
H	Átomo de hidrogênio
E	Energia potencial do campo de força CVFF
$\Sigma_{Ligação}$	Somatório da energia de estiramento das ligações presentes na molécula
$\Sigma_{\hat{A}ngulo}$	Somatório da energia de deformação dos ângulos formados na molécula
$\Sigma_{Torsão}$	Somatório da energia de torsão em torno dos ângulos
$\Sigma_{Impróprio}$	Somatório da energia de deformação fora do plano
$\Sigma_{vdW}$	Somatório da energia de interação intermolecular
$K_b$	Constante do potencial harmônico de estiramento das ligações CVFF
b	Comprimento da ligação CVFF
$b_0$	Comprimento da ligação de equilíbrio CVFF
$H_0$	Constante do potencial harmônico de deformação dos ângulos CVFF
$\theta$	Ângulo entre ligações
$\theta_0$	Ângulo de equilíbrio entre as ligações
$H_{\varphi}$	Constante do potencial diedral pelo ângulo $\varphi$
$\varphi$	Ângulo entre dois planos do espectro molecular
s	Número de estados possíveis dos planos
n	Estado de equilíbrio dos diedros
$\chi$	Ângulo diedro impróprio
q	Carga elétrica
$g/cm^3$	Unidade de medida da densidade

Å	Angstroms
fs	Femtosegundo
s <sup>-1</sup>	Unidade de medida da taxa de cisalhamento
cSt	Centistokes
$\epsilon_{cvff\_o}$	Parâmetro de energia do átomo tipo “o” do campo de força CVFF
kcal/mol	Unidade de medida para energia específica
C16:0	Notação simplificada para representar o ácido palmítico
C18:1	Notação simplificada para representar o ácido oleico
atm	atmosfera – unidade de pressão
mPa.s	milipascal segundo – unidade SI para viscosidade dinâmica
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propano
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Decano
$\lambda_r$	Expoente do termo repulsivo do potencial de Mie
$\lambda_a$	Expoente do termo atrativo do potencial de Mie
m	Número de segmentos da molécula na representação SAFT- $\gamma$ Mie
g/mol	Unidade de medida da massa molar
$U_{intra}$	Energia potencial do campo de força SAFT- $\gamma$ Mie
$k_{ligacao}$	Constante do potencial harmônico de estiramento das ligações SAFT- $\gamma$ Mie
$k_{angulos}$	Constante do potencial harmônico de deformação dos ângulos SAFT- $\gamma$ Mie
K/Å <sup>2</sup>	Unidade de medida da constante do potencial harmônico de estiramento das ligações SAFT- $\gamma$ Mie
K/rad <sup>2</sup>	Unidade de medida da constante do potencial harmônico de deformação dos ângulos SAFT- $\gamma$ Mie
°	Graus
K	Graus Kelvin
Lz	Comprimento da caixa de simulação na direção do eixo z
MPa	Megapascal
mN/m	Milinewton por metro
$X_{CH_4}$	Fração molar de metano na fase líquida
$Y_{CH_4}$	Fração molar de metano na fase vapor
mN.m <sup>-1</sup> .MPa <sup>-1</sup>	Taxa de variação da tensão interfacial em função da pressão expressa em MPa
mN.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Taxa de variação da tensão interfacial em função da temperatura
$\Gamma_i$	Excesso local do componente i

$d\mu_i$	Diferencial do potencial químico do componente $i$ entre fases
$d\gamma$	Diferencial da tensão interfacial entre fases
$k_{AB}$	Fator de interação binária entre as moléculas A e B

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>1.1 Objetivos</b> .....	17
<i>1.1.1 Objetivo geral</i> .....	17
<i>1.1.2 Objetivos específicos</i> .....	17
<b>1.2 Conteúdo da tese</b> .....	17
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	18
<b>2.1 Simulação molecular</b> .....	18
<i>2.1.1 Campos de força</i> .....	19
<i>2.1.2 Configurações</i> .....	21
<i>2.1.3 Ensembles</i> .....	24
<i>2.1.4 Cálculo de propriedades</i> .....	25
<i>2.1.4.1 Viscosidade</i> .....	25
<i>2.1.4.2 Tensão interfacial</i> .....	27
<b>2.2 Biolubrificantes</b> .....	29
<i>2.2.1 Óleos vegetais</i> .....	30
<i>2.2.1.1 Transformação química</i> .....	32
<i>2.2.2 Aditivos</i> .....	33
<b>2.3 Petróleo e gás</b> .....	34
<i>2.3.1 Aspectos ambientais</i> .....	35
<i>2.3.1.1 Captura e armazenamento de carbono</i> .....	37
<b>3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E DA VISCOSIDADE EM BIOLUBRIFICANTES</b> .....	39
<b>3.1 Introdução</b> .....	39
<b>3.2 Metodologia</b> .....	41
<i>3.2.1 Biolubrificantes</i> .....	41
<i>3.2.1 Modelos moleculares</i> .....	44
<i>3.2.2 Campo de força</i> .....	45
<i>3.2.2 Procedimento computacional</i> .....	46
<b>3.3 Resultados e discussões</b> .....	48
<i>3.3.1 Densidade</i> .....	48
<i>3.3.1.1 Validação do procedimento computacional</i> .....	48
<i>3.3.1.2 Determinação da densidade em diferentes temperaturas</i> .....	51
<i>3.3.2 Viscosidade</i> .....	55

3.3.2.1 Viscosidade dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3. ....	56
3.3.2.2 Viscosidade do biolubrificante C <sub>30</sub> -BPAOL1. ....	66
3.3.2.3 Viscosidade dos biolubrificantes 18-2-18 e 18-9-18. ....	70
3.3.2.4 Viscosidade do biolubrificante T-TMPE. ....	77
3.3.2.5 Influência da pressão na viscosidade dos biolubrificantes. ....	81
<b>3.4 Conclusão</b> .....	<b>85</b>
<b>4 ESTUDO DA TENSÃO INTERFACIAL DE SISTEMAS TERNÁRIOS CONTENDO HIDROCARBONETOS E ÁGUA NA PRESENÇA DE CO<sub>2</sub></b> .....	<b>87</b>
<b>4.1 Introdução</b> .....	<b>87</b>
<b>4.2 Metodologia</b> .....	<b>88</b>
4.2.1 Sistema ternário .....	88
4.2.2 Modelos moleculares .....	90
4.2.3 Campo de força .....	91
4.2.4 Procedimento computacional .....	95
<b>4.3 Resultados e discussões</b> .....	<b>97</b>
<b>4.3.1 Validação do procedimento computacional</b> .....	<b>97</b>
4.3.1.1 Substâncias puras .....	98
4.3.1.2 Misturas .....	101
<b>4.3.2 Tensão interfacial de sistemas ternários</b> .....	<b>104</b>
4.3.2.1 Metano + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O.....	104
4.3.2.1 C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> (n-alcano) + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O .....	106
4.3.2.1.1 Efeito da pressão.....	109
4.3.2.1.2 Efeito da temperatura.....	111
4.3.2.1.3 Efeito da concentração de CO <sub>2</sub> .....	115
4.3.2.1.4 Efeito do tamanho da cadeia.....	117
<b>4.4 Conclusão</b> .....	<b>122</b>
<b>5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	<b>124</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>126</b>

## 1 INTRODUÇÃO

É esperado que a demanda energética mundial apresente um crescimento de 23% até o ano de 2045 com o petróleo e o gás natural se mantendo como as principais fontes, juntos correspondendo a uma fatia superior a 50% (OPEC, 2022). O principal problema desse contexto está relacionado com as emissões de gases de efeito estufa (GEE) associados à sua utilização, principalmente o CO<sub>2</sub>. Segundo dados publicados pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC*), a emissão de GEE apresentou um aumento de 12% em 2019 quando comparada com os níveis de emissões de 2010, impulsionado principalmente pela emissão de CO<sub>2</sub> resultante da queima de combustíveis fósseis (IPCC, 2022).

Este cenário tem fomentado diversas iniciativas a nível mundial visando reduzir os níveis de emissões, seja por meio de políticas de incentivo ao uso de fontes de energia renováveis ou através do desenvolvimento de novas tecnologias que possam promover a redução das emissões e/ou a remoção de CO<sub>2</sub> da atmosfera. Nessa perspectiva, destaca-se o plano de ação agenda 2030 estabelecido pela Organização das Nações Unidas (ONU) com objetivo de promover um desenvolvimento sustentável através do seu desdobramento em 17 metas estruturantes, sendo a meta sete (*Goal 7*) voltada à garantia de acesso às fontes de energia renováveis e não poluentes (United Nations, 2022). Também têm papel de destaque nesse cenário a busca por produtos renováveis e biodegradáveis, tais como os biolubrificantes, e os incentivos ao desenvolvimento das tecnologias de captura e armazenamento de carbono (*Carbon Capture and Storage, CCS*), por exemplo.

Para que se possa desenvolver novos produtos e tecnologias é preciso conhecer detalhes da aplicação, especialmente as propriedades e características dos fluidos envolvidos, com destaque para propriedades de transporte e termodinâmicas, tais como, a viscosidade e a tensão interfacial. A viscosidade é uma propriedade utilizada no dimensionamento de diversos equipamentos, como bombas, trocadores de calor e vasos separadores, por exemplo. Essa propriedade também é importante para avaliar os aspectos de lubrificação dos óleos minerais lubrificantes e biolubrificantes (Santiago, 2017). Por sua vez, a tensão interfacial é determinante para compreender a miscibilidade de substâncias e os efeitos de capilaridade predominantes no contato dos fluidos com pequenas aberturas, como no estudo do escoamento em meios porosos. O escoamento do petróleo no interior dos reservatórios, por exemplo, segue um complexo padrão multifásico ao longo de milhões de poros onde os fenômenos de interface rocha/fluidos são dominantes, tornando crucial o conhecimento da tensão interfacial (Bavière, 1991). Outro

aspecto importante é a possibilidade de reaproveitamento da infraestrutura de injeção do CO<sub>2</sub> em reservatórios depletados de hidrocarbonetos como consequência da aplicação de técnicas de recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery*, EOR), viabilizando, portanto, uma redução das emissões associada com um aumento produtivo (Qi; Laforce; Blunt, 2008).

Uma das principais limitações no desenvolvimento de novas tecnológicas está na baixa disponibilidade de dados experimentais nas condições reais de aplicação. Na maior parte dos casos, as propriedades são determinadas em condições de temperatura e pressão de referência, as quais costumam estar muito distantes das condições em que o fluido estará submetido - seja por questões de segurança ou por limitações em equipamentos, introduzindo erros que podem afetar o resultado final dos cálculos e conduzir a avaliações imprecisas. Nesse sentido, o avanço da capacidade de processamento dos computadores somado ao desenvolvimento de algoritmos cada vez mais eficientes e aos crescentes recursos de computação gráfica têm capacitado a simulação molecular como uma ferramenta poderosa para o estudo e avaliação de sistemas reais. Dentre seus principais benefícios, pode-se destacar a possibilidade de explorar condições experimentais extremas e não-usuais, como altas pressões e altas temperaturas, que em alguns casos se tornam difíceis seja pela inexistência de metodologia reconhecida ou mesmo por limitações de equipamentos. Outro aspecto importante é que a simulação molecular possibilita um maior controle das condições experimentais, reduzindo efeitos de repetibilidade e reprodutibilidade nos resultados, e proporciona um melhor conhecimento dos fenômenos que acontecem a nível molecular, que muitas não podem ser observados experimentalmente. Além destes fatores, vale ressaltar os ganhos observados com relação à segurança dos experimentos, ao minimizar a exposição das pessoas a substâncias tóxicas e cancerígenas, como o benzeno, por exemplo (Lafitte *et al.*, 2012), e por seu baixo custo, sendo possível realizar uma maior quantidade de avaliações de forma rápida e barata sem a necessidade de repetir amostragens, favorecendo inclusive aos aspectos de reprodutibilidade. (González, 2011).

Existem diversos métodos que podem ser empregados em um experimento de simulação molecular, com destaque para o método de Monte Carlo e a Dinâmica Molecular. A definição do método e suas configurações dependem da natureza da propriedade que será estudada. Por exemplo, o método de Monte Carlo aplicado ao ensemble de Gibbs (GEMC) é a técnica comumente empregada para calcular propriedades do equilíbrio líquido-vapor; porém, por conta de sua natureza estatística, não é capaz de modelar os fenômenos de interface (Potoff; Siepmann, 2001). Os métodos de Dinâmica Molecular consistem na solução das equações de movimento de Newton para descrever o movimento físico dos átomos e moléculas (Allen;

Tildesley, 1989), sendo frequentemente utilizados para estudar o movimento e a estrutura tridimensional de macromoléculas (Raval *et al.*, 2012), e encontram aplicações no estudo dos fenômenos de interface que ocorrem na condição de equilíbrio (Dique; Vega, 2004).

A representatividade dos resultados obtidos por meio da simulação molecular depende não somente da escolha adequada do método de simulação, como também da definição de elementos como o campo de força e a técnica de amostragem para o cálculo das propriedades. Os sistemas moleculares podem ser representados em diversas escalas, compreendendo modelos quânticos (*ab initio*), atomísticos e *coarse-grained*.

Cada escala apresenta vantagens e desvantagens. Os modelos quânticos, por exemplo, buscam a solução da equação de Schrödinger para descrever o estado quântico do sistema. Contudo, sua complexidade limita esta abordagem a sistemas contendo poucos átomos. Já a escala atomística consiste na modelagem dos átomos e suas ligações, se aproximando de fato da estrutura molecular do sistema. No entanto, esse nível de detalhe impõe um elevado custo computacional, limitando a quantidade de moléculas e a escala de tempo do experimento impossibilitando o estudo de fenômenos que ocorrem na ordem de nanossegundos. Por outro lado, a escala *coarse-grained* permite o estudo de sistemas mais complexos contendo uma grande quantidade de moléculas e por maiores tempos de simulação. Isso é possível devido ao menor custo computacional proporcionado pela estratégia de mapeamento de átomos dessa modelagem, reduzindo os graus de liberdade do sistema. A definição da escala deve ser feita com parcimônia, levando em consideração a propriedade avaliada e o tempo necessário de observação do fenômeno estudado (Müller; Jackson, 2014).

Portanto, os avanços conquistados na área de simulação molecular têm habilitado esta ferramenta como um meio promissor de estudar o comportamento de sistemas reais, permitindo observar fenômenos a nível molecular que não são possíveis de serem evidenciados por experimentos. Nesse sentido, a simulação molecular se mostra como uma ferramenta apropriada para aprofundar o conhecimento sobre propriedades de fluidos, tais como a viscosidade e a tensão interfacial, sendo capaz de gerar estimativas em condições de aplicação e ao mesmo tempo favorecendo a compreensão acerca dos fatores que as influenciam.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

Esta pesquisa tem como objetivo geral prever a viscosidade em biolubrificantes e a tensão interfacial de misturas formadas por hidrocarbonetos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O por meio de técnicas de simulação molecular, explorando seu potencial para obter estimativas em condições experimentais típicas de aplicação que em alguns casos carecem de metodologia consolidada ou mesmo de aparatos experimentais adequados.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar a eficiência de se utilizar um campo de força universal para prever a viscosidade em biolubrificantes, estudando o impacto de alterações na estrutura molecular nesta propriedade;
- b) Realizar estudos de simulação molecular da tensão interfacial de misturas de hidrocarbonetos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O por meio de uma abordagem *coarse-grained*, usando um campo de força parametrizado a partir de uma equação de estado;
- c) Analisar a eficiência dos métodos de simulação molecular na estimativa do efeito de alterações de pressão e temperatura nestas propriedades;
- d) Investigar as implicações da presença de CO<sub>2</sub> na determinação da tensão interfacial de misturas de hidrocarbonetos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O por meio de simulação molecular.

## 1.2 Conteúdo da tese

Esta tese está organizada em cinco capítulos. No capítulo 2 são apresentados conceitos básicos de simulação molecular, assim como aspectos importantes sobre os biolubrificantes e o petróleo, representado neste estudo pela mistura de hidrocarbonetos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Os capítulos 3 e 4 foram dedicados ao estudo da viscosidade dos biolubrificantes e da tensão interfacial de misturas de hidrocarbonetos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, respectivamente. Estes dois capítulos apresentam estrutura semelhante, iniciando com uma contextualização na seção de introdução, em seguida apresentando a metodologia, os resultados e as conclusões pertinentes a cada avaliação. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste estudo. Logo em seguida são listados todos os trabalhos pesquisados e citados como referências.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta uma revisão sobre os fundamentos da simulação molecular e descreve sobre a relevância dos óleos lubrificantes (com ênfase aos biolubrificantes) e do petróleo (i.e. hidrocarbonetos) na sociedade, evidenciando a importância do estudo e da determinação de propriedades como a viscosidade em óleos lubrificantes e da tensão interfacial em sistemas contendo hidrocarbonetos.

### 2.1 Simulação molecular

O estudo e a compreensão de fenômenos físicos e químicos habitualmente se desenvolvem a partir de formulações teóricas em conjunto com experimentos. A maioria dos modelos teóricos concebidos se baseiam em hipóteses e simplificações do sistema real, fazendo com que a realização de experimentos seja fundamental para se obter evidências que justifiquem as correlações observadas. Entretanto, a prática experimental apresenta limitações que são difíceis de serem superadas, seja pelo rigoroso controle das condições experimentais ou pelos erros intrínsecos do método (Zhou; Liu, 2022).

Allen e Tildesley (1989) narram os primeiros esforços da comunidade científica ao empregar modelos físicos reais (e.g. esferas de vidro) para descrever e modelar o comportamento da fase líquida. Essa abordagem apresentou bons resultados iniciais; porém, as limitações deste tipo de modelo acabaram por estimular o desenvolvimento de rigorosos modelos matemáticos.

A determinação da solução analítica de diversos modelos matemáticos somente é possível caso sejam assumidas uma série de hipóteses simplificadoras. Essas aproximações limitam a capacidade de generalização e descrição dos modelos. Em contrapartida, a rápida evolução da capacidade de processamento dos computadores, associada ao desenvolvimento da simulação molecular, tem permitido a sua utilização na obtenção de soluções aproximadas de modelos matemáticos complexos (Hernández, 2008).

Zhou e Liu (2022) frisam que a simulação molecular exerce um papel de ligação importante entre o conhecimento teórico e a aplicação prática ao se apresentar como uma ferramenta capaz de investigar a condição estacionária ou dinâmica de um sistema. Em linhas gerais, a simulação molecular encontra soluções para os modelos matemáticos a partir de algoritmos computacionais. A relevância desta ferramenta é notável visto a sua aplicação em diversas áreas de estudo (Gubbins; Moore, 2010; Ta *et al.*, 2015).

Além de atuar neste elo, Gubbins e Moore (2010) ressaltam diversas vantagens proporcionadas pela simulação molecular, tais como: a predição de propriedades em condições extremas de difícil avaliação experimental (e.g. elevada pressão e/ou temperatura); apreciação de fenômenos moleculares como a interação entre moléculas e superfícies, por exemplo; o estudo de substâncias tóxicas sem oferecer risco à saúde, dentre outros. Além dessas vantagens, outro aspecto importante da simulação molecular é proporcionar uma redução na quantidade de experimentos necessários para se obter novas estimativas, economizando recursos.

As duas principais técnicas de simulação molecular são o método de Monte Carlo (Metropolis, 1953) e a dinâmica molecular (Alder; Wainwright, 1957). O método de Monte Carlo (MC) apresenta uma natureza probabilística fornecendo informações acerca dos possíveis estados de um sistema (condições de equilíbrio), enquanto a dinâmica molecular (MD) permite a avaliação das propriedades dinâmicas de um sistema como a viscosidade e a tensão interfacial, por exemplo, a partir da solução das equações clássicas de movimento (leis de Newton) (Allen; Tildesley, 1989).

De acordo com Gubbins e Moore (2010), os modelos empregados nos experimentos de simulação molecular podem ser categorizados em quatro grupos: quânticos, atomísticos, mesoescala e contínuos. As técnicas de MC e MD lidam com modelos atomísticos fornecendo informações do sistema a nível molecular. A escolha do tipo de modelo irá depender do nível de informação requerido. Por exemplo, modelos atomísticos não são capazes de fornecer informações acerca das perturbações que acontecem no sistema a nível quântico, pois prótons e elétrons não são explicitamente modelados e há somente informação no nível atômico.

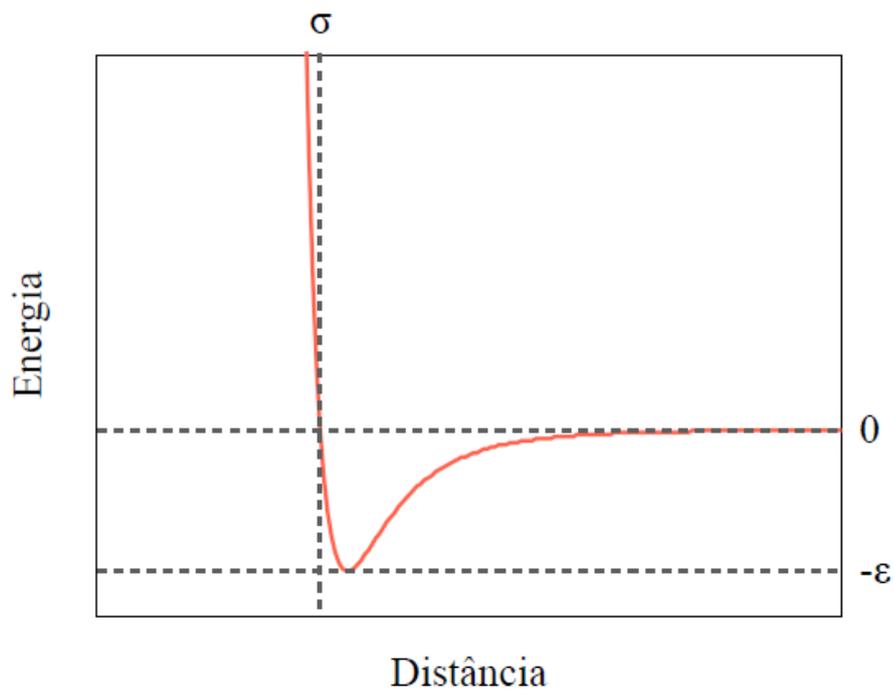
### ***2.1.1 Campos de força***

Na modelagem atomística os átomos obedecem às leis da mecânica estatística onde a interação entre os átomos é representada através de campos de força, os quais consistem em relações empíricas que representam a energia potencial do sistema em função da posição dos átomos (Zhou; Liu, 2022). Dentre os campos de força existentes, o potencial de Lennard-Jones é certamente o mais difundido. A Equação 1 descreve a energia potencial de um sistema partir do balanço entre as forças de atração e repulsão entre os átomos como sendo uma função da distância entre seus núcleos (Jones, 1924).

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

O parâmetro  $r$  é a distância entre o núcleo dos átomos,  $\sigma$  representa a distância intermolecular onde a energia potencial vale zero e  $\varepsilon$  o poço energético. A Equação 1 apresenta o potencial de Lennard-Jones na forma (12-6) em que o termo elevado à décima segunda potência representa as forças repulsivas e o termo elevado à sexta potência as forças atrativas (Gonçalves, 2018). Existem outras formas funcionais desse potencial tais como a (9-3), (14-4) e a (12-4), por exemplo, em que os expoentes dos termos repulsivos e atrativos são ajustados para que se possa descrever a energia potencial de sistemas específicos (Fischer; Wendland, 2023; Kanhaiya *et al.*, 2021). A Figura 1 ilustra a forma geral do comportamento da energia potencial de um sistema descrito pelo potencial de Lennard-Jones na forma (12-6).

Figura 1 - Representação gráfica da energia potencial pelo campo de força de Lennard-Jones.



Fonte: Gonçalves (2018).

Há uma grande quantidade de famílias de campos de força disponíveis na literatura. Pode-se citar como exemplos o AUA (Zhang; Ely, 2004), OPLS (Jorgensen; Tirado-Rives, 2005), CVFF (Dauber-Osguthorpe *et al.*, 1988), TraPPE (Martin; Siepmann, 1998), SAFT- $\gamma$  Mie (Papaioannou *et al.*, 2014), COMPASS (Sun, 1998), etc. De maneira geral, os campos de força se diferenciam quanto à metodologia de parametrização e por suas equações constituintes. Essas diferenças fazem com que cada um deles apresente uma aplicação sugerida, exigindo

cautela na sua seleção. Por exemplo, o campo de força CVFF foi originalmente parametrizado para sistemas contendo moléculas de água e aminoácidos (Dauber-Osguthorpe *et al.*, 1988), enquanto o SAFT- $\gamma$  Mie (Papaioannou *et al.*, 2014) consegue representar uma maior diversidade de moléculas por ter sido parametrizado a partir de uma equação de estado baseada na teoria associativa dos fluidos. Portanto, deve-se considerar a representatividade do campo de força na descrição dos sistemas simulados.

Além dos cuidados necessários durante a seleção do campo de força, deve-se considerar a utilização de “boas práticas” de simulação para obter resultados representativos. Como exemplos de tais boas práticas pode-se citar a aplicação de etapas de minimização de energia bem como a definição de períodos de equilíbrio e produção, definições apresentadas em 2.1.2.

### 2.1.2 Configurações

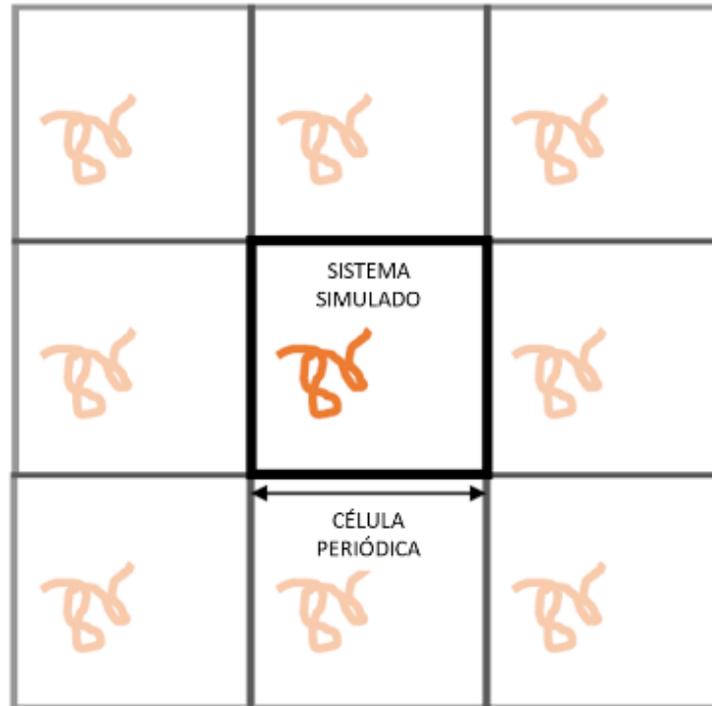
Grossfield *et al.* (2018) apresentam uma lista de itens de verificação para ser aplicada durante a fase de planejamento dos experimentos computacionais com o objetivo de melhorar a qualidade dos resultados.

Os autores citam que é comum surgirem dificuldades para determinar a duração adequada das simulações. Há sistemas em que a dinâmica atinge o equilíbrio na ordem de picosegundos (ps), enquanto outros precisam ser observados por um período maior, na escala de nanosegundos (ns). Neste caso, os autores sugerem a realização de réplicas do experimento computacional a partir de pontos distintos do domínio de posições e velocidade (*phase space*). Essa estratégia permite ao pesquisador observar o alcance da condição de equilíbrio independente das condições iniciais.

A simulação molecular permite obter estimativas das propriedades termodinâmicas de um sistema real a partir do comportamento das moléculas. Entretanto, exige-se cautela na especificação do sistema molecular, pois uma simplificação excessiva do tamanho do sistema (i.e., dimensões e número de moléculas) poderá afetar os resultados levando a ocorrência dos efeitos de parede onde as moléculas constituintes do sistema poderão interagir com si próprias. Braun *et al.* (2018) citam métodos para se contornar problemas típicos que surgem em experimentos de simulação computacional, sendo o emprego de condições de contorno periódicas uma opção que apresenta bons resultados. Este método descreve de forma aproximada o comportamento de um sistema real a partir de uma célula unitária, minimizando a influência das interações das moléculas de fronteira com a vizinhança no comportamento

médio do sistema (Figura 2). Além disso, os autores citam a importância de se determinar um raio de corte (*cutoff*) com o objetivo de limitar o alcance das interações moleculares e evitar que as moléculas de uma determinada célula unitária interajam com sua própria imagem em células periódicas adjacentes.

Figura 2 - Representação das condições de contorno periódicas para um sistema em duas dimensões.



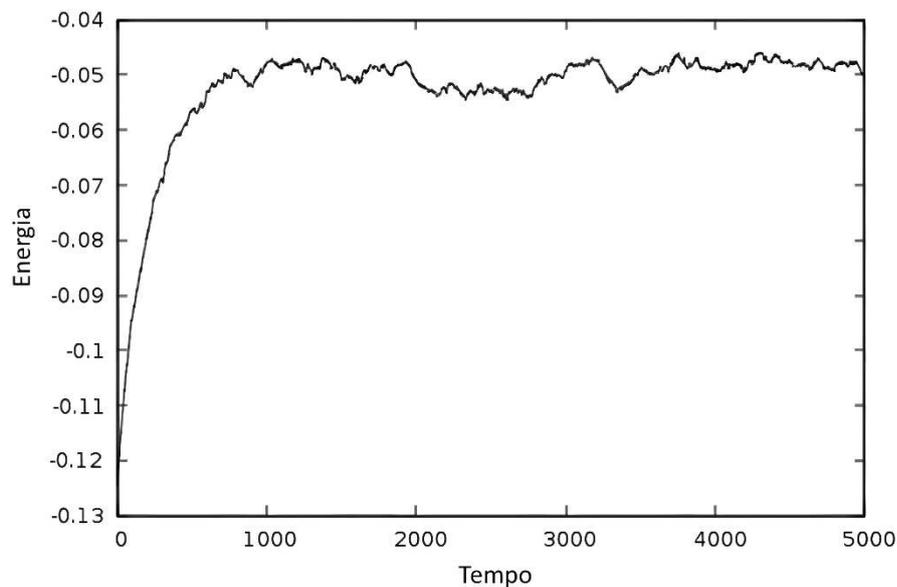
Fonte: Braun *et al.* (2018)

De forma geral, as configurações da simulação estão fortemente relacionadas com as características do sistema modelado. Entretanto, é possível listar etapas gerais comumente empregadas que favorecem bons resultados. Primeiramente, é importante que o sistema passe por uma etapa de minimização de energia, cujo objetivo é encontrar uma configuração inicial adequada (i.e., posições) para evitar que interações moleculares anormais, causadas por uma grande proximidade entre os átomos, possam deslocar as moléculas por distâncias extremamente elevadas causando a falha do experimento. Há diversos algoritmos que podem ser utilizados nesta etapa como o método do gradiente conjugado, por exemplo (Bitzek *et al.*, 2006). Além da configuração inicial, é preciso definir as velocidades iniciais de cada átomo de forma que obedeçam à distribuição de Maxwell-Boltzmann na temperatura do experimento (Braun *et al.*, 2018).

Usualmente a energia do sistema nas etapas iniciais da simulação é bastante

elevada, sendo necessário monitorar sua evolução por tempo suficiente até que se alcance a condição de equilíbrio. A Figura 3 ilustra o comportamento da energia de um sistema genérico ao longo da simulação. É possível observar a estabilização da energia do sistema a partir do momento em que sua variação ocorre em torno de um valor médio, sem apresentar tendência de alteração (Silva, 2017).

Figura 3 - Comportamento da energia em função do tempo de simulação para um sistema genérico.



Fonte: Silva (2017).

Outra estratégia para melhorar a representatividade dos resultados consiste em estabelecer períodos de equilibração e de produção. A equilibração simboliza o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio, enquanto que o período de produção será aquele considerado para o cálculo das estatísticas e resultados da simulação. Esse procedimento reduz a influência que os estados de baixa probabilidade poderiam causar nos resultados (Grossfield *et al.*, 2018).

As técnicas descritas até então propõem-se a reduzir a parcela sistemática do erro experimental. O erro aleatório, apesar de não poder ser eliminado, pode ser atenuado selecionando e configurando apropriadamente o ensemble estatístico, que consiste em um conjunto de prováveis configurações do sistema nas condições termodinâmicas do experimento (Frenkel; Smit, 2001).

### 2.1.3 Ensembles

Os principais ensembles estatísticos empregados nos estudos de simulação molecular são o microcanônico (NVE), canônico (NVT), grande canônico ( $\mu$ VT) e isobárico-isotérmico (NPT). O que diferencia cada ensemble é o conjunto de propriedades termodinâmicas que são mantidas constantes para gerar os milhares de estados prováveis do sistema.

O ensemble microcanônico, por exemplo, assume que o número de moléculas, o volume e a energia do sistema são constantes, ou seja, trata-se de um sistema fechado que não interage com a vizinhança. Este ensemble não corresponde a uma situação experimental realista por conta da dificuldade prática em se manter a energia fixa. Entretanto, costuma ser utilizado para reproduzir o movimento browniano das moléculas nas etapas iniciais de um protocolo de simulação. Já o ensemble canônico (NVT) considera que o número de moléculas, o volume e a temperatura do sistema são constantes. A temperatura do sistema se mantém constante através da troca de energia com a vizinhança. O formalismo canônico se assemelha a um arranjo experimental onde um sistema fechado (sem troca de partículas) encontra-se em contato com um banho térmico para manter sua temperatura constante. O estudo de sistemas abertos, onde ocorre a troca de partículas com a vizinhança, baseia-se no ensemble grande canônico ( $\mu$ VT). Neste ensemble ocorre a troca de energia e de partículas com a vizinhança para se manter a temperatura e o potencial químico constantes, respectivamente. Por fim, os sistemas modelados por meio do ensemble NPT apresentam sua pressão e temperatura constantes mediante ajustes de volume e pela troca de energia com a vizinhança, respectivamente. As hipóteses de pressão e temperatura constante permitem que seja possível reproduzir experimentos para estudar o equilíbrio de fases (Yilbas, 2018).

As hipóteses de temperatura e pressão constante nos ensembles são asseguradas por intermédio de algoritmos numéricos conhecidos como termostato (controle de temperatura) e barostato (controle de pressão). Estes algoritmos introduzem pequenas perturbações no sistema para simular a interação com a vizinhança, mantendo a condição (temperatura e/ou pressão) no valor desejado. Existem diversas formulações para estes algoritmos como os termostatos de Nosé-Hoover (Hünenberger, 2005), Berendsen (Berendsen *et al.*, 1984) e Langevin (Schneider; Stoll, 1978) e os barostatos de Andersen (Andersen, 1980) e Berendsen (Berendsen *et al.*, 1984), por exemplo. A simples aplicação de um termostato/barostato não irá assegurar que a propriedade termodinâmica se mantenha no valor desejado durante todo o curso da simulação; portanto, assim como nas etapas anteriores, é preciso configura-lo de forma apropriada.

### 2.1.4 Cálculo de propriedades

Alguns parâmetros da simulação como a temperatura, por exemplo, podem ser obtidos a partir de correlações diretas com a energia cinética dos átomos (Hernández, 2008), conforme ilustrado na Equação 2.

$$T_{INST} = \frac{2}{gk_B} E_k \quad (2)$$

Entretanto, o cálculo de propriedades de transporte como a viscosidade ou de propriedades associadas com o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas, como a tensão interfacial, por exemplo, são possíveis mediante a utilização de métodos específicos por meio de simulações de dinâmica molecular fora do equilíbrio (NEMD, do inglês Nonequilibrium Molecular Dynamics) e de dinâmica molecular em equilíbrio (EMD, do inglês Equilibrium Molecular Dynamics).

#### 2.1.4.1 Viscosidade

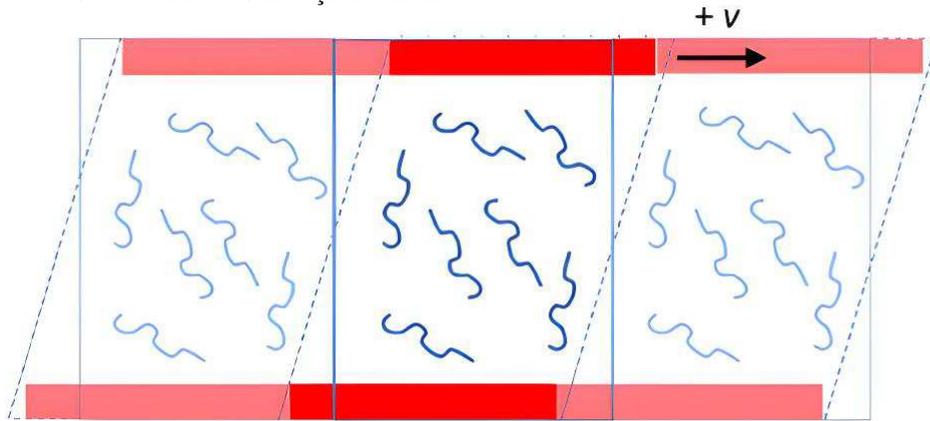
A viscosidade pode ser compreendida como a propriedade de um fluido resistir ao cisalhamento ou ainda como a medida do atrito interno de um fluido (Matos, 2011). Zhang *et al.* (2015) mencionam que há diversos métodos disponíveis para estimar a viscosidade por meio da simulação molecular. Um dos métodos mais difundidos se baseia nas relações de Green-Kubo por conta de sua simplicidade na implementação. Nesta abordagem, a viscosidade apresenta uma relação de dependência com uma função de autocorrelação das componentes não-diagonais do tensor pressão (Equação 3) sendo integrada ao longo de uma simulação EMD (Allen; Tildesley, 1989).

$$\mu = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{\alpha\beta}(t) \cdot P_{\alpha\beta}(0) \rangle dt \quad (3)$$

Outra forma de se calcular a viscosidade é através de simulações de dinâmica molecular NEMD. Neste método, o experimento consiste em simular o deslocamento do fluido confinado entre placas paralelas, com uma das placas se mantendo fixa e a outra se movendo com velocidade constante graças a aplicação de uma taxa de cisalhamento - Figura 4 -, (Ewen

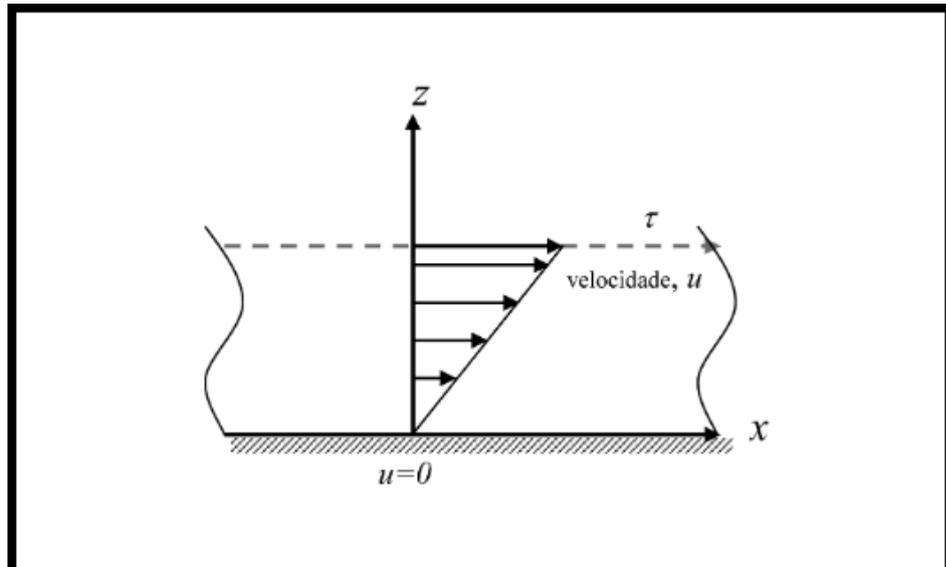
*et al.*, 2018), levando ao deslocamento das camadas adjacentes do fluido e ao desenvolvimento de um gradiente interno de velocidades perpendicular à direção de cisalhamento (Figura 5). Dessa forma, assumindo que a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidades, isto é, a taxa de deformação, é linear (Equação 4) determina-se a viscosidade ao calcular a constante de proporcionalidade  $\mu$  (Lin; Kedzierski, 2020).

Figura 4 – Esboço da deformação relativa de um sistema quando submetido à tensão de cisalhamento em simulações NEMD.



Fonte: Adaptado de Ewen *et al.* (2018).

Figura 5 - Representação do gradiente de velocidades gerado pela aplicação de uma taxa de cisalhamento  $\tau$ .



Fonte: Costa (2010).

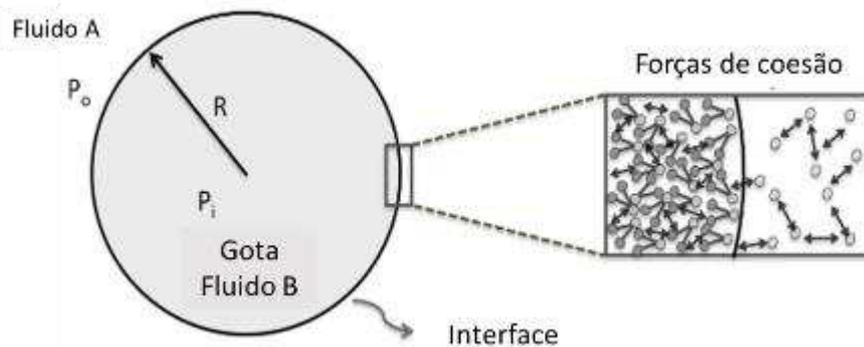
$$P_{\alpha\beta} = -\mu \frac{dv_{\alpha}}{d\beta} \quad (4)$$

### 2.1.4.2 Tensão interfacial

A tensão interfacial entre dois fluidos imiscíveis é uma propriedade influenciada pelas forças de coesão atuando na reorganização das moléculas presentes na interface, sendo geralmente referenciada como energia livre por unidade de área (Adamson, 1997).

A Figura 6 apresenta uma ilustração do balanço das forças de coesão que ocorre na interface entre dois fluidos imiscíveis. As moléculas próximas à interface apresentam maior afinidade com as moléculas dentro do volume do próprio fluido do que com as moléculas da outra fase. Essa diferença de afinidade gera uma lacuna energética dando origem a tensão interfacial (Carlson, 2012).

Figura 6 – Balanço entre as forças de coesão existentes na interface entre dois líquidos imiscíveis resultando na tensão superficial.



Fonte: Adaptado de Carlson (2012).

A tensão interfacial é uma propriedade de grande interesse na indústria de óleo e gás, principalmente na avaliação e utilização dos métodos de recuperação avançada quando se deseja ter um acréscimo no fator de recuperação de petróleo do reservatório. Essa propriedade é determinante para o bom resultado dos métodos de recuperação, pois afeta a forma que o fluido se distribui pelo meio poroso, isto é, a molhabilidade no interior do reservatório (Mejia *et al.*, 2014).

Existem diversos modelos empíricos para estimar a tensão interfacial, tais como os modelos propostos por Macleod (Macleod, 1923), Firoozabadi e Ramey (Firoozabadi; RAMEY, 1988), Danesh (Danesh, 1998), Liu *et al.* (Liu *et al.*, 2016), entre outros. Os modelos empíricos apresentam a vantagem de fornecer estimativas para a tensão interfacial sem a necessidade de novos experimentos, contudo sua aplicação está limitada aos sistemas e às condições experimentais avaliadas.

O modelo de Macleod destaca-se por sua posição de vanguarda e determina a tensão interfacial a partir da diferença entre as densidades da fase líquida e vapor. A Equação 5 corresponde a este modelo, onde  $\gamma$  é a tensão interfacial,  $\rho_L$  e  $\rho_V$  a densidade das fases líquida e vapor, respectivamente, e  $C$  uma constante ajustada de acordo com a substância e as condições experimentais. Em seu trabalho, Macleod (1923) afirma que a densidade é uma propriedade que reflete o distanciamento entre as moléculas podendo ser correlacionada com a tensão interfacial. Apesar de sua simplicidade este modelo não apresentou boas estimativas para moléculas polares (e.g. álcool).

$$\gamma = C(\rho_L - \rho_V)^4 \quad (5)$$

A partir do estudo de Macleod outros modelos foram surgindo para descrever a tensão interfacial entre diferentes substâncias. Firoozabadi e Ramey (1988) propuseram uma relação para estimar a tensão interfacial em sistemas contendo hidrocarbonetos e água em condições de reservatório. Eles identificaram que a diferença de densidades entre as fases exibiu uma correlação linear com um fator calculado a partir da tensão interfacial em conjunto com a diferença de densidades e a temperatura reduzida do hidrocarboneto. A Equação 6 exibe o fator da correlação proposto por Firoozabadi e Ramey onde  $\sigma$  representa a tensão interfacial,  $\Delta\rho$  a diferença de densidades e  $T_R$  a temperatura reduzida do hidrocarboneto.

$$\left[ \left( \frac{\sigma^{0.25}}{\Delta\rho} \right) T_R^{0.3125} \right] \quad (6)$$

A representatividade das estimativas obtidas a partir de modelos empíricos dependerá da qualidade dos dados experimentais obtidos. Jennings e Newman (1971) apontaram que equipamentos com selos fabricados em materiais orgânicos diferentes de teflon (PTFE - politetrafluoretileno) geram resultados sistematicamente inferiores. Desprezar esse tipo de detalhe poderá arruinar os resultados e comprometer a aplicação dos modelos concebidos.

É possível determinar a tensão interfacial a partir das técnicas de simulação molecular. Mejia *et al.* (2014) desenvolveram um estudo utilizando a equação do potencial de Mie para determinar a tensão interfacial e as propriedades do equilíbrio líquido-vapor de hidrocarbonetos. A metodologia adotada utilizou as componentes do tensor pressão calculadas durante simulação na relação deduzida por Hulshof (1900), apresentada na Equação 7. Nesta

equação  $\gamma$  é a tensão interfacial,  $z$  representa a dimensão perpendicular à interface e  $P_{\alpha\alpha}$  as componentes do tensor pressão ( $\alpha = x, y$  ou  $z$ ). O fator de  $1/2$  é adotado para considerar as duas interfaces que surgem na região de imiscibilidade entre as fases.

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ P_{zz}(z) - \frac{P_{xx}(z) + P_{yy}(z)}{2} \right] dz \quad (7)$$

## 2.2 Biolubrificantes

A principal função dos lubrificantes é reduzir o atrito e o desgaste de parte móveis para que o movimento relativo entre elas aconteça com menor consumo de energia. Em linhas gerais, os lubrificantes são constituídos por uma mistura de óleo básico e aditivos. O óleo básico representa a maior parte de sua composição, aproximadamente 93%, enquanto que os 7% remanescentes correspondem aos aditivos químicos que podem ser adicionados para melhorar propriedades e características do óleo básico, como sua estabilidade, por exemplo, ou mesmo visando atuar diretamente na superfície do metal (Mang; Dresel, 2007).

A maioria dos óleos básicos empregados são obtidos a partir do refino do petróleo, conhecidos como óleo básicos minerais. Apesar de apresentarem propriedades interessantes como baixa volatilidade e boa estabilidade, os óleos básicos minerais não podem ser descartados diretamente na natureza por conta dos impactos destrutivos para a fauna e flora. A título de exemplo, a contaminação de água com óleo na concentração de 1 ppmv já é suficiente para alterar o palato, enquanto concentrações na ordem de 30-40 ppmv já se tornam tóxicas para a fauna marinha (Kajdas, 2014).

Uma das formas de descartar lubrificantes usados consiste no seu reprocessamento visando recuperar suas características originais, estratégia conhecida como rerrefino. O produto final do reprocessamento é um óleo básico de qualidade inferior ao óleo básico original que necessita de uma maior quantidade de aditivos para assegurar seu bom desempenho. Essa estratégia se torna inviável caso não existam incentivos governamentais em virtude do baixo valor agregado do óleo básico recuperado. Uma segunda alternativa seria realizar a queima do lubrificante em condições controladas, todavia a geração de emissões torna-se um fator crítico (Mang; Dresel, 2007).

Com as atenções voltadas para o controle de emissões de poluentes (Souza; Corazza, 2017), verifica-se o crescente incentivo às iniciativas tecnológicas para acelerar a decomposição dos lubrificantes, reduzindo os impactos ambientais. Os principais esforços estão

ligados ao desenvolvimento de lubrificantes renováveis e biodegradáveis, denominados biolubrificantes.

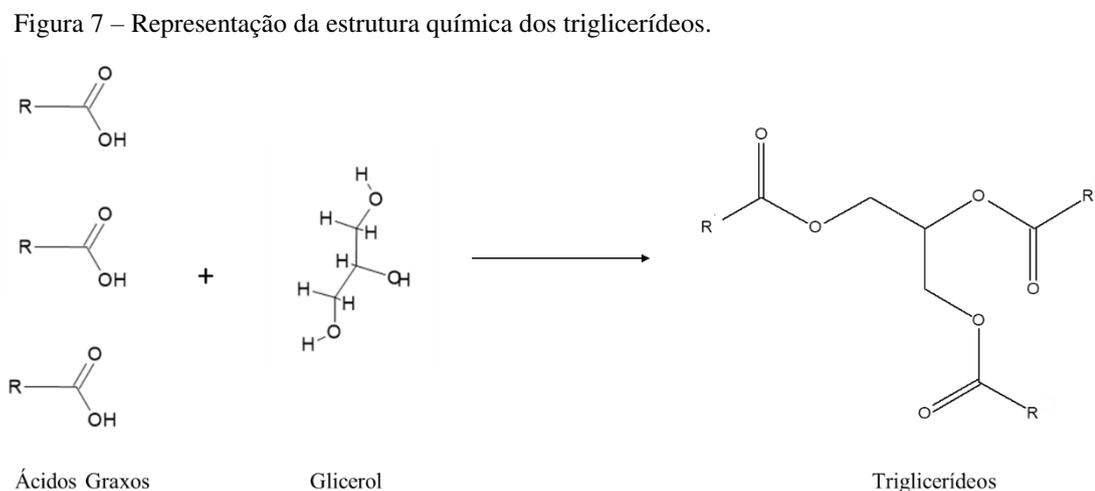
De acordo com a norma europeia EM 16807 do comitê Europeu de normalização (CEN), um lubrificante é considerado biodegradável caso apresente mais de 60% de degradação em 28 dias, determinada conforme norma 301 da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD). Os biolubrificantes são obtidos a partir de óleos vegetais *in natura* ou modificados, os quais costumam apresentar biodegradabilidade em torno de 90%, bastante superior à biodegradabilidade dos óleos minerais que gira em torno de 20% (Matos, 2022).

A utilização de óleos vegetais como base para óleo lubrificantes é uma opção interessante, pois conferem excelente lubricidade, não são tóxicos, são biodegradáveis, apresentam alto ponto de fulgor, alto índice de viscosidade e não apresentam enxofre em sua composição. Todavia, estes óleos podem sofrer por problemas de estabilidade térmica e oxidativa, gerando compostos insolúveis devido à presença das ligações duplas em sua estrutura que poderão levar ao aumento de viscosidade (Rinaldi *et al.*, 2011).

As limitações apresentadas pelos óleos vegetais podem ser atenuadas por meio de reações químicas como a transesterificação, por exemplo, ou pelo uso de aditivos.

### 2.2.1 Óleos vegetais

Rinaldi *et al.* (2007) explica que os óleos vegetais são formados em sua maioria por triglicerídeos (glicerol e ácidos graxos condensados). A Figura 7 exibe uma representação genérica da estrutura química dos triglicerídeos.



Fonte: elaborada pelo autor.

A estrutura do radical alifático ligado ao grupo carboxila dos ácidos graxos influencia diretamente nas propriedades do óleo vegetal. Estes radicais podem se diferenciar pelo comprimento da cadeia de átomos e pelo tipo das ligações, por exemplo. Os ácidos graxos são denominados saturados caso não existam ligações duplas em sua estrutura e insaturados quando existe pelo menos uma ligação dupla (Matos, 2011).

A Tabela 1 apresenta uma comparação da temperatura de fusão de três ácidos graxos saturados com cadeias de comprimentos distintos. Observa-se a variação da temperatura de fusão em razão da mudança no comprimento da cadeia de hidrocarbonetos.

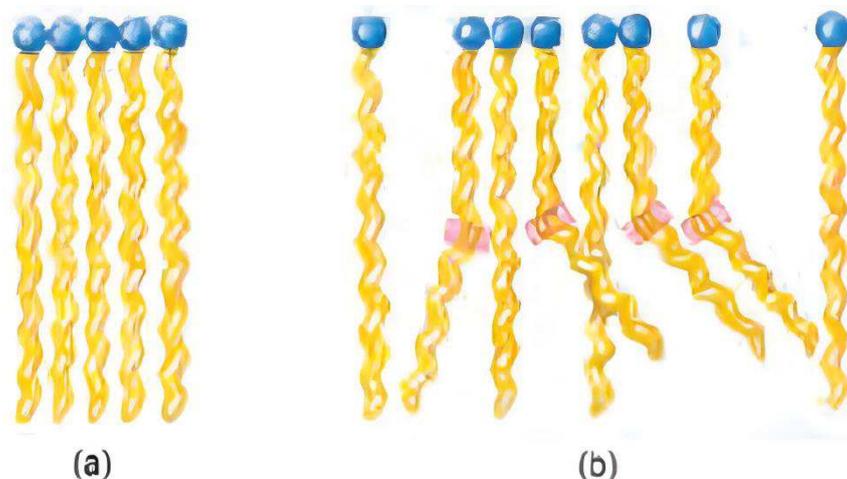
Tabela 1 - Fórmula estrutural e ponto de fusão de ácidos graxos saturados.

Nome comum	Fórmula estrutural	T <sub>Fusão</sub> (°C)
Ácido láurico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	44,2
Ácido mirístico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	52,0
Ácido palmítico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	63,1

Fonte: Matos (2011).

A presença de ligação dupla impede a livre rotação dos átomos de carbono. Esta característica influencia diretamente no ponto de fluidez do óleo em razão de impossibilitar que as moléculas adquiram um arranjo cristalino. O arranjo de organização de ácidos graxos saturados e insaturados é ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Organização de moléculas de ácidos graxos saturados (a) e insaturados (b).



Fonte: Adaptado de Matos (2011).

A Tabela 2 contém a composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais

comumente encontrados. Essa variedade de composição irá conferir características e propriedades distintas a cada óleo.

Tabela 2- Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.

Óleo	Composição em ácidos graxos (% m/m)						
	Láurico	Mirístico	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolênico
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-
Amendoim	-	0,5	6,0 – 11,4	3,0 – 6,0	42,3-61	13-33,5	-
Babaçu	44 - 45	15 – 16,5	5,8 – 8,5	2,5 – 5,5	12 – 16	1,4 – 2,8	-
Coco	44 – 51	13 – 18,5	7,5 – 11	1 – 3	5 – 8,2	1,0 – 2,6	-
Girassol	-	-	3,6 – 6,5	1,3 – 3	14 – 43	44 - 68	-

Fonte: Matos (2011).

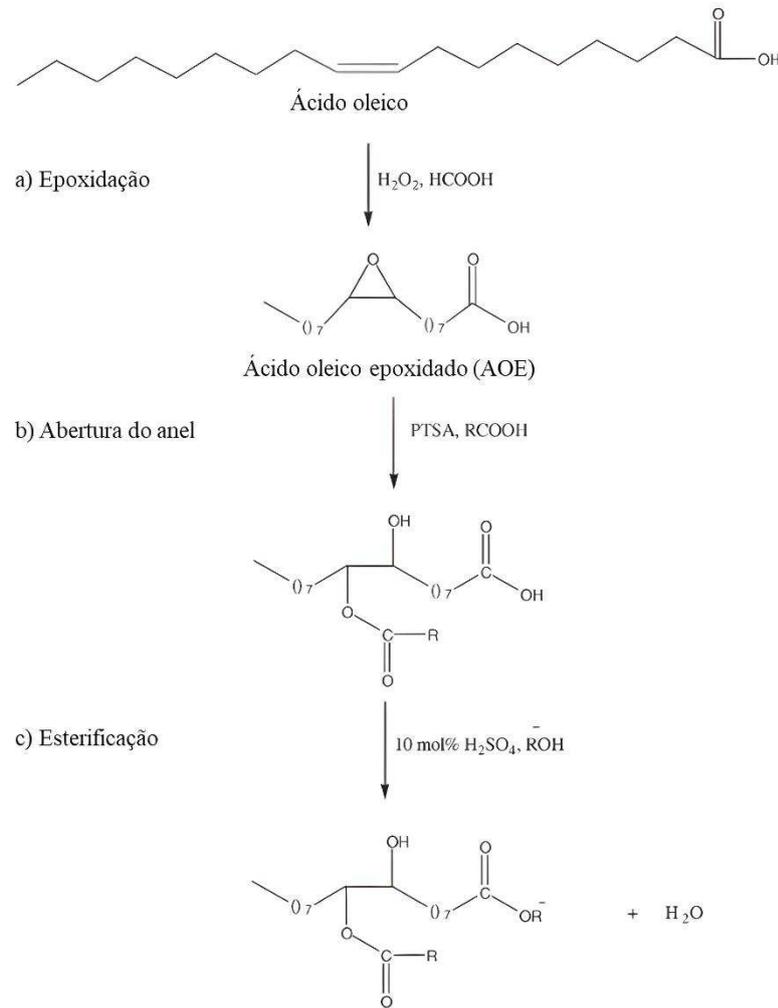
### 2.2.1.1 Transformação química

A transformação química dos óleos vegetais consiste na modificação de sua estrutura por meio de reações químicas, tais como, a epoxidação, a formação de estolides ou transesterificação, por exemplo. Estas rotas se utilizam da ligação dupla entre os átomos de carbono para promover as alterações necessárias.

Na rota da epoxidação inicialmente acontece a conversão do ácido graxo insaturado a epóxido. A alta reatividade do anel oxirânico destes compostos favorece sua reação com diversas substâncias, tais como, ácidos, bases, agentes redutores e alguns agentes oxidantes (LEHNEN, 2011). A etapa seguinte é a abertura do anel na presença de ácido, levando a formação de mono-aquil ésteres, e por fim acontece a reação de esterificação produzindo um diéster (Salimon; Salih; Yousif, 2010).

A transformação do ácido oleico por meio da rota de epoxidação é apresentada na Figura 9. Neste exemplo, verifica-se a utilização de peróxido de hidrogênio como agente epoxidante na primeira etapa. A abertura do anel do ácido oleico epoxidado (AOE) acontece em meio ácido e a esterificação conduzida com álcool (e.g. butanol) na presença de 10% mol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Salimon; Salih; Yousif, 2010).

Figura 9 - Produção de composto diéster a partir da epoxidação do ácido oleico.



Fonte: Adaptado de Salimon; Salih; Yousif (2010).

### 2.2.2 Aditivos

Os aditivos são compostos químicos adicionados aos óleos básicos minerais/vegetais visando melhorar suas características, atenuando algum de seus aspectos negativos, como a baixa estabilidade à oxidação, por exemplo, e até mesmo conferir-lhes novas propriedades. Estes compostos podem atuar alterando as propriedades químicas do óleo básico ou mesmo diretamente na interação do lubrificante com a superfície metálica. Entretanto, é oportuno pontuar que nem todas as propriedades dos lubrificantes podem ser alteradas por meio dos aditivos. Não é possível, por exemplo, modificar a compressibilidade da substância ou sua estabilidade térmica (Mang; Dresel, 2007).

### 2.3 Petróleo e gás

O petróleo e o gás natural são combustíveis fósseis formados por meio de processos de decomposição natural de material orgânica sendo predominantemente utilizados como fonte de energia na sociedade e na indústria, mas também podem ser empregados como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos como plásticos, tintas e fibras sintéticas, por exemplo (Wauquier, 1995).

Os hidrocarbonetos, compostos formados por átomos de carbono e hidrogênio, são os principais constituintes do petróleo e do gás natural. Podem se apresentar de formas variadas, seja pelo tamanho da cadeia, pelo número de ramificações ou tipo de ligações. Estão presentes hidrocarbonetos do tipo parafínicos, que se apresentam em cadeias abertas saturadas, incluindo desde moléculas simples como o metano ( $\text{CH}_4$ ), componente majoritário do gás natural, até compostos com 38 átomos de carbono que solidificam em temperatura ambiente. Além das parafinas, compostos cíclicos saturados (naftênicos) e insaturados (aromáticos) também fazem parte de sua composição (Speight, 2014). A Tabela 3 apresenta um resumo das informações gerais das séries de hidrocarbonetos existentes no petróleo.

A presença dessa variedade de compostos repercute diretamente em suas propriedades e no tipo e na quantidade de produtos que podem ser obtidos. Uma das propriedades mais utilizadas é a densidade geralmente expressa em graus API ( $^{\circ}\text{API}$ ), uma escala de medição de densidade (ASTM, 2023). Essa escala de medição é comumente empregada para classificar petróleo e seus derivados de maneira relativa como leve, médio ou pesado.

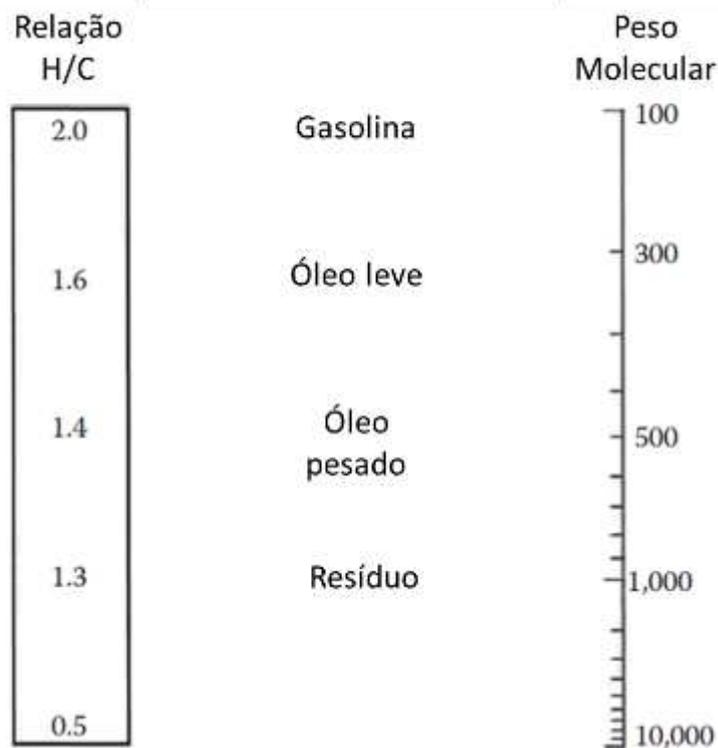
De acordo com Speight (2014), apesar de a classificação relativa a partir do  $^{\circ}\text{API}$  ter um caráter arbitrário, pode-se considerar como petróleo pesado aquele que apresenta elevada viscosidade e baixo  $^{\circ}\text{API}$ , geralmente abaixo de 20. A densidade do petróleo varia de maneira inversamente proporcional à relação H/C do petróleo, de forma que óleos e combustíveis mais pesados apresentam baixa relação H/C (Figura 10).

Tabela 3 - Informações gerais dos tipos de hidrocarbonetos presentes no petróleo.

Série química	Fórmula geral	Exemplo	
		Nome	Fórmula
Parafinas	$C_nH_{2n+2}$	Decano	$C_{10}H_{22}$
Naftênicos	$C_nH_{2n}$	Metilciclopentano	$C_6H_{12}$
Aromáticos	$C_nH_{2n-6}$	Benzeno	$C_6H_6$

Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 10 - Teor relativo de hidrogênio (relação H/C) de petróleo e derivados.



Fonte: elaborada pelo autor.

Do ponto de vista energético e ambiental é mais interessante utilizar combustíveis que apresentem elevada relação H/C e alta capacidade energética, favorecendo uma combustão com menor emissão de  $CO_2$  (Ferreira, 2017).

### 2.3.1 Aspectos ambientais

De acordo com as projeções divulgadas no relatório analítico bp Energy Outlook 2023 (BP, 2023), espera-se que haja uma redução na participação relativa de óleo e gás natural na matriz energética mundial, estimulada por incentivos ao uso de fontes renováveis, tais como, energia solar e eólica. Apesar disso, a demanda energética mundial continuará concentrada no

uso de combustíveis fósseis pelos próximos 20 anos.

As preocupações com o clima têm fomentado diversas iniciativas para promover a descarbonização da matriz energética, buscando combater as mudanças climáticas provocadas especialmente pelo aumento nas emissões de gases de efeito estufa (GEE). Os principais gases responsáveis pela ocorrência desse fenômeno são o vapor d'água, metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sendo este último considerado o responsável por 60% dos efeitos adversos (Houghton *et al.*, 2001). Ao serem lançados na atmosfera esses gases acumulam uma maior quantidade de calor resultando no aquecimento global que, conforme análises publicadas pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC, 2022), têm sido o principal agente causador de diversas catástrofes globais como inundações, derretimento de geleiras, aumento do nível do mar, secas e ondas de calor, por exemplo.

Souza e Corazza (2017) apresentam uma análise das políticas para combater as mudanças climáticas com destaque ao Acordo de Paris, um tratado global adotado em 2015 pelos países signatários da Convenção-Quadro das Nações Unidas para Mudanças Climáticas (UNFCCC). Por meio deste acordo os governos se comprometeram em manter o aumento da temperatura média mundial abaixo de 2 °C, buscando limitar seu aumento a 1,5 °C. Nesse sentido, o Brasil comprometeu-se a reduzir as emissões de GEE em 37% abaixo dos níveis de 2005 até 2025, com uma contribuição subsequente para alcançar uma redução de 43% até 2030. O governo brasileiro planeja atingir essas metas aumentando a participação de bioenergia sustentável na sua matriz energética para aproximadamente 18% até 2030, restaurando e reflorestando 12 milhões de hectares de floretas, bem como estimulando a participação de energias renováveis (Brasil, 2019).

As medidas adotadas para reduzir a emissão de GEE podem ser categorizadas em três grupos: i) aumento da eficiência energética; ii) redução da intensidade de carbono; e iii) captura e armazenamento de carbono (do inglês *Carbon Capture and Storage* – CCS). A modernização de equipamentos domésticos, um melhor aproveitamento da iluminação natural e o uso de sistemas de automação e controle são ações voltadas ao aumento da eficiência energética. Por sua vez, a redução da intensidade de carbono tem sido alcançada através de estímulos à utilização de combustíveis renováveis em substituição aos combustíveis fósseis, ou mesmo pela substituição de combustíveis de alto teor de carbono, como o carvão, por alternativas menos poluentes, como o gás natural. Os dois primeiros grupos de ações são voltados diretamente à redução das emissões, enquanto o terceiro grupo envida esforços para remover o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) da atmosfera, recorrendo a tecnologias de captura, ou sequestro, de carbono (Yamasaki, 2003).

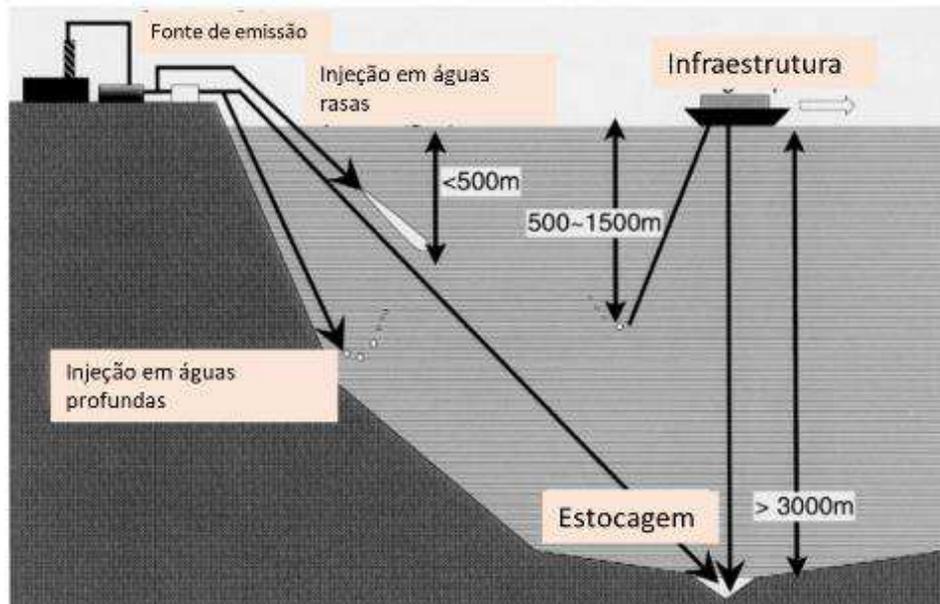
### 2.3.1.1 Captura e armazenamento de carbono

A expansão das energias renováveis e os diversos avanços tecnológicos no cotidiano da sociedade e nas atividades industriais não são capazes de equilibrar o balanço de emissões de GEE, consolidando a importância do desenvolvimento de tecnologias de captura de carbono para a descarbonização (BP, 2023).

Os processos de captura e armazenamento de carbono contribuem com a descarbonização por meio da remoção do CO<sub>2</sub> da atmosfera, por meio de processos naturais ou artificiais, bem como evitando sua liberação no meio ambiente, reduzindo as emissões. Os processos naturais ocorrem principalmente em oceanos e florestas pelo mecanismo da fotossíntese capturando o CO<sub>2</sub> e lançando O<sub>2</sub> na atmosfera. Os processos artificiais atuam acelerando a remoção do CO<sub>2</sub> da atmosfera, principalmente pela injeção direta do CO<sub>2</sub> no oceano ou em reservatórios de óleo e gás (Figura 11). A injeção no oceano apresenta como desvantagem os possíveis impactos da acidificação da água na fauna marinha (Barry *et al.*, 2004), enquanto a injeção em reservatórios de óleo e gás se apresenta como uma alternativa mais atrativa por conta do seu nível de maturidade tecnológica.

Um dos principais aspectos que têm estimulado a aplicação dos métodos de injeção de CO<sub>2</sub> em reservatório como uma alternativa à descarbonização é o fato de esta tecnologia já ser empregada pela indústria do petróleo há anos como um método de recuperação avançada de reservas, denominado como *Enhanced Oil Recovery* (EOR). Esse fato possibilita o reaproveitamento da infraestrutura de injeção atualmente existente em futuros projetos de captura, assim como se beneficia de todo o conhecimento acumulado sobre a dinâmica da interação fluido-rocha e das formações geológicas (Doan *et al.*, 2023).

Figura 11 - Ilustração das opções de injeção de CO<sub>2</sub> em ambiente marinho.



Fonte: Adaptado de Yamsaki (2003).

Nesse sentido, a compreensão dos fatores que influenciam a natureza das interações entre fluidos e rochas reservatórios é crucial, evidenciando a importância de propriedades como a tensão interfacial.

### **3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E DA VISCOSIDADE EM BIOLUBRIFICANTES**

#### **3.1 Introdução**

Um dos principais problemas ambientais da atualidade são as mudanças climáticas causadas em decorrência das atividades humanas. Diversas iniciativas a nível mundial vêm sendo criadas para promover o uso de produtos biodegradáveis. Em 2021, a 21ª Conferência do Clima (COP21) teve como principal objetivo estabelecer ações de combate às mudanças climáticas para reduzir a emissão de gases de efeito estufa e diminuir o aumento da taxa de aquecimento global (NAÇÕES UNIDAS, 2015). Nos Estados Unidos, por exemplo, o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) criou o programa BioPreferred® para incentivar o mercado de produtos biodegradáveis, que conta com a participação de mais de 3000 empresas (USDA, 2021).

No âmbito do Brasil, os compromissos firmados na COP21 foram formalizados por meio do lançamento do programa RenovaBio, que ficou conhecido como a política nacional dos biocombustíveis. Este programa busca fomentar a economia de baixo carbono por meio de três eixos estratégicos: metas de descarbonização; certificação da produção; e créditos de descarbonização (CBIO). Estes créditos foram definidos de forma que uma unidade de CBIO é igual a uma tonelada de emissões evitadas, que equivale ao replantio de sete árvores. O programa almeja uma compensação de emissões de gases na ordem de 5 bilhões de árvores até 2029 (SPG, 2022).

A inserção e incentivo ao uso de biocombustíveis na matriz energética brasileira está alinhada com o esforço mundial para a redução da dependência nos derivados de petróleo. Este movimento também será importante no mercado de óleos lubrificantes com o estímulo ao uso dos biolubrificantes. Esses produtos possuem em sua composição óleos vegetais que apresentam alta biodegradabilidade e baixa ecotoxicidade. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) calcula que pelo menos 50% de todo volume mundial de lubrificantes acabe no meio ambiente, seja por evaporação, derramamento ou acidentes. Deste total, 95% correspondem a lubrificantes formulados com óleos minerais ou sintéticos não degradáveis (ANP, 2021).

Aliada à baixa ecotoxicidade e a menor emissão de gases de efeito estufa, as boas propriedades como a alta lubricidade, alto índice de viscosidade, baixa volatilidade e alto ponto de fulgor dos óleos vegetais estimulam sua utilização. Entretanto, sua baixa estabilidade termo-

oxidativa comparada a dos óleos minerais é um ponto de atenção (Salimon; Salih; Yousif, 2010).

A síntese de biolubrificantes é realizada a partir dos óleos vegetais com uso de aditivos. Os aditivos são capazes de conferir novas propriedades aos óleos vegetais e suprimir algumas características indesejáveis, contudo a estabilidade não é alterada. A modificação estrutural dos óleos vegetais tem sido o meio empregado para superar esta limitação. Embora possam ser encontrados diversos estudos sobre a síntese de biolubrificantes, ainda é preciso desenvolver novos produtos para atender o grande número de aplicações possíveis.

A grande quantidade de óleos vegetais existentes e as inúmeras rotas reacionais possíveis tornam a síntese dos biolubrificantes bastante desafiadora. Oliveira (2013), por exemplo, realizou modificações químicas em seu estudo com o óleo de soja refinado através da reação de transesterificação seguida da epoxidação, alcóxi-hidroxilação, di-hidroxilação e acetilação a fim de melhorar as características lubrificantes desse óleo. Em outro estudo foi utilizado biodiesel de mamona, de soja e de pinhão manso como matéria-prima para sintetizar óleos básicos biodegradáveis (Silva, 2012).

É de grande interesse que sejam desenvolvidas ferramentas que possam aperfeiçoar a síntese de biolubrificantes. A evolução dos modelos e algoritmos computacionais tem aumentado a representatividade de experimentos com simulação molecular permitindo sua aplicação com confiabilidade (Allen; Tildesley, 1989). A simulação molecular já vem sendo empregada em estudos para calcular a viscosidade de óleos lubrificantes (Gubbins; Moore, 2010; Ta *et al.*, 2015) e biolubrificantes (Liu *et al.*, 2019). Outro exemplo de aplicação foi apresentado por Santiago (2017) ao analisar as propriedades dos biolubrificantes sintetizados por Luna *et al.* (2015).

Desta forma, neste trabalho são aplicadas técnicas de simulação molecular utilizando um campo de força generalista, em conjunto com as relações de Green-Kubo e simulações NEMD, para determinar a densidade e a viscosidade dos seguintes biolubrificantes:

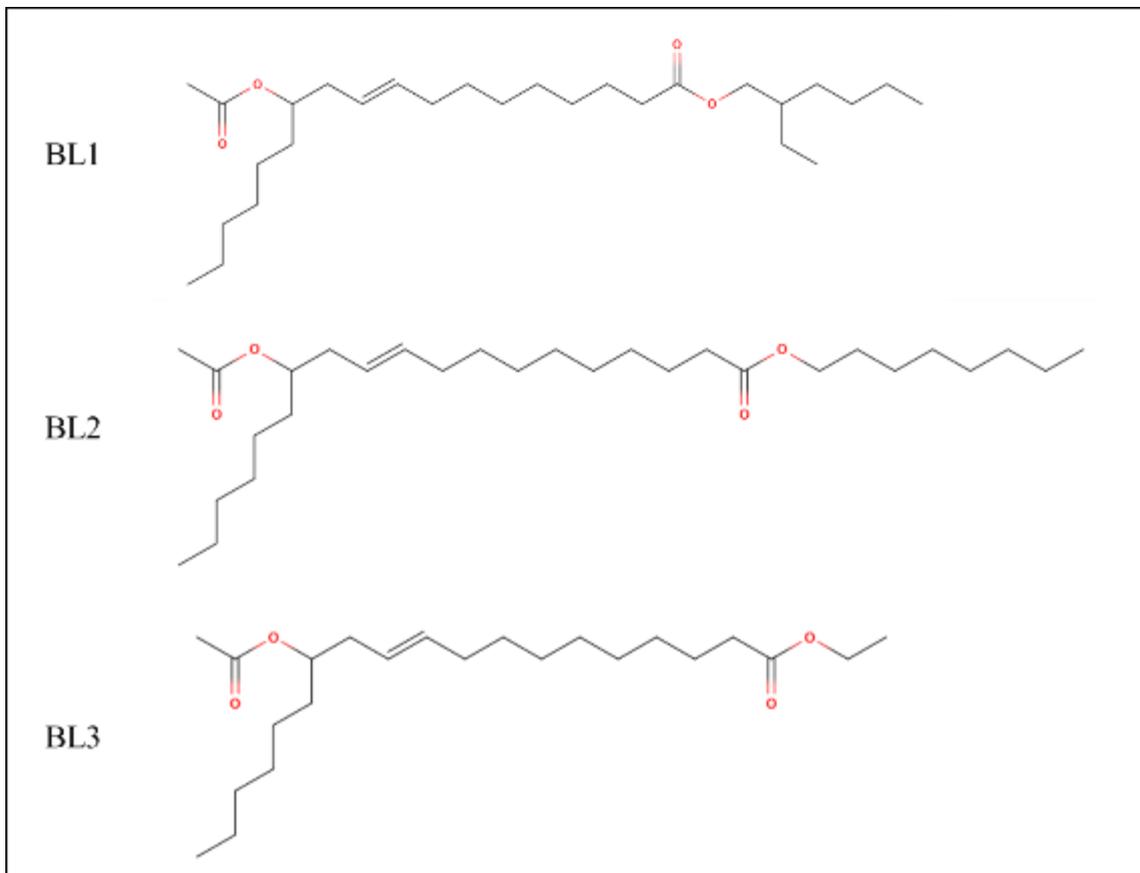
- a) BL1, BL2 e BL3, sintetizados por Luna *et al.* (2015);
- b) 18-2-18 e 18-9-18, diésteres apresentados no trabalho de Raghunanan e Narine (2016);
- c) C<sub>30</sub>-BPAOL1, proposto no estudo de Liu *et al.* (2019);
- d) T-TMPE, obtido por Moreira *et al.* (2022) a partir da reação de esterificação do óleo da Tilápia (TO).

## 3.2 Metodologia

### 3.2.1 Biolubrificantes

Três dos biolubrificantes avaliados neste trabalho foram sintetizados por Luna *et al.* (2015) a partir do ácido ricinoleico pelo processo de esterificação utilizando diferentes álcoois. Os produtos sintetizados foram identificados como BL1, BL2 e BL3. A Figura 12 apresenta a estrutura química dos três biolubrificantes.

Figura 12 - Estrutura química dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3.



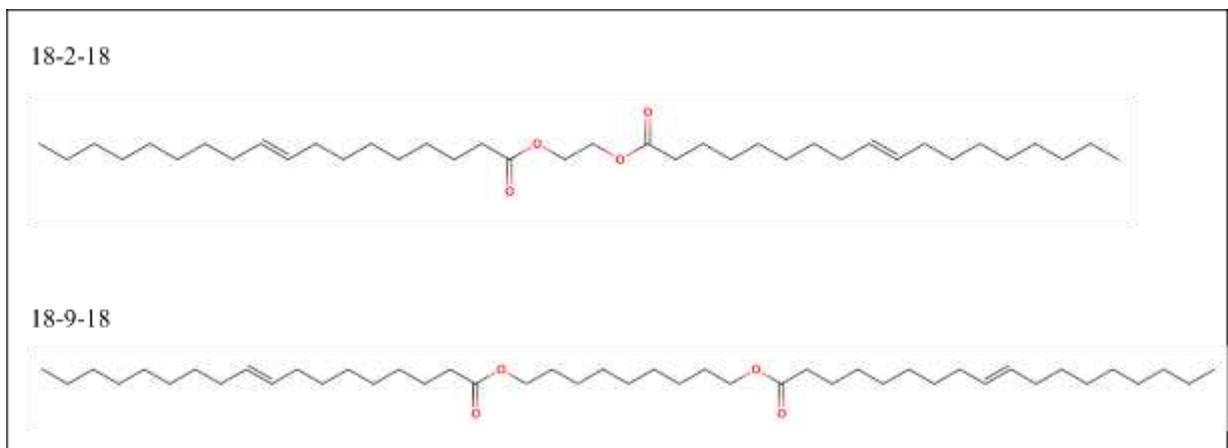
Fonte: Adaptado de Luna *et al.* (2015).

A determinação da viscosidade em duas temperaturas diferentes é importante para avaliar o efeito de suas alterações, permitindo estimar o índice de viscosidade (IV). O IV é um número adimensional, calculado a partir das viscosidades a 40 °C e 100 °C, que dá um indicativo do grau de variação da viscosidade de um produto em função da temperatura. A viscosidade de um produto que apresente alto IV, por exemplo, sofre pouca variação com a

mudança de temperatura. Os óleos são utilizados para aplicações de lubrificação quando o IV costuma ser superior a 100 (Santiago, 2017).

Os biolubrificantes diésteres 18-2-18 e 18-9-18 foram avaliados por Raghunanan e Narine (2016) com o intuito de identificar a influência que o número de átomos de carbono da cadeia alifática entre os dois grupos ésteres da molécula exerce sobre as propriedades térmicas e de transporte destes biolubrificantes. A estrutura química do 18-2-18 e do 18-9-18 é apresentada na Figura 13.

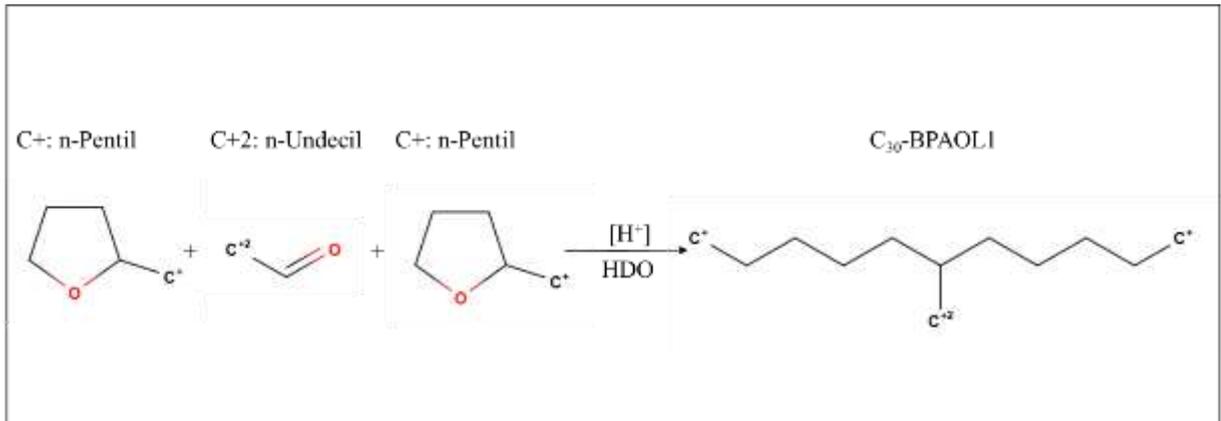
Figura 13 - Estrutura química dos biolubrificantes 18-2-18 e 18-9-18.



Fonte: Adaptado de Raghunana; Narine (2016).

Outro biolubrificante estudado foi o C<sub>30</sub>-BPAOL1 sintetizado por Liu *et al.* (2019). Este produto pertence à classe das bio-poli-alfa-olefinas (BPAOL) tendo sido obtido a partir da reação de acilação de um composto heterocíclico da classe dos furanos seguida por uma reação hidroxidação (HDO). A rota adotada para esta síntese permite que a estrutura química final da molécula seja modificada por efeito da alteração do tamanho da cadeia alifática do aldeído e do furano. A estrutura química do C<sub>30</sub>-BPAOL1 é ilustrada na Figura 14.

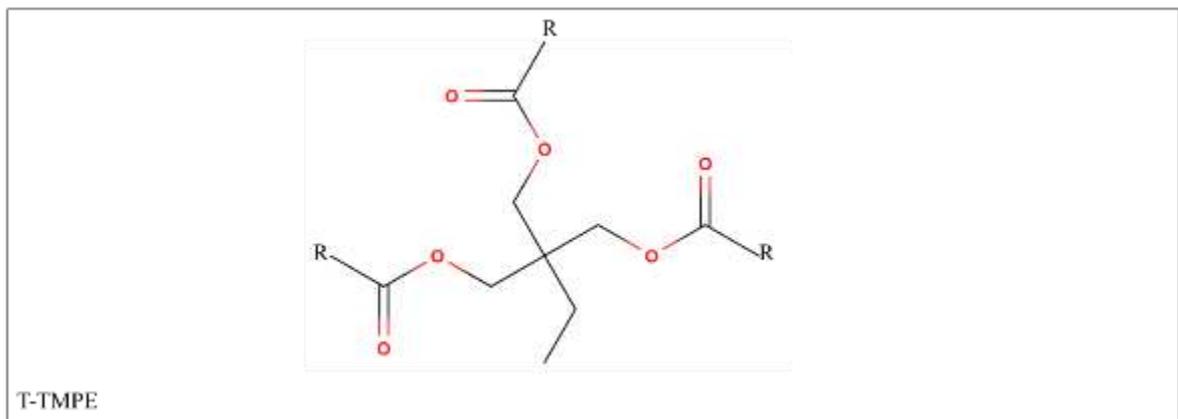
Figura 14 - Estrutura química do biolubrificante C<sub>30</sub>-BPAOL1.



Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2016).

Por fim, estudou-se o biolubrificante T-TMPE sintetizado por Moreira *et al.* (2022) a partir da reação de esterificação dos ácidos graxos presentes no óleo da Tilápia (TO) com trimetilolpropano (TMP) usando ácido p-toluenossulfônico (p-TSA) como catalisador. A estrutura química do T-TMPE é ilustrada na Figura 15 em que R corresponde ao ácido graxo oriundo do óleo da Tilápia, que será discutido em detalhes na seção 3.2.2.4.

Figura 15 - Estrutura química do biolubrificante T-TMPE.



Fonte: Adaptado de Moreira *et al.* (2022).

A viscosidade a 40 °C e a 100 °C dos biolubrificantes estudados estão sumarizadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Viscosidade a 40°C e 100 °C dos biolubrificantes avaliados neste estudo.

Biolubrificante	Fórmula	Viscosidade cinemática (cSt)	
		40 °C	100 °C
BL1	C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> O <sub>4</sub>	17,6	4,3
BL2	C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> O <sub>4</sub>	18,3	4,3
BL3	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>	9,9	2,8
18-2-18	C <sub>38</sub> H <sub>70</sub> O <sub>4</sub>	18,0	4,0
19-9-18	C <sub>45</sub> H <sub>84</sub> O <sub>4</sub>	30,0	9,0
C <sub>30</sub> -BPAOL1	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	11,84	3,19
T-TMPE	C <sub>57</sub> H <sub>110</sub> O <sub>6</sub>	53,70	10,23

Fonte: Adaptado de Luna *et al.* (2015), Raghunanan; Narine (2016), Liu *et al.* (2019) e Moreira *et al.* (2022).

### 3.2.1 Modelos moleculares

Existem algumas estratégias de simulação para modelar as moléculas em um experimento computacional, sendo as abordagens AA (átomo-átomo) e a AU (átomo unitário) as mais comuns. Nos modelos AA todos os átomos da molécula são representados de acordo com sua estrutura molecular, enquanto que nos modelos AU as moléculas são representadas por pseudoátomos formados por um conjunto de átomo agrupados. Devido à sua semelhança com o sistema real, a modelagem AA possui boa representatividade do sistema sendo apropriada para representar moléculas complexas e que apresentam polaridade. Já os modelos AU são interessantes na modelagem de sistemas que envolvem uma grande quantidade de moléculas, pois reduz significativamente a quantidade de sítios de interação resultando em menor esforço computacional (Bonnaud; Nieto-Draghi; Ungerer, 2007; Martin; Siepmann, 1998; Zhang; Ely, 2004).

Neste trabalho os biolubrificantes BL1, BL2, BL3, 18-2-18, 18-9-18, C<sub>30</sub>-BPAOL1 e T-TMPE foram representados por modelos AA a partir de oito tipos de átomos parametrizados pelo campo de força CVFF. A Tabela 5 contém informações sobre os tipos de átomos do campo de força CVFF que foram utilizados na construção dos modelos moleculares.

Tabela 5 - Informações de referência dos tipos de átomos CVFF utilizados na modelagem dos biolubrificantes.

Tipo	Massa atômica	Nº ligações	Descrição
h	1.0079700	1	Átomo de hidrogênio ligado a átomo de carbono.
c1	12.011150	4	Átomo de carbono com hibridização sp <sup>3</sup> ligado a 1 átomo de hidrogênio
c2	12.011150	4	Átomo de carbono com hibridização sp <sup>3</sup> ligado a 2 átomos de hidrogênio
c3	12.011150	4	Átomo de carbono com hibridização sp <sup>3</sup> ligado a 3 átomos de hidrogênio (grupo metil – CH <sub>3</sub> )
c'	12.011150	3	Átomo de carbono com hibridização sp <sup>2</sup> ligado a átomo de oxigênio (grupo carbonila – C=O)
c=	12.011150	3	Átomos de carbono com ligação dupla que não fazem parte de anéis aromáticos
o	15.999400	2	Átomo de oxigênio com hibridização sp <sup>3</sup> associado a grupo constituintes de éter e éster.
o'	15.999400	1	Oxigênio do grupo carbonila (C=O).

Fonte: Dauber-Osguthorpe *et al.* (1988).

### 3.2.2 Campo de força

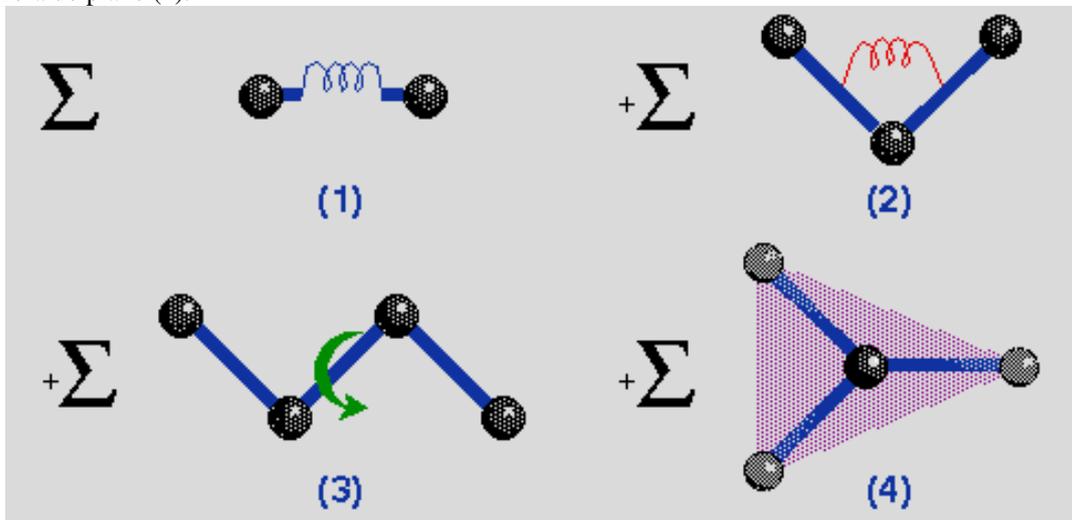
O campo de força utilizado nos experimentos com as moléculas de biolubrificantes foi o CVFF (*Consistent Valence Forcefield*) em sua versão reduzida (Maple *et al.*; 1988). Nesta versão a energia de estiramento das ligações é calculada por meio de um potencial harmônico ao invés do potencial de Morse. Essa alteração evita que as moléculas que se encontram ligadas se afastem de forma demasiada entre si. Outro aspecto relevante nesta versão é a não contabilização dos *cross terms*, que consistem em graus de liberdade adicionais associados à energia do sistema, como a energia de interação entre ligações adjacentes, por exemplo. Estes termos podem dificultar, ou mesmo impedir, a minimização da energia do sistema (Carnegie Mellon University, 1998).

Neste campo de força a energia potencial do sistema é determinada por meio da soma de diversos termos de energia, conforme ilustrado pela Equação 8. O primeiro termo após a igualdade representa a energia de estiramento das ligações, o segundo termo a energia de deformação dos ângulos de ligação, o terceiro termo a energia de torção em torno das ligações, o quarto termo é a energia de deformação torsional imprópria (*out of plane*), enquanto que o

quinto e sexto termos representam as interações de van der Waals (potencial de Lennard-Jones) e a energia de atração e repulsão eletrostática entre duas cargas, respectivamente (Dauber-Osguthorpe *et al.*, 1988). A Figura 16 contém uma ilustração do significado dos quatro primeiros termos da Equação 8.

$$E = \sum_{\text{Ligação}} K_b [b - b_0]^2 + \sum_{\text{Ângulo}} H_0 (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{Torsão}} H_\varphi (1 + s \cos n\varphi)^2 + \sum_{\text{Impróprio}} H_\varphi \chi^2 + \sum_{vdW} 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r} \quad (8)$$

Figura 16 - Ilustração do significado da energia de estiramento das ligações (1), da energia de deformação dos ângulos de ligação (2), da energia de torsão em torno das ligações (3) e da deformação fora do plano (4).



Fonte: Adaptado de University of Oregon (1995).

Este campo de força costuma ser empregado em estudos envolvendo sistemas orgânicos e biológicos, principalmente proteínas, por ter sido parametrizado a partir de moléculas de aminoácidos, ácidos carboxílicos e água. Entretanto, o CVFF tem sido utilizado também em simulações com diversos tipos de moléculas devido a sua natureza generalista e por apresentar um bom grau de transferibilidade. A título de exemplo, Quintero (2009) utilizou o CVFF em experimentos envolvendo asfaltenos. Desta forma, este trabalho busca avaliar a aplicabilidade do campo de força CVFF na predição da densidade e da viscosidade de biolubrificantes.

### 3.2.2 Procedimento computacional

A densidade e a viscosidade dos biolubrificantes neste trabalho foram estimadas por

meio de simulações de dinâmica molecular utilizando o programa de código aberto LAMMPS (Plimpton *et al.*, 2022). A definição das principais configurações dos experimentos, bem como a sequência das etapas da trajetória da simulação, teve como referência o estudo por simulação molecular dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3 de Santiago (2017), com diferenças nos parâmetros de relaxação dos barostato e termostato buscando maior estabilidade.

Os sistemas moleculares empregados nos experimentos consistiram em caixas cúbicas contendo 60 moléculas de biolubrificante distribuídas aleatoriamente de forma que a densidade inicial fosse igual a 1,0 g/cm<sup>3</sup>. Esse procedimento resultou em sistemas ortorrômbicos com dimensões na ordem de 32 a 51 Å nos eixos x, y e z de acordo com o tamanho da molécula considerada. A velocidade inicial dos átomos na simulação segue uma distribuição Gaussiana com base na temperatura do experimento. Utilizou-se condições de contorno periódicas em todas as dimensões para minimizar possíveis efeitos de superfície. Aplicou-se um raio de corte (*cutoff*) de 18 Å com o cálculo das interações eletrostáticas e correções de longo alcance do termo atrativo ( $1/r^6$ ) do potencial computadas pela soma de Ewald no espaço recíproco (*k-space*). O passo de tempo usado nas simulações foi de 0,5 fs.

A primeira etapa do experimento corresponde à minimização de energia do sistema. Essa etapa é importante para evitar um aumento repentino da energia potencial ocasionado pela proximidade entre átomos ou mesmo por sua sobreposição. O algoritmo adotado nesta etapa foi o gradiente conjugado. Com base na configuração final da etapa de minimização calculou-se a trajetória do sistema no ensemble NVE com o termostato Langevin na temperatura do teste durante 200 ps, simulando o movimento natural das moléculas (movimento Browniano).

Em seguida, configurou-se o experimento no ensemble NPT por um período de 200 ps para determinar a densidade dos biolubrificantes. A temperatura e a pressão nesta etapa foram controladas utilizando o termostato e o barostato de Nosé-Hoover com tempo de relaxação de 50 fs e 500 fs, respectivamente. Ao término desta etapa o sistema foi ajustado no ensemble NVT e aplicados os métodos NEMD e EMD (relações de Green-Kubo) para cálculo da viscosidade. Nesta última etapa foi utilizado o termostato de Nosé-Hoover com tempo de relaxação de 50 fs.

As simulações NEMD foram realizadas avaliando o comportamento do sistema quando submetido a uma taxa de cisalhamento durante 1 ns. A rotina de cálculo e as configurações das simulações NEMD referenciam-se no estudo de Santiago (2017), que observou uma rápida estabilização das propriedades (i.e., densidade e viscosidade) submetendo o sistema a etapas de minimização, ajuste de densidade no ensemble NPT e cálculo da viscosidade no ensemble NVT. Já nas simulações EMD, a função de autocorrelação das

componentes não-diagonais do tensor pressão foi integrada por 15 ns, período necessário para estabilização da viscosidade. A diferença de duração entre os métodos de simulação se deve à natureza do equilíbrio da função de autocorrelação utilizada no método de Green-Kubo (Zhang *et al.*, 2015).

Em ambos os métodos, as propriedades representativas de cada condição experimental foram calculadas por meio de 10 trajetória independentes a partir de configurações iniciais distintas com a posição dos átomos sendo definida de forma aleatória. Estratégia similar a empregada por Zhang *et al.* (2015).

### **3.3 Resultados e discussões**

#### **3.3.1 Densidade**

##### *3.3.1.1 Validação do procedimento computacional*

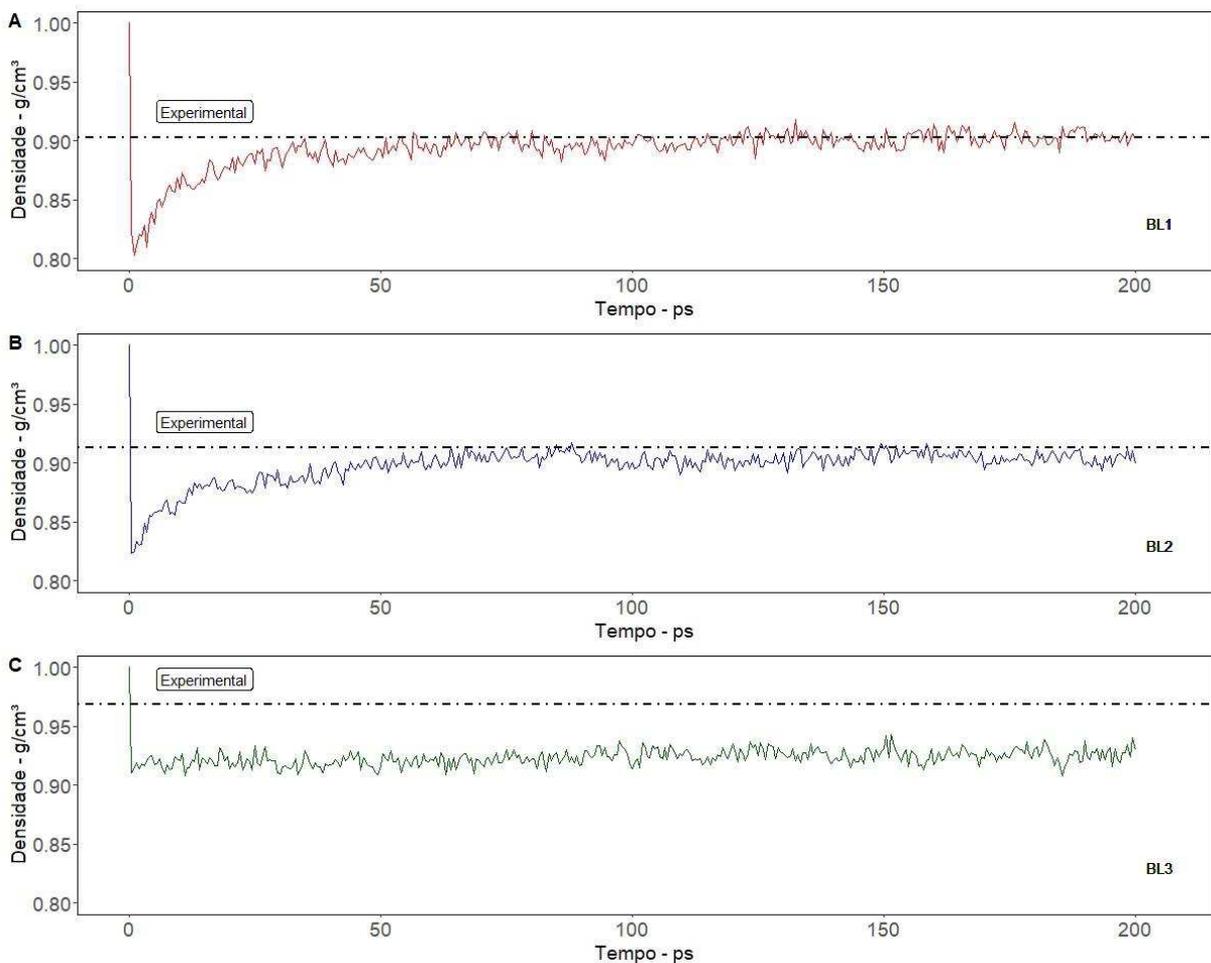
A densidade é apresentada como uma razão adimensional entre a massa específica do produto a 20 °C e a da água a 4 °C, ambas na pressão atmosférica. A determinação da densidade em condições reais de aplicação dos lubrificantes é complicada, pois envolvem elevadas pressões e temperaturas. A densidade é utilizada juntamente com a viscosidade para caracterizar bases lubrificantes pesadas e leves (Matos, 2011).

A primeira fase deste trabalho consistiu na validação do procedimento computacional. Essa etapa é crucial para assegurar que as estimativas obtidas por meio da simulação sejam confiáveis e representativas. Utilizou-se os dados experimentais de densidade dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3 a 20°C como valores de referência na comparação com os resultados da simulação. As dimensões iniciais da caixa de simulação em todos os experimentos foram definidas de forma que a densidade inicial do sistema fosse igual a 1,0 g/cm<sup>3</sup>, resultando em uma configuração de elevada energia potencial que ao ser avaliada no ensemble NPT permita sua relaxação até alcançar um estado energético mais favorável de menor energia.

O termostato e o barostato no ensemble NPT são graus de liberdade adicionais que agem na velocidade das partículas e nas dimensões da caixa de simulação, respectivamente, para mantê-lo nas condições experimentais desejadas (Braun *et al.*, 2018). O Gráfico 1 apresenta o comportamento da densidade dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3 a 20 °C ao longo da simulação no ensemble NPT junto com a respectiva referência experimental. Verifica-se que

após 100 ps a densidade alcança o estado estacionário nos três experimentos. Este período inicial foi considerado como a fase de equilibração e o restante da simulação como a fase de produção. A densidade representativa dos produtos foi obtida a partir da média aritmética da densidade dos últimos 100 ps da etapa de produção, procedimento similar ao adotado por Santiago (2017) para estudar as propriedades dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3.

Gráfico 1 - Comportamento da densidade dos biolubrificantes (A) BL1, (B) BL2 e (C) BL3 a 20°C calculada no ensemble NPT.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 6 contém os dados da densidade experimental, da densidade obtida por Santiago (2017) e os resultados da simulação no ensemble NPT deste trabalho.

Tabela 6 - Densidade dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3 a 20°C.

Molécula	Densidade		
	Experimental <sup>1</sup>	Simulação Referência <sup>2</sup>	Simulação NPT
BL1	0,903	0,873	0,900
BL2	0,913	0,860	0,904
BL3	0,969	0,898	0,925

<sup>1</sup>Luna *et al.* (2015).

<sup>2</sup>Santiago (2017).

Fonte: elaborada pelo autor.

O comportamento da densidade exibido no Gráfico 1 mostra que ocorre uma redução da densidade nos instantes iniciais para as três moléculas. Entende-se que isso aconteça como consequência da relaxação do sistema para um estado de menor energia. Nos passos seguintes, a densidade oscila por conta das interações moleculares em conjunto com a ação do termostato e barostato até atingir o estado de equilíbrio.

Observa-se uma diferença de 0,3%, 1,0% e 4,8% entre a densidade obtida por simulação no ensemble NPT deste trabalho quando comparada com a densidade experimental dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3, respectivamente. Por sua vez, as estimativas de Santiago (2017) apresentaram uma diferença de 3,4%, 6,2% e 7,9% para os biolubrificantes BL1, BL2 e BL3, respectivamente, frente aos resultados experimentais. A pequena variação observada entre as simulações pode ser explicada pela diferença nas configurações, como o passo de tempo, por exemplo, ou mesmo pelo software empregado, influenciando na parcela aleatória do erro (Frenkel; Smit, 2001).

Apesar da densidade obtida para as moléculas BL1 e BL2 serem próximas, observa-se que o procedimento apresenta sensibilidade para diferenciar as moléculas visto que durante a simulação a densidade oscila em torno do valor experimental de ambas. Outro aspecto positivo é a capacidade do procedimento de perceber a mudança na estrutura molecular, fato constatado em razão da densidade estimada para o BL3 ter acompanhado a tendência de aumento esperada.

As diferenças observadas podem ser consideradas pequenas dando indicativos que o procedimento empregado é capaz de determinar a densidade dos biolubrificantes a partir do conhecimento da sua estrutura molecular em conjunto com um campo de força generalista. Esse resultado subsidia a aplicação deste método para as demais moléculas de biolubrificantes consideradas neste estudo.

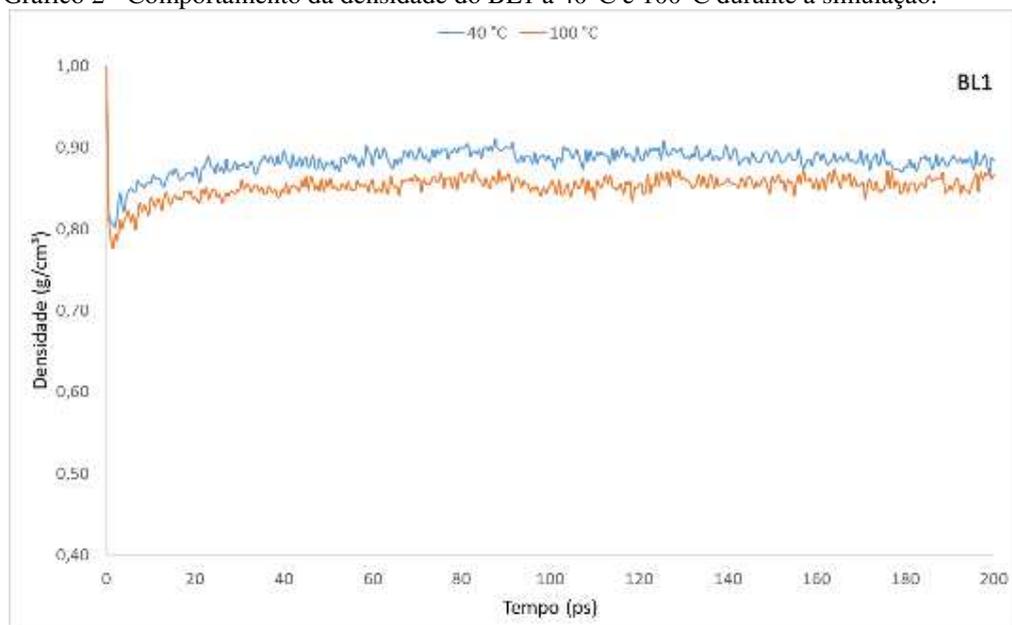
### 3.3.1.2 Determinação da densidade em diferentes temperaturas

A densidade das seis moléculas de biolubrificantes avaliadas neste estudo foram simuladas a 40 °C e a 100 °C na pressão atmosférica. Essas temperaturas foram selecionadas por serem os valores utilizados no cálculo do índice de viscosidade de produtos de petróleo, como óleos lubrificantes, segundo a NBR 14358 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2012).

Geralmente outras propriedades costumam ser avaliadas em estudos com biolubrificantes, tais como, ponto de fluidez, ponto de fulgor, viscosidade cinemática e demulsibilidade, por exemplo. Não é usual que a densidade experimental dos biolubrificantes nestas temperaturas seja apresentada. Entretanto, a sua determinação através de simulação no ensemble NPT é necessária em razão da configuração final deste ensemble se encontrar na densidade representativa da temperatura e pressão de teste, sendo assim o ponto de partida para a etapa de simulação da viscosidade.

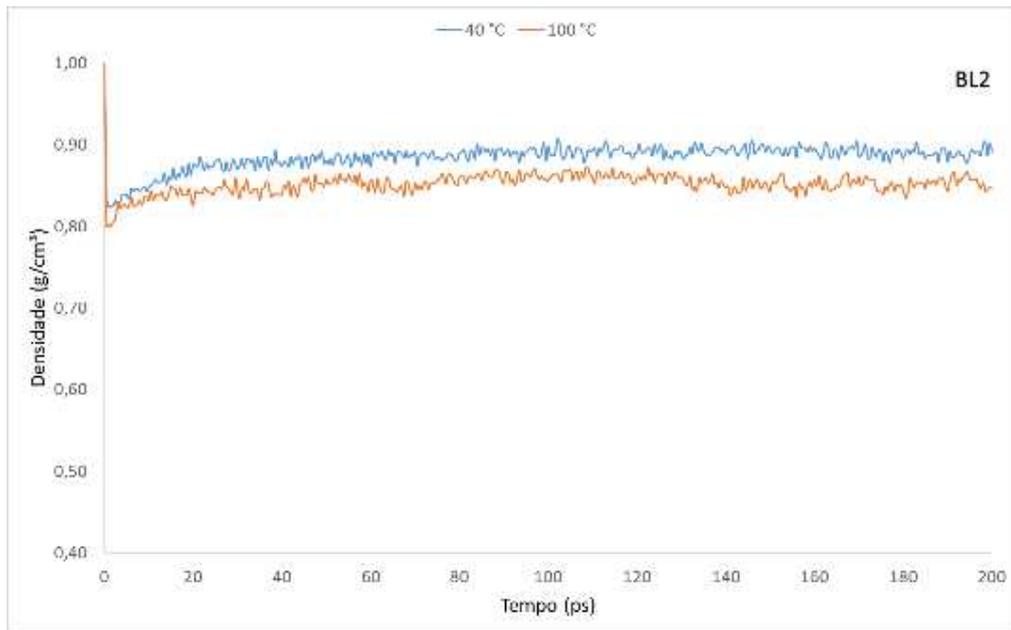
O Gráfico 2, Gráfico 3, Gráfico 4, Gráfico 5, Gráfico 6, Gráfico 7 e Gráfico 8 apresentam o comportamento da densidade dos biolubrificantes BL1, BL2, BL3, 18-2-18, 18-9-18, C<sub>30</sub>-BPAOL1 e T-TMPE, respectivamente, ao longo da simulação no ensemble NPT nas temperaturas de 40 °C e 100 °C. De forma similar ao experimento da etapa de validação, observa-se que a densidade se encontra no estado de equilíbrio após 100 ps para todas as moléculas.

Gráfico 2 - Comportamento da densidade do BL1 a 40°C e 100°C durante a simulação.



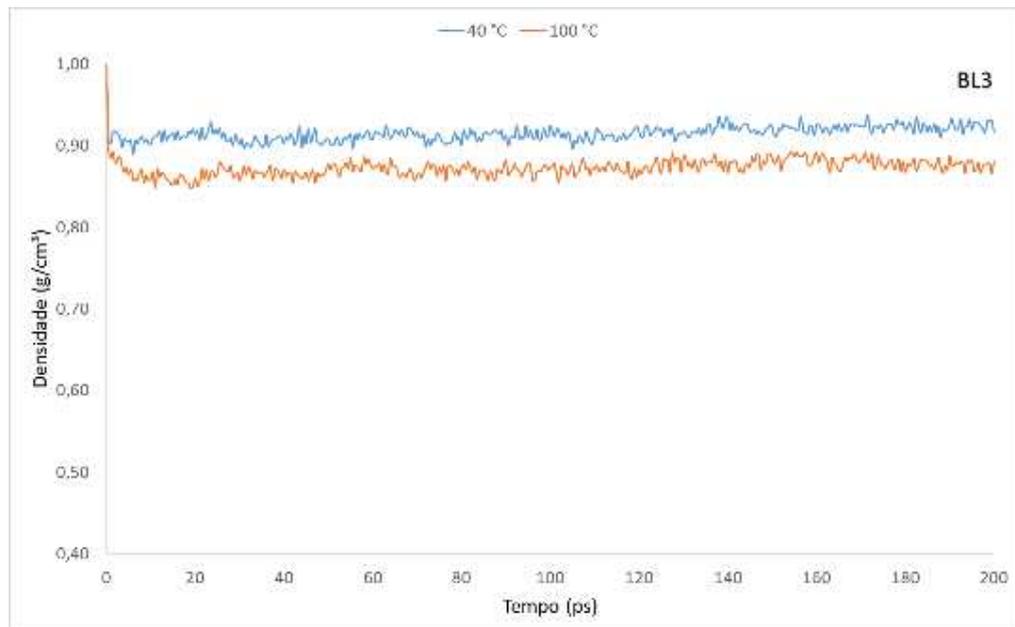
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 3 - Comportamento da densidade do BL2 a 40°C e 100°C durante a simulação.



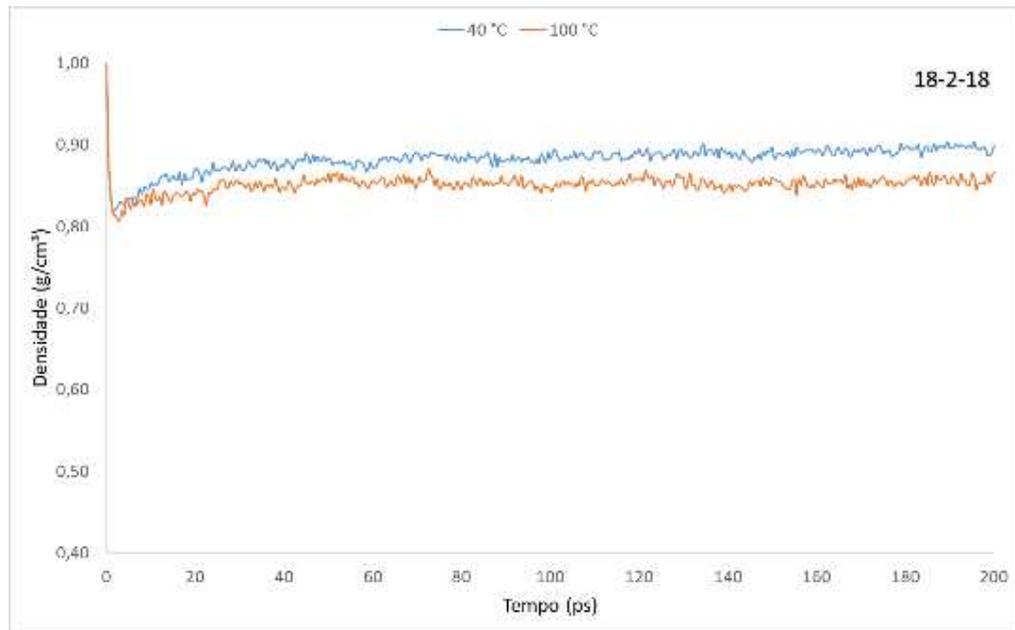
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 4 - Comportamento da densidade do BL3 a 40°C e 100°C durante a simulação.



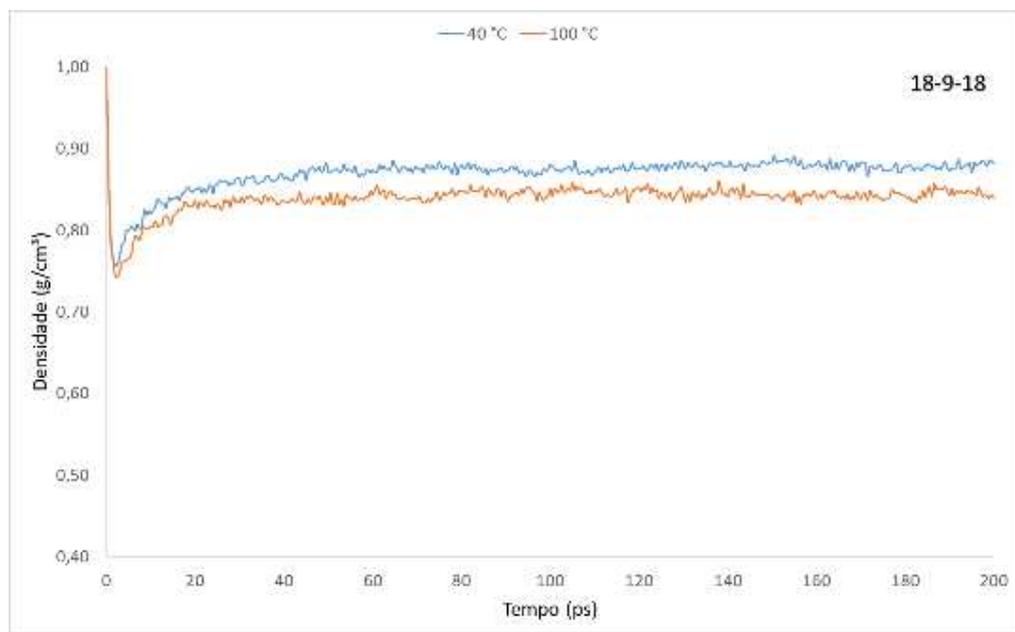
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 5 - Comportamento da densidade do 18-2-18 a 40°C e 100°C durante a simulação.

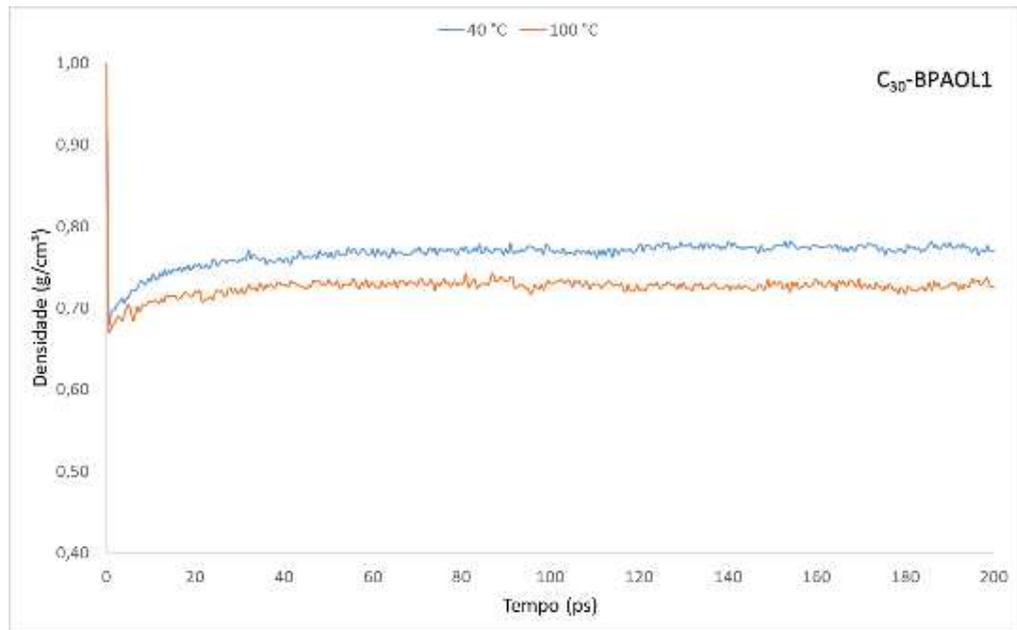


Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 6 - Comportamento da densidade do 18-9-18 a 40°C e 100°C durante a simulação.

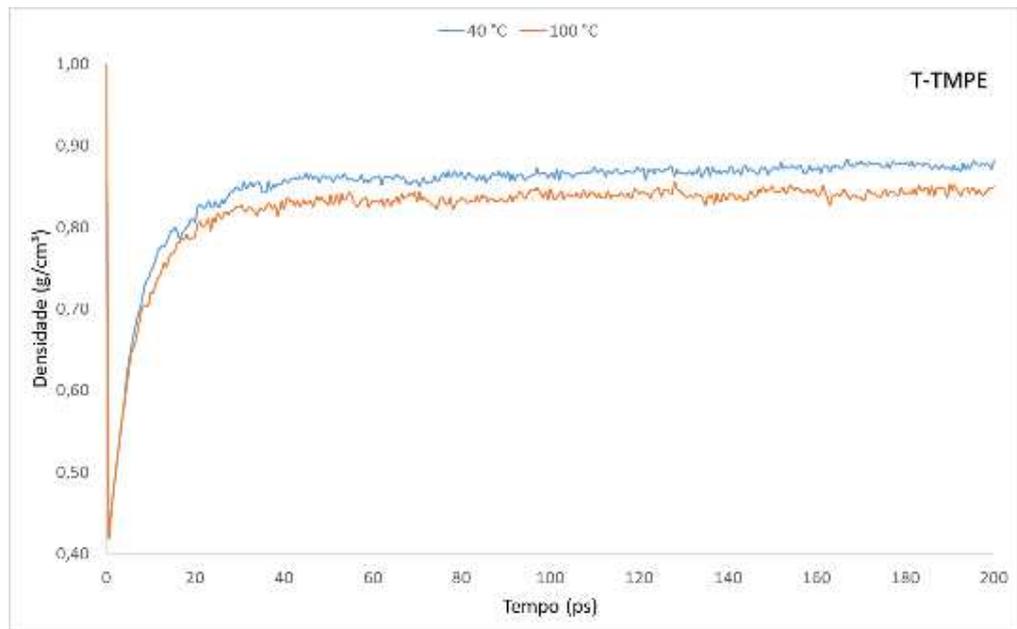


Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 7 - Comportamento da densidade do C<sub>30</sub>-BPAOL1 a 40°C e 100°C durante a simulação.

Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 8 - Comportamento da densidade do T-TMPE a 40°C e 100°C durante a simulação.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 7 apresenta as estimativas da densidade dos biolubrificantes a 40 °C e a 100 °C obtidas por simulação molecular neste estudo. Apesar de não ser possível comparar os resultados com dados experimentais, considera-se que a metodologia adotada é sensível à variação de temperatura visto que a densidade a 100 °C foi sistematicamente inferior a densidade a 40 °C para todas as moléculas. Esse comportamento é coerente com a expectativa de variação da densidade de substâncias na fase líquida quando são aquecidas (Do Brasil, 2013).

Tabela 7 – Estimativas da densidade dos biolubrificantes BL1, BL2, BL3, 18-2-18, 18-9-18, C<sub>30</sub>-BPAOL1 e T-TMPE a 40 °C e a 100 °C obtidas neste estudo.

Biolubrificante	Densidade	
	40 °C	100 °C
BL1	0,8871	0,8562
BL2	0,8918	0,8549
BL3	0,9195	0,8773
18-2-18	0,8907	0,8539
18-9-18	0,8783	0,8448
C <sub>30</sub> -BPAOL1	0,7733	0,7274
T-TMPE	0,8716	0,8416

Fonte: elaborada pelo autor.

### 3.3.2 Viscosidade

A configuração final do sistema ao término da simulação no ensemble NPT foi utilizada como ponto de partida para determinação da viscosidade. Os métodos NEMD e EMD foram empregados no ensemble NVT em simulações com duração de 1,0 ns e 15,0 ns, respectivamente.

O estudo da viscosidade pelo método NEMD é realizado por meio da avaliação do comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. De acordo com Mao (2014), a viscosidade da maioria dos bioprodutos exibe um comportamento pseudoplástico (*shear thinning*) ao serem submetidos a diferentes taxas de cisalhamento, que costuma apresentar três fases características: i) viscosidade constante, onde ocorre pequena variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento (*zero-shear*) - considerada como a região de comportamento Newtoniano; ii) redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, o perfil da viscosidade segue um modelo de lei de potência; e iii) platô mínimo (*infinite-shear-viscosity*), região em que a viscosidade passa a não mais variar com o aumento da taxa de cisalhamento.

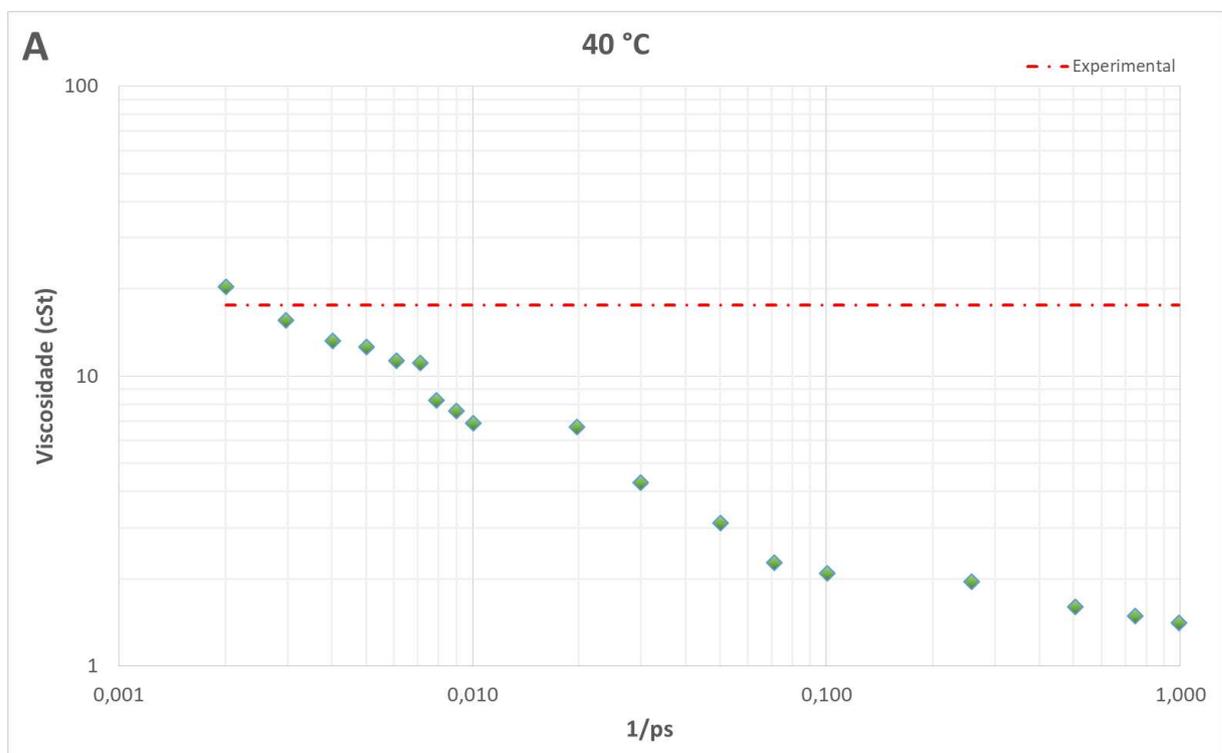
Por sua vez, a determinação da viscosidade pelo método de Green-Kubo (simulação EMD) é realizada sem a necessidade de se aplicar uma taxa de cisalhamento no sistema. O experimento consiste no monitoramento do vetor de autocorrelação das tensões internas do fluido. O resultado obtido pelo método de Green-Kubo pode ser comparado com a viscosidade *zero-shear* do experimento NEMD.

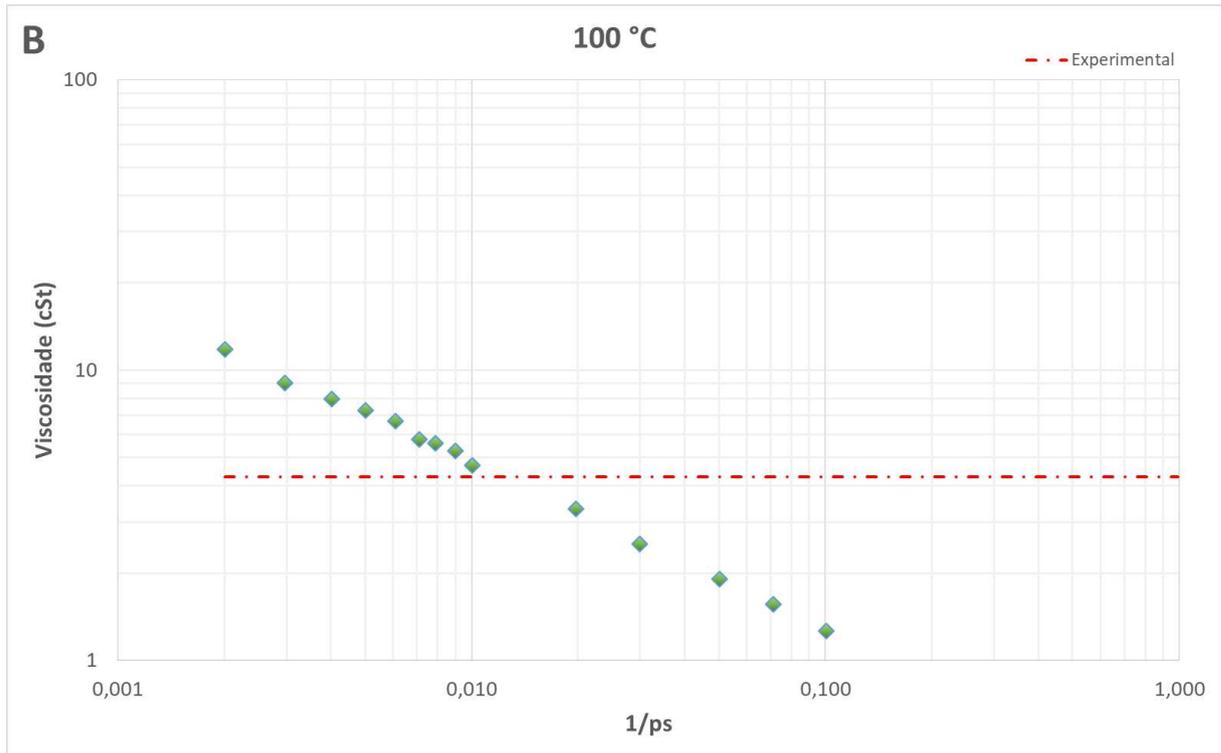
Os resultados desta avaliação para todos os biolubrificantes examinados neste estudo serão discutidos nas seções a seguir.

### 3.3.2.1 Viscosidade dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3.

Inicialmente, estudou-se o comportamento da viscosidade do biolubrificante BL1 pelo método NEMD para avaliar se a viscosidade exibiria o comportamento pseudoplástico descrito por Mao (2014). O Gráfico 9 ilustra o comportamento da viscosidade do BL1 em função da taxa de cisalhamento nas temperaturas de 40 °C e 100 °C. As simulações foram realizadas na pressão atmosférica e a taxa de cisalhamento alterada na faixa de  $10^9$  a  $10^{12}$  s<sup>-1</sup>.

Gráfico 9 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL1 pelo método NEMD em função da taxa de cisalhamento (A) 40 °C; (B) 100 °C.





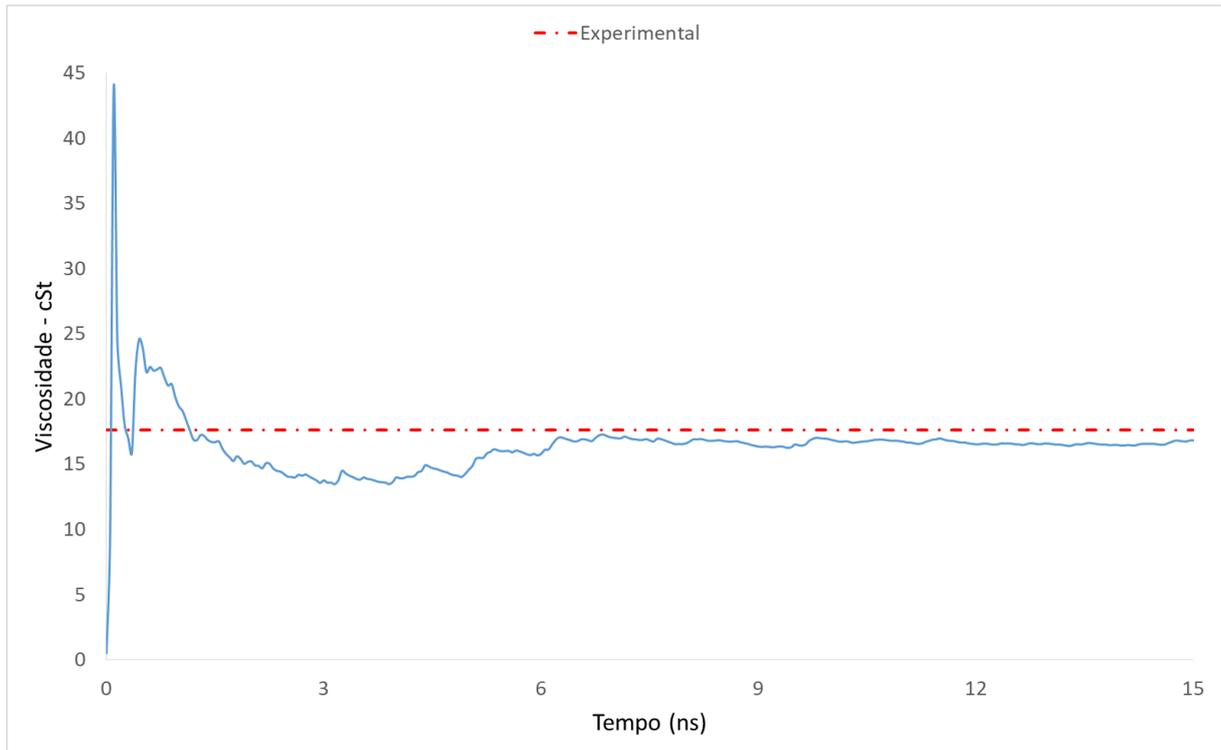
Fonte: elaborado pelo autor.

Observa-se uma redução da viscosidade à medida que a taxa de cisalhamento aumenta nas duas temperaturas avaliadas. De acordo com Mao (2014), esse comportamento pode ser atribuído ao rearranjo contínuo das moléculas quando submetidas à uma força externa. A variação da viscosidade cinemática do BL1 em função da taxa de cisalhamento entre  $10^9$  e  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  é de aproximadamente 11% e 13% a  $40 \text{ °C}$  e  $100 \text{ °C}$ , respectivamente, em relação ao valor inicial da faixa. Verifica-se que para taxas de cisalhamento superiores a  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  a variação da viscosidade acontece de maneira mais acentuada, sendo de 36% a  $40 \text{ °C}$  e 29% a  $100 \text{ °C}$ . Acredita-se que esse aumento acentuado na variação da viscosidade corresponde à transição da região Newtoniana (*zero-shear*) para a região pseudoplástica (*shear-thinning*), passando a seguir o modelo de lei de potência. Em valores elevados da taxa de cisalhamento, próximos a  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ , percebe-se uma menor variação em ambas as temperaturas, sendo de aproximadamente 10% a  $40 \text{ °C}$  e 6% a  $100 \text{ °C}$ . Essa redução final sugere que a viscosidade do biolubrificante está se aproximando da região de platô mínimo (*infinite-shear-viscosity*).

A estimativa da viscosidade pelo método NEMD foi determinada como sendo a média da viscosidade considerando a taxa de cisalhamento no intervalo de  $10^9$  a  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ , em razão da baixa variação da viscosidade observada - comportamento associado à região Newtoniana (*zero-shear*). A viscosidade calculada para o BL1 pelo método NEMD foi de 13,2 cSt a  $40 \text{ °C}$  e 6,3 cSt a  $100 \text{ °C}$ .

O Gráfico 10 apresenta o comportamento da viscosidade do BL1 a 40 °C determinada pelo método de Green-Kubo considerando a média de 10 experimentos independentes de simulação EMD.

Gráfico 10 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL1 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 40 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

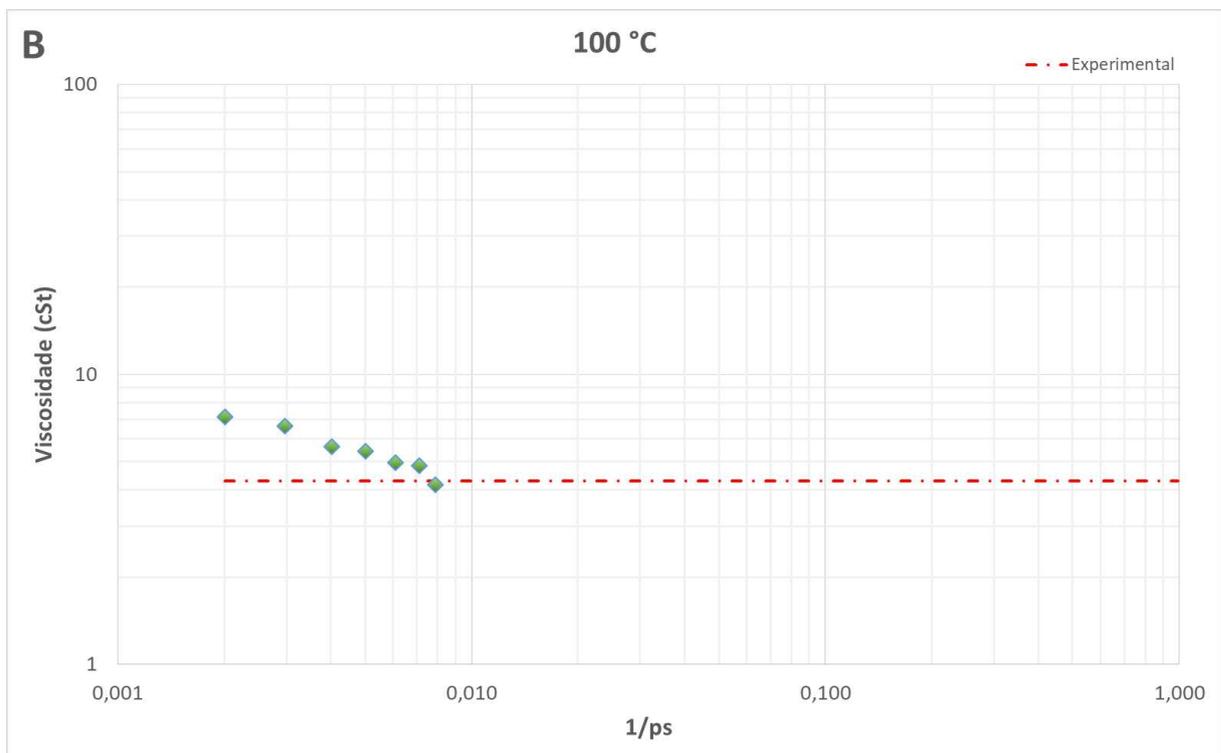
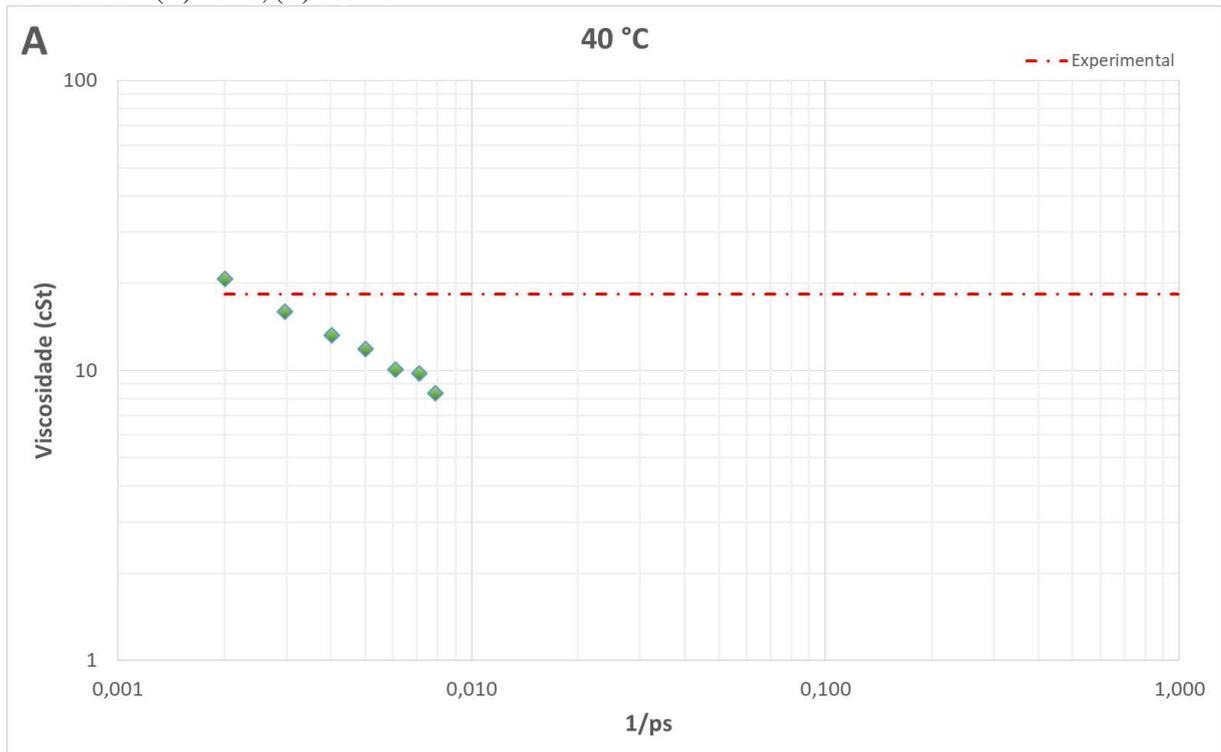
A integral da Equação 3 foi calculada numericamente através da regra dos trapézios com as componentes  $P_{XY}$ ,  $P_{XZ}$  e  $P_{YZ}$  do tensor pressão sendo acumuladas a cada 10 passos da simulação, com a viscosidade sendo calculada a cada 50 ps assumindo um comprimento de correlação equivalente a 10000 amostras do vetor de autocorrelação das componentes do tensor pressão. A escolha adequada do comprimento de correlação influencia diretamente no resultado da simulação pelo método de Green-Kubo. Um comprimento de correlação muito pequeno implica em uma frequência de amostragem muito alta, podendo levar a uma falsa interpretação de estabilidade por conta da alta correlação existente entre valores extremamente próximos. Por outro lado, um comprimento de correlação muito grande pode dificultar, ou até mesmo impedir, a estabilização do vetor de autocorrelação em razão do grande espaçamento entre amostragens, podendo introduzir erros aleatórios no cálculo da integral (Alexander *et al.*, 2020).

O comportamento da viscosidade observado no Gráfico 10 indica que o

comprimento de correlação adotado neste trabalho é adequado. Observa-se que nos instantes iniciais da simulação, onde o sistema encontra-se longe do estado de equilíbrio, há uma grande variação do vetor de autocorrelação e que este se aproxima da estabilidade à medida em que a simulação avança, com a viscosidade alcançando o valor de equilíbrio a partir de 10 ns. A viscosidade pelo método EMD foi calculada como sendo a média dos últimos 5 ns da simulação a partir de 10 trajetórias independentes que apresentam uma distribuição inicial de moléculas distinta. Este procedimento foi proposto por Zhang *et al.* (2015) como sendo uma forma de melhorar a reprodutibilidade da estimativa da viscosidade pelo método de Green-Kubo. A viscosidade calculada para o BL1 pelo método EMD foi de 16,4 cSt a 40 °C.

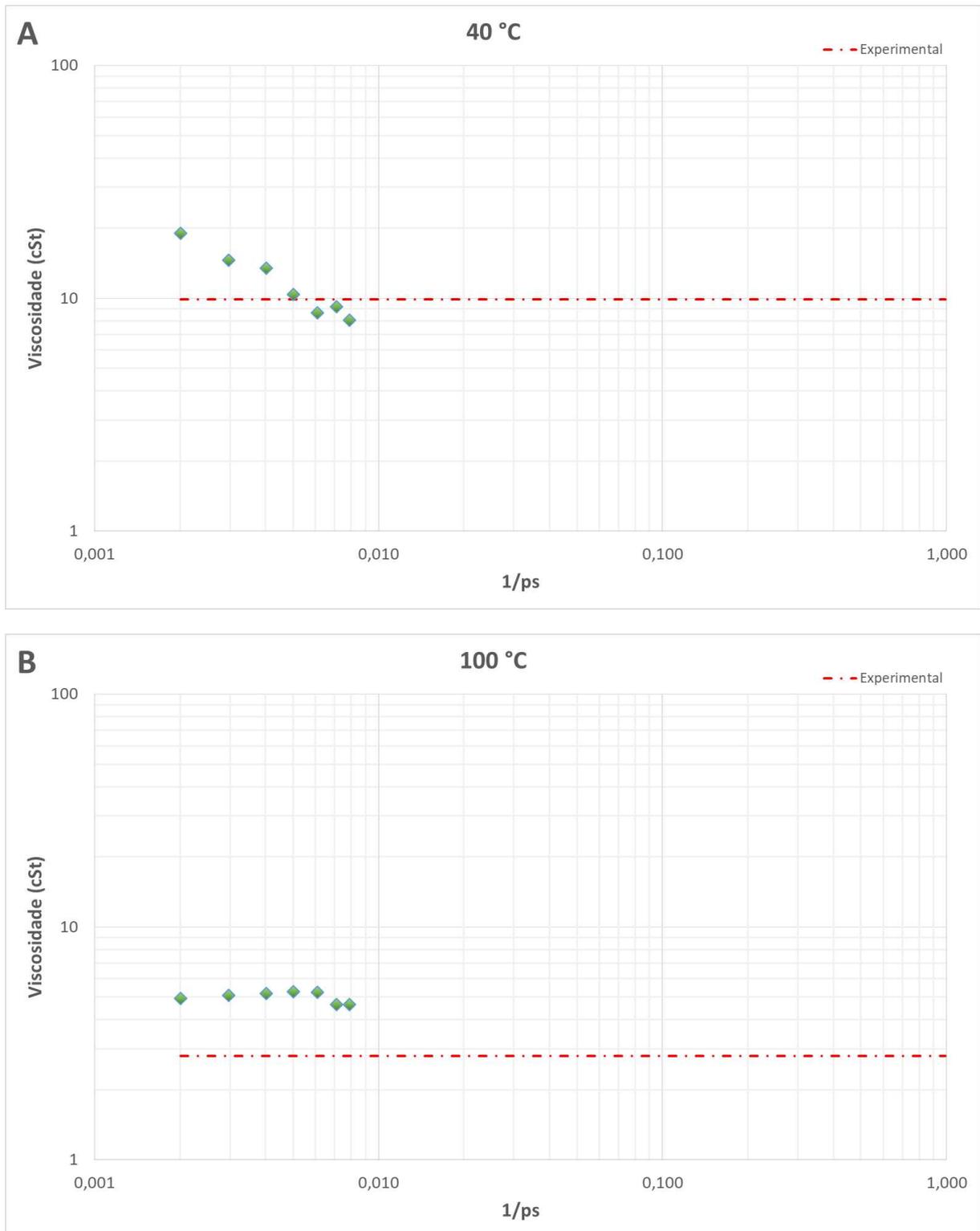
De maneira análoga ao estudo do BL1, avaliou-se a viscosidade dos biolubrificantes BL2 e BL3 pelos métodos NEMD e EMD. Os experimentos pelo método NEMD foram conduzidos apenas para taxas de cisalhamento na faixa de  $10^9$  a  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ , intervalo em que se espera pequena variação da viscosidade. Essa estratégia é adequada visto nosso interesse na região de comportamento Newtoniano, destacando-se a vantagem de obter estimativas com uma menor quantidade de simulações. No entanto, o perfil completo deve ser considerado caso haja interesse em avaliar as regiões de comportamento pseudoplástico ou de platô mínimo (*infinite-shear-viscosity*). Já os experimentos EMD (Green-Kubo) foram realizados de forma idêntica ao feito para o BL1. O Gráfico 11 e Gráfico 12 apresentam o comportamento da viscosidade do BL2 e BL3 pelo método NEMD nas temperaturas de 40 °C e 100 °C, respectivamente.

Gráfico 11 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL2 pelo método NEMD em função da taxa de cisalhamento (A) 40 °C; (B) 100 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 12 -Viscosidade cinemática do biolubrificante BL3 pelo método NEMD em função da taxa de cisalhamento (A) 40 °C; (B) 100 °C.

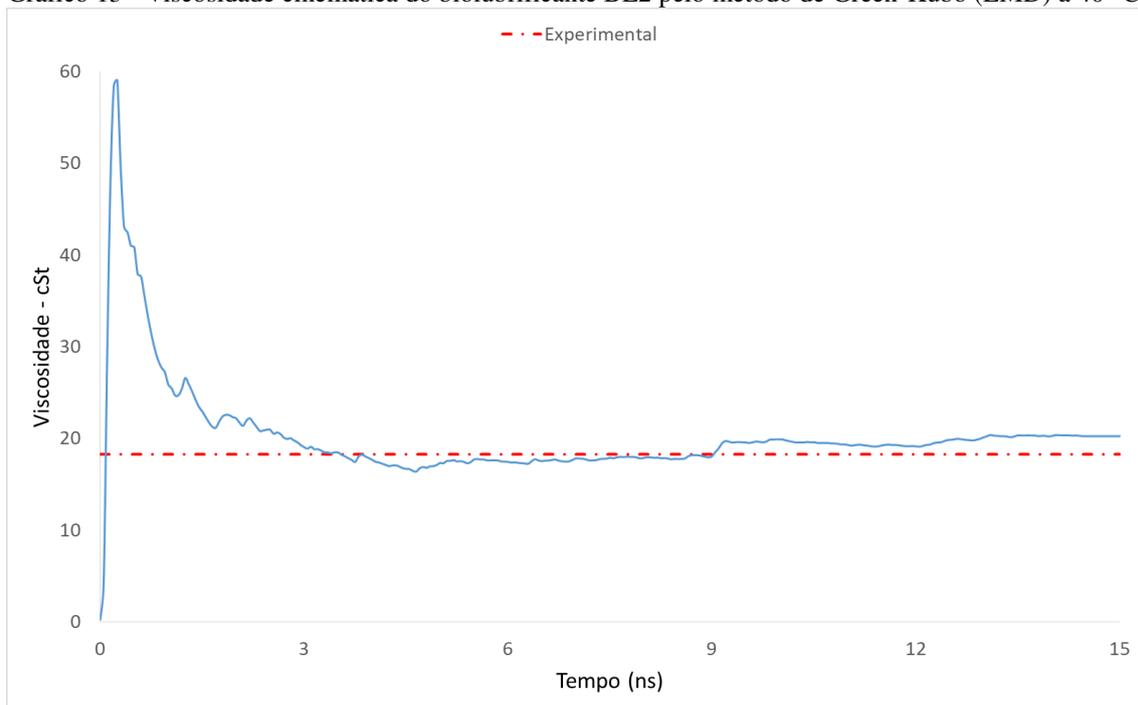


Fonte: elaborado pelo autor.

Com relação ao experimento NEMD, verifica-se que a viscosidade do BL2 e do BL3 se comporta de maneira semelhante à do BL1 onde observa-se uma redução da viscosidade com o aumento da temperatura. Além disso, ao comparar o comportamento da viscosidade do BL1, BL2 e BL3 nota-se que ocorre uma redução da taxa de variação da viscosidade na região pseudoplástica com o aumento da temperatura, indicando que os lubrificantes são mais sensíveis às condições de cisalhamento em menores temperaturas. Este comportamento também foi observado por Moore *et al.* (2000) ao estudar a viscosidade do 9-octildocosano pelo método NEMD. Verifica-se que essa alteração de comportamento acontece de forma mais acentuada para a molécula do BL3 do que para as moléculas do BL1 e BL2. Alinhado com as observações de Matos (2011) e Moore *et al.* (2000), presume-se que o menor tamanho da molécula do BL3 e a ausência de ramificações em sua estrutura possam ter contribuído para que suas moléculas tenham se distribuído de forma mais organizada pelo baixo impedimento estérico, fazendo com que a transição para o regime pseudoplástico para o BL3 tenha se iniciado em taxas de cisalhamento mais elevadas quando comparado com o BL1 e BL2. A viscosidade calculada pelo método NEMD para o BL2 foi de 15,4 cSt a 40 °C e 5,8 cSt a 100 °C, enquanto para o BL3 foi de 11,9 cSt a 40 °C e 5,0 cSt a 100 °C.

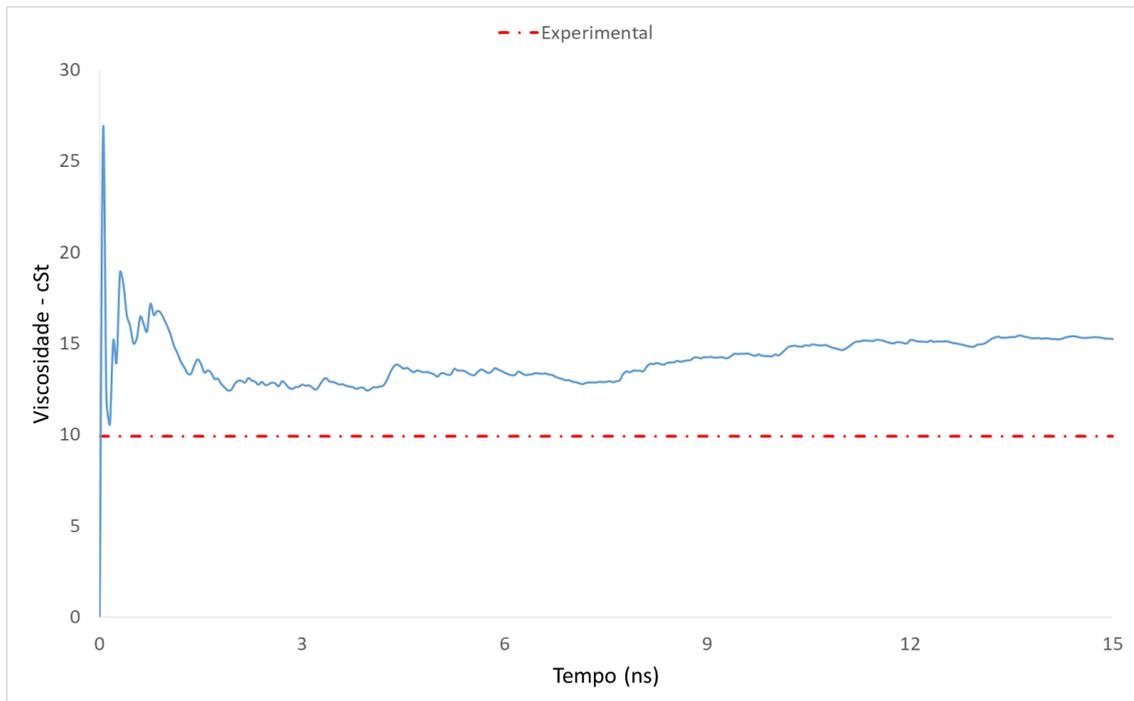
O Gráfico 13 e Gráfico 14 ilustram o comportamento da viscosidade determinada pelo método de Green-Kubo para o BL2 e BL3 a 40 °C, respectivamente.

Gráfico 13 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL2 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 40 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 14 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL3 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 40 °C

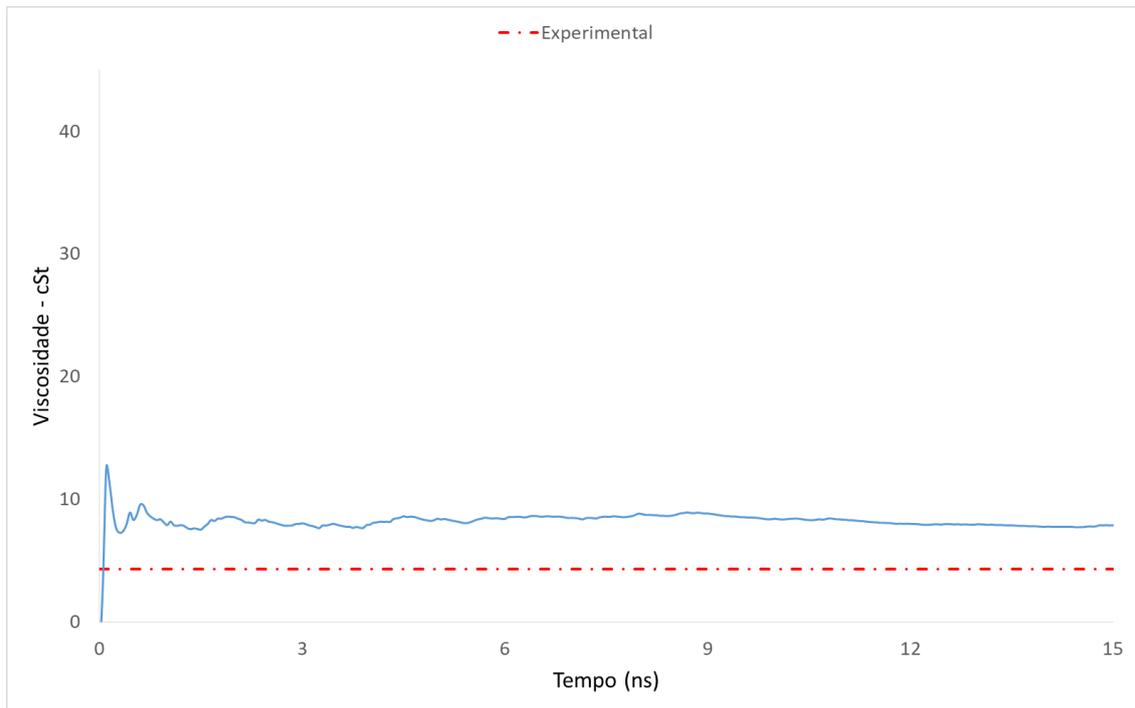


Fonte: elaborado pelo autor.

De maneira similar ao BL1, a viscosidade pelo método EMD foi calculada como sendo a média dos últimos 5 ns da simulação a partir de 10 experimentos independentes com distribuição inicial de moléculas distinta entre si, semelhante ao procedimento proposto por Zhang *et al.* (2015). Observa-se novamente que nos instantes iniciais da simulação ocorre uma grande variação e que a condição de equilíbrio é alcançada dentro do tempo de simulação de 15 ns praticado. A viscosidade a 40 °C calculada para o BL2 e para o BL3 pelo método de Green-Kubo foi de 20,3 cSt e 14,1 cSt, nesta ordem.

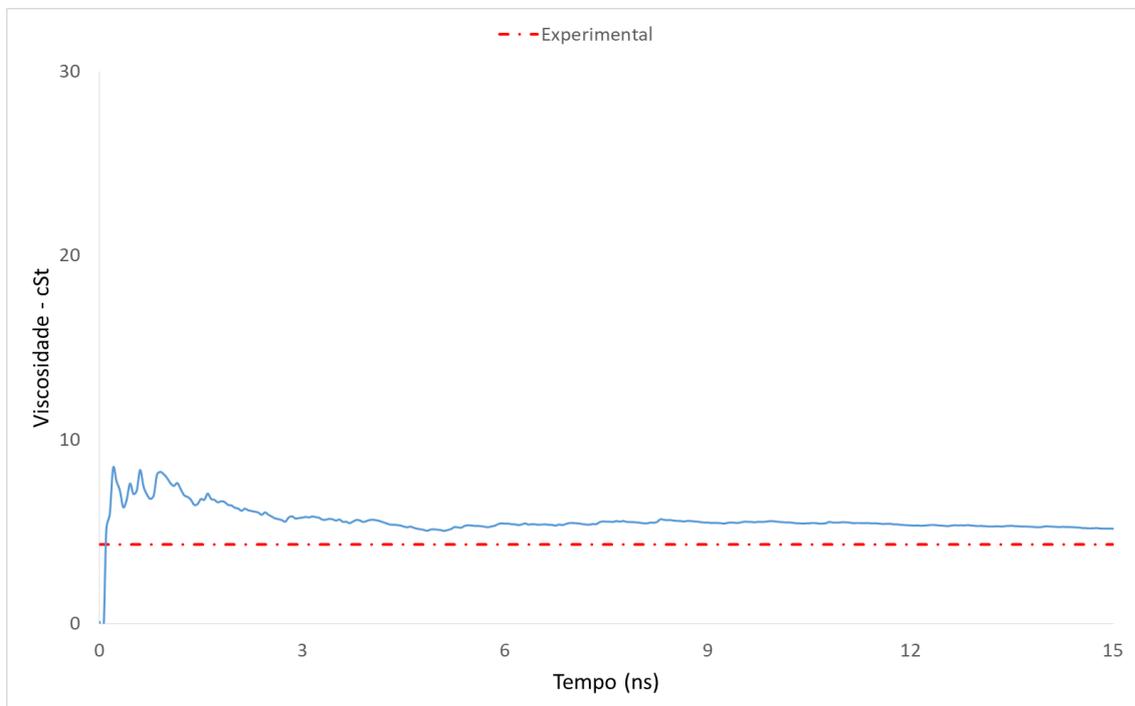
O Gráfico 15, Gráfico 16 e Gráfico 17 apresentam a viscosidade dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3 determinada pelo método de Green-Kubo a 100 °C, respectivamente. Verifica-se que a resposta da viscosidade nesta temperatura é semelhante ao observado a 40 °C, isto é, ocorre uma grande variação nos instantes iniciais com o alcance da condição de equilíbrio ao longo da simulação. Destaca-se que a equilibração a 100 °C acontece em valores inferiores aos dos experimentos a 40 °C, confirmando a resposta da viscosidade frente ao aumento da temperatura do experimento.

Gráfico 15 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL1 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 100 °C.



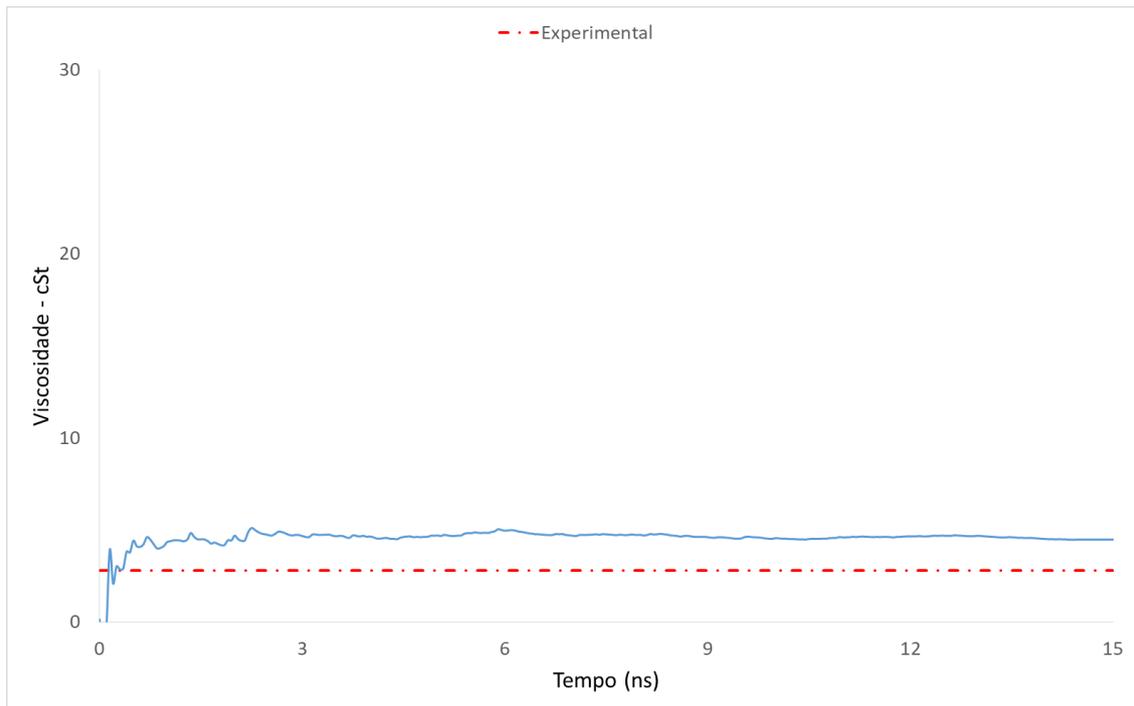
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 16 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL2 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 100 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 17 - Viscosidade cinemática do biolubrificante BL3 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 100 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 8 reúne os dados experimentais da viscosidade dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3 e as estimativas da viscosidade por simulação molecular obtidas neste trabalho e no estudo de Santiago (2017). Verifica-se uma diferença média entre a viscosidade experimental e a viscosidade estimada nesse trabalho de aproximadamente 20% a 40 °C e 53% a 100 °C. Essa diferença está na ordem de grandeza das diferenças observadas em estudos similares da viscosidade por simulação molecular. Liu *et al.* (2019) estimaram a viscosidade para a molécula do C<sub>30</sub>-BPAOL1 com uma diferença de 40% a 40 °C e 30% a 100 °C, ao passo que Moore *et al.* (2000) notaram uma diferença de 15% em suas estimativas para a molécula do 9-octildocosano. Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram que a metodologia empregada neste trabalho apresenta sensibilidade para capturar a influência que a estrutura molecular e a temperatura exercem na viscosidade.

Verifica-se que a viscosidade estimada para as moléculas BL1 e BL2 a 40 °C segue a mesma tendência dos dados experimentais, com a viscosidade do BL2 sendo ligeiramente superior à do BL1 e a viscosidade do BL3 sistematicamente inferior à destes por ser uma molécula menor. Com relação à temperatura, nota-se a redução da viscosidade com o aumento da temperatura, fato semelhante ao verificado por Lou e Yang (2015) n estudar a viscosidade de nanofluidos à base de alumina.

Tabela 8 – Viscosidade cinemática dos biolubrificantes BL1, BL2 e BL3 a 40 °C e 100 °C.

Molécula	Temperatura (°C)	Viscosidade cinemática (cSt)			
		Experimental <sup>1</sup>	Simulação Referência <sup>2</sup>	NEMD	GK
BL1	40	17,6	16,0	13,2	16,4
	100	4,3	5,2	6,3	8,2
BL2	40	18,3	17,3	15,4	20,3
	100	4,3	4,2	5,8	5,6
BL3	40	9,9	11,0	11,9	14,1
	100	2,8	4,1	5,0	4,5

<sup>1</sup>Luna *et al.* (2015).

<sup>2</sup>Santiago (2017).

Fonte: elaborada pelo autor.

### 3.3.2.2 Viscosidade do biolubrificante C<sub>30</sub>-BPAOL1.

O C<sub>30</sub>-BPAOL1 foi um dos biolubrificantes sintetizados por Liu *et al.* (2019) ao demonstrarem a possibilidade de controlar a estrutura química de novos produtos por meio da manipulação das reações de acilação dos anéis furanos buscando alcançar as propriedades adequadas para a aplicação desejada. Aplicou-se a metodologia deste trabalho para determinar a viscosidade do C<sub>30</sub>-BPAOL1 pelos métodos de NEMD e EMD a 40 °C e a 100 °C.

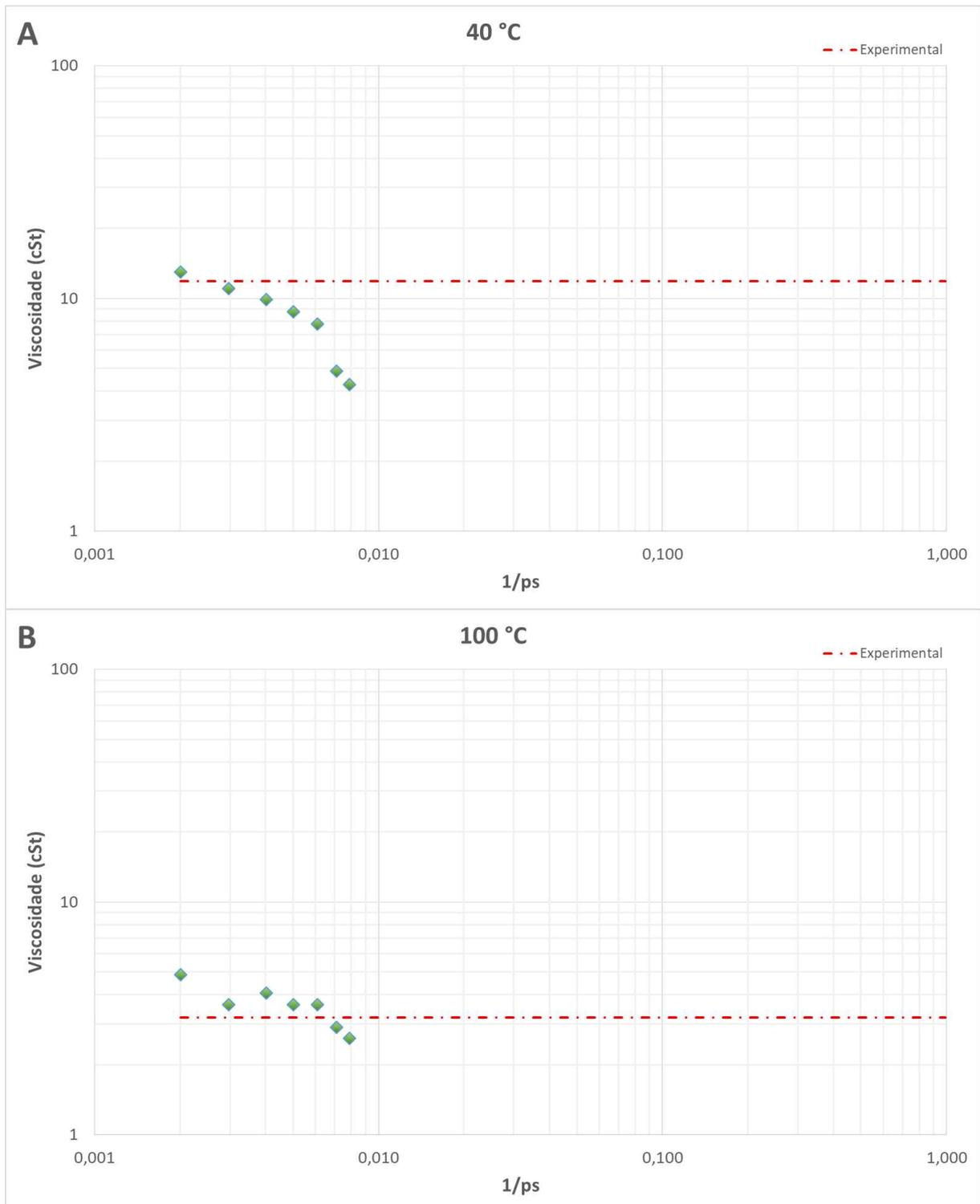
O Gráfico 18 apresenta o comportamento da viscosidade do C<sub>30</sub>-BPAOL1 em função da taxa de cisalhamento nas temperaturas de 40 °C e 100 °C. As simulações foram realizadas na pressão atmosférica e a taxa de cisalhamento alterada na faixa de 10<sup>9</sup> a 10<sup>10</sup> s<sup>-1</sup>.

A definição do intervalo de avaliação da taxa de cisalhamento nas simulações NEMD da viscosidade do C<sub>30</sub>-BPAOL1 seguiu a mesma premissa que fora adotada para os biolubrificantes BL2 e BL3. A simulações foram realizadas na região onde se espera observar o comportamento Newtoniano.

Em ambas as temperaturas, verifica-se a tendência de redução da viscosidade à medida em que a taxa de cisalhamento aumenta. Este comportamento acontece de forma mais acentuada na temperatura de 40 °C do que na temperatura de 100 °C. Entende-se que numa temperatura mais baixa as moléculas apresentam menor mobilidade e conseqüentemente um menor grau de rearranjo durante a etapa de minimização da energia e durante os cálculos no

ensemble NVE. Por conta disso, observa-se a redução da viscosidade de forma mais acentuada na temperatura de 40 °C do que na temperatura de 100 °C durante a aplicação da taxa de cisalhamento.

Gráfico 18 - Viscosidade cinemática do biolubrificante C<sub>30</sub>-BPAOL1 pelo método NEMD em função da taxa de cisalhamento (A) 40 °C; (B) 100 °C.

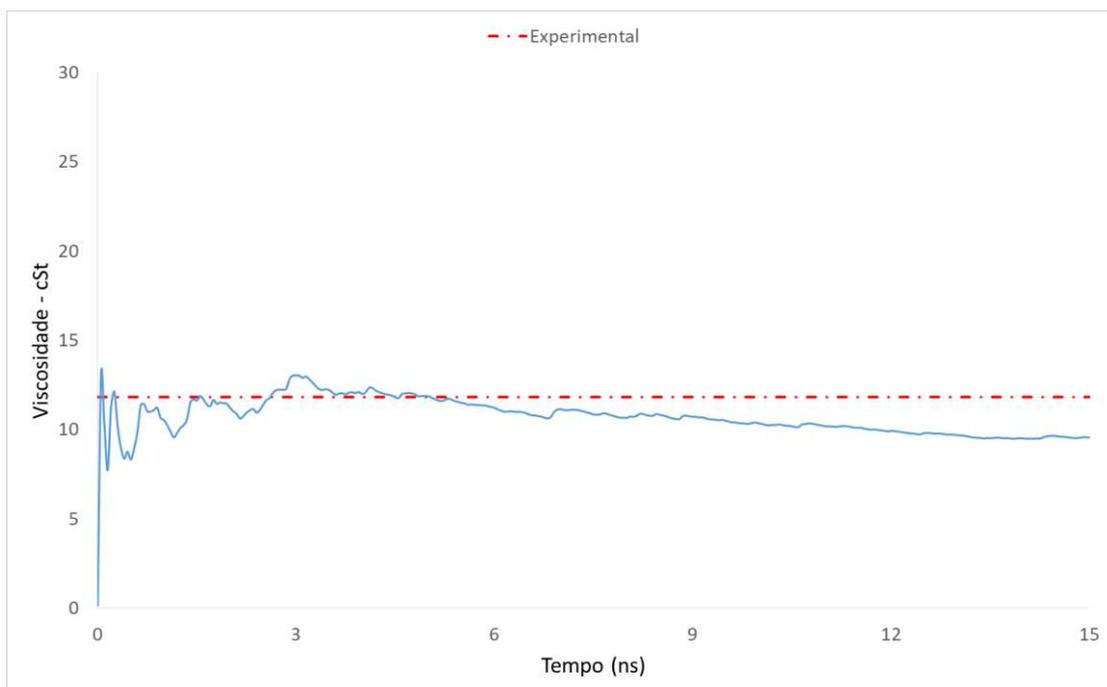


Fonte: elaborado pelo autor.

A variação da viscosidade cinemática do C<sub>30</sub>-BPAOL1 em função da taxa de cisalhamento no intervalo entre  $10^9$  e  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  é de aproximadamente 16% e 9% a 40 °C e 100 °C em relação ao valor inicial da faixa, respectivamente. O Gráfico 18 permite observar a transição da região Newtoniana (*zero-shear*) para a região pseudoplástica (*shear-thinning*) quando a taxa de cisalhamento alcança  $5,5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ , aproximadamente, momento em que ocorre uma mudança acentuada na taxa de variação da viscosidade. A estimativa da viscosidade pelo método NEMD foi obtida pela média dos resultados das simulações na faixa de cisalhamento avaliada. A viscosidade calculada para o C<sub>30</sub>-BPAOL1 pelo método NEMD foi de 8,51 cSt a 40 °C e 3,62 cSt a 100 °C.

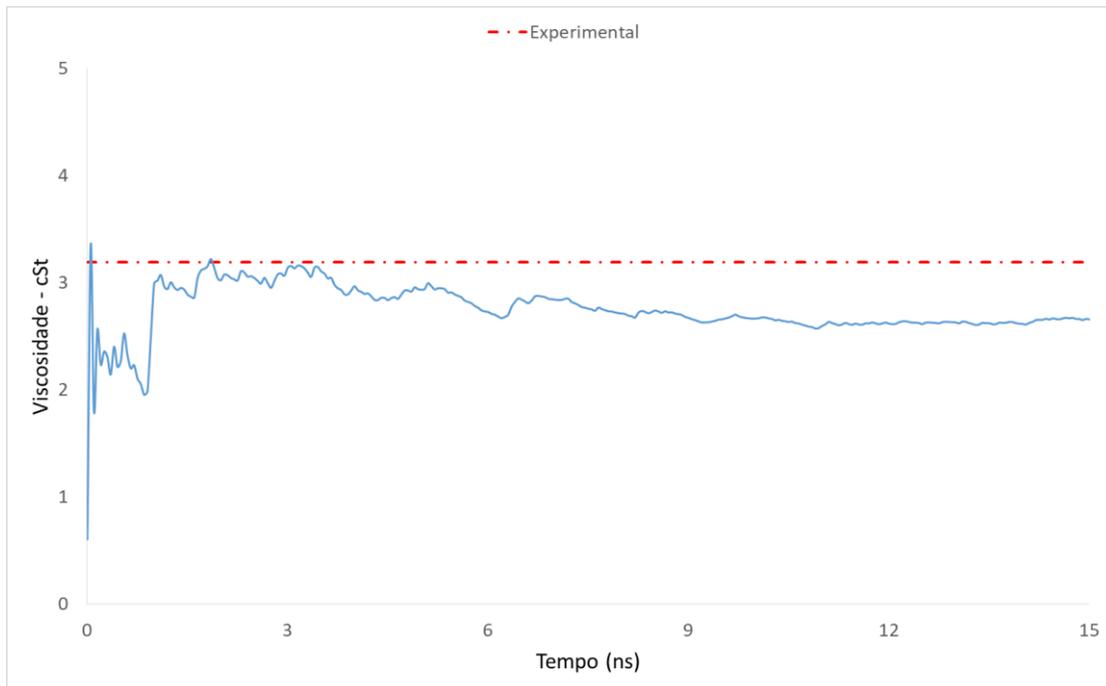
O Gráfico 19 e Gráfico 20, nesta ordem, apresentam o comportamento da viscosidade do C<sub>30</sub>-BPAOL1 a 40 °C e a 100 °C determinadas pelo método de Green-Kubo. Os dados apresentados neste gráfico representam a média de 10 experimentos independentes de simulação EMD. Nota-se nos instantes iniciais da simulação uma maior variação da viscosidade, se pronunciando de forma mais acentuada na temperatura de 40 °C do que a 100 °C. Acredita-se que essa diferença seja um reflexo da menor mobilidade inicial das moléculas a uma menor temperatura, fazendo com que as moléculas se encontrem distantes do estado de equilíbrio. A viscosidade a 40 °C e a 100 °C calculada para o C<sub>30</sub>-BPAOL1 pelo método de Green-Kubo foi de 10,8 cSt e 2,8 cSt, nesta ordem.

Gráfico 19 - Viscosidade cinemática do biolubrificante C<sub>30</sub>-BPAOL1 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 40 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 20 - Viscosidade cinemática do biolubrificante C<sub>30</sub>-BPAOL1 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 100 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

Liu *et al.* (2019) fizeram uso de simulação molecular EMD empregando a representação AU para estimar a viscosidade de alguns dos biolubrificantes sintetizados em seu estudo, dentre eles o C<sub>30</sub>-BPAOL1. As diferenças observadas a viscosidade obtida por simulação molecular pelos autores com relação ao dado experimental foram na ordem de 40% e 30% nas temperaturas de 40 °C e 100 °C, respectivamente.

A Tabela 9 resume os dados experimentais e as estimativas da viscosidade do C<sub>30</sub>-BPAOL1 obtidas por Liu *et al.* (2019) e as obtidas neste estudo. A diferença entre a viscosidade experimental e a determinada neste trabalho foi de aproximadamente 32% a 40 °C e 12% a 100 °C por ambos os métodos. As estimativas deste trabalho foram sistematicamente superiores aos da simulação de referência, que utilizou um campo de força com a representação AU. A menor diferença observada na viscosidade estimada neste estudo pode ser atribuída à escolha do campo de força CVFF, que, por se tratar de um campo de força do tipo AA, leva em consideração a contribuição de uma maior quantidade de átomos durante o cálculo das forças intermoleculares resultando em um aumento das interações e desta forma refletindo na estimativa da viscosidade. O estudo apresentado por Allen e Rowley (1997) avaliou o desempenho de campos de força do tipo AU e AA na determinação da viscosidade de hidrocarbonetos onde foi verificado que a viscosidade determinada a partir de campos de força do tipo AU foi sistematicamente menor do que os valores esperados, ao passo que o modelo

AA apresentou melhores estimativas. Nota-se que as estimativas pioram à medida em que a molécula aumenta de tamanho e possui mais ramificações. Os autores justificaram esse comportamento pela menor quantidade de pontos de interação da molécula, especialmente a menor quantidade de átomos de hidrogênio, que refletiu numa maior mobilidade da molécula. Além disso, verifica-se que a metodologia deste trabalho apresentou sensibilidade para capturar a influência que a temperatura exerce na viscosidade do C<sub>30</sub>-BPAOL1.

Tabela 9 – Viscosidade cinemática do biolubrificante C<sub>30</sub>-BPAOL1 a 40 °C e 100 °C.

Molécula	Temperatura (°C)	Viscosidade cinemática (cSt)			
		Experimental <sup>1</sup>	Simulação Referência <sup>1</sup>	NEMD	GK
C <sub>30</sub> -BPAOL1	40	11,84	7,14	8,51	10,79
	100	3,19	2,23	3,62	2,78

<sup>1</sup>Liu *et al.* (2019).

Fonte: elaborada pelo autor.

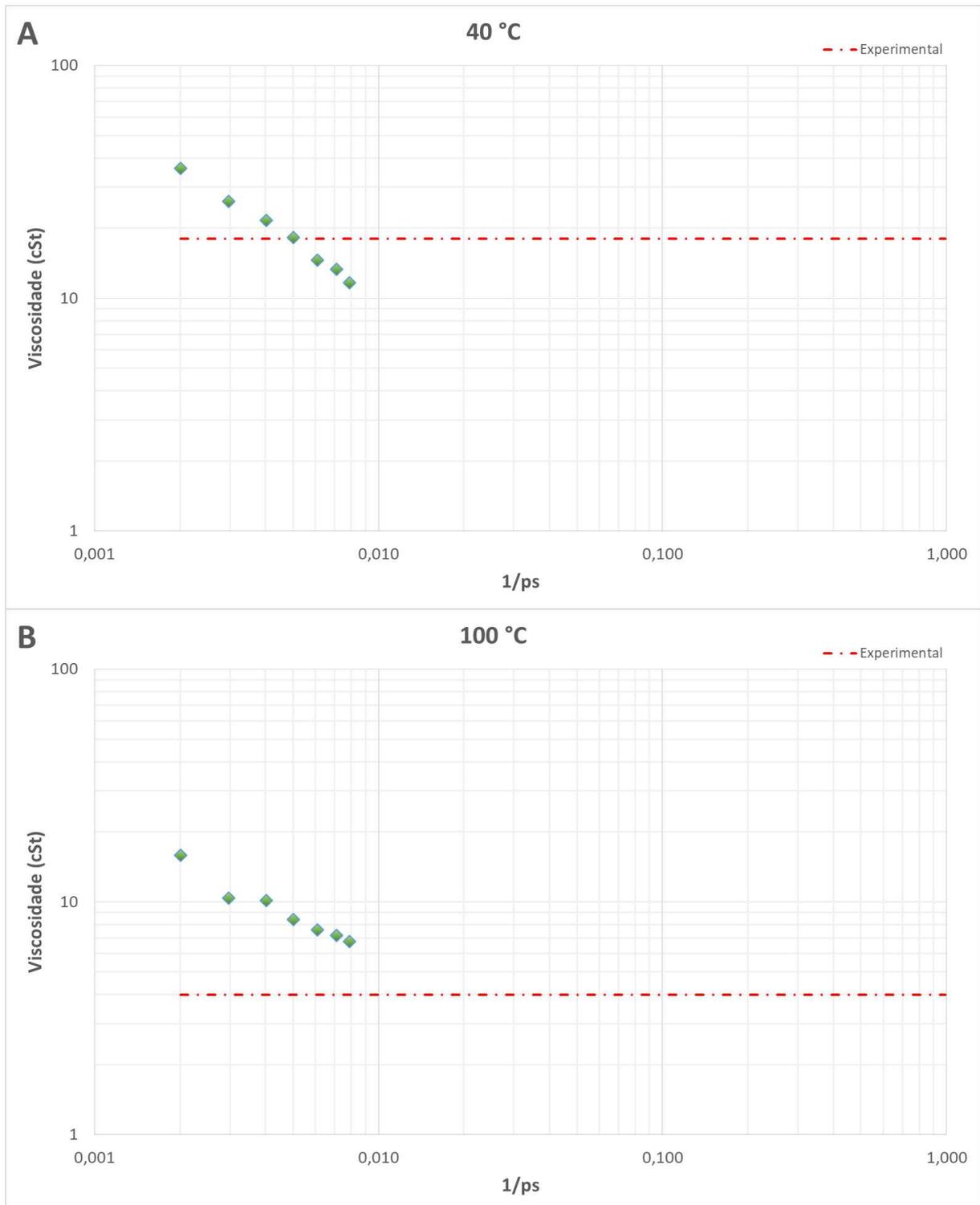
### 3.3.2.3 Viscosidade dos biolubrificantes 18-2-18 e 18-9-18.

Os biolubrificantes 18-2-18 e 18-9-18 foram sintetizados por Raghunanan e Narine (2016) com o objetivo de verificar a influência da estrutura molecular (comprimento da cadeia e a orientação das ramificações, por exemplo) nas propriedades de escoamento e transporte de ésteres complexos.

As moléculas 18-2-18 e 18-9-18 distinguem-se pela quantidade de átomos de carbono existentes na cadeia intermediária entre as porções de 18 átomos de carbonos das extremidades, e em sua orientação final sendo a molécula 18-2-18 resultado de uma adição *anti* e a molécula 18-9-18 resultado de uma adição *sin* (Figura 13).

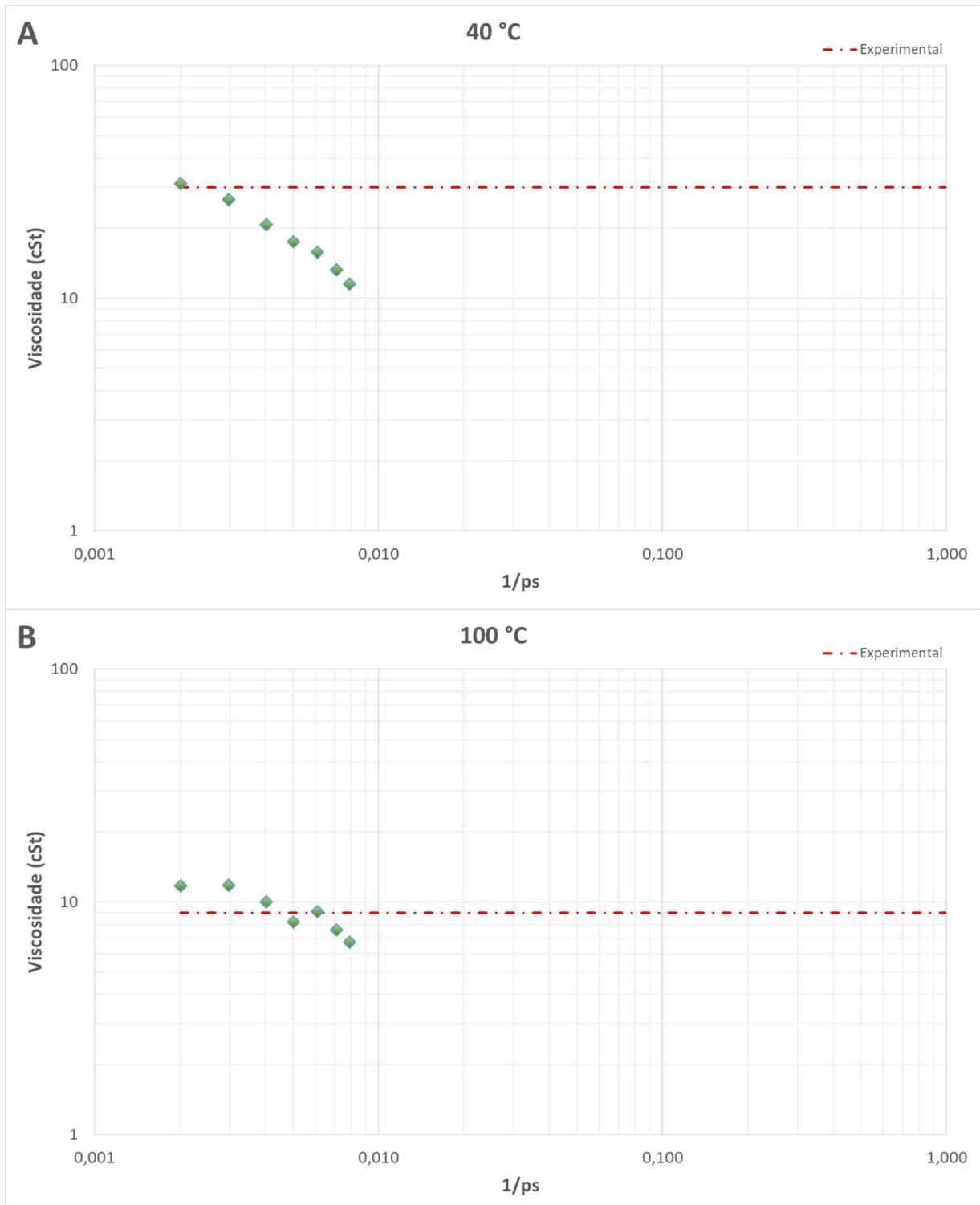
O Gráfico 21 e Gráfico 22 exibem o comportamento da viscosidade das moléculas 18-2-18 e 18-9-18 a 40 °C e a 100 °C, respectivamente. Estes resultados foram obtidos através de simulação NEMD variando a taxa de cisalhamento na faixa de 10<sup>9</sup> a 10<sup>10</sup> s<sup>-1</sup>.

Gráfico 21 - Viscosidade cinemática do biolubrificante 18-2-18 pelo método NEMD em função da taxa de cisalhamento (A) 40 °C; (B) 100 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 22 - Viscosidade cinemática do biolubrificante 18-9-18 pelo método NEMD em função da taxa de cisalhamento (A) 40 °C; (B) 100 °C



Fonte: elaborado pelo autor.

Apesar de serem moléculas de tamanhos diferentes, observa-se que a viscosidade estimada nas simulações NEMD não foi sensível à mudança da estrutura molecular. A viscosidade estimada para o 18-2-18 a 40 °C foi de 20,8 cSt, cujo valor experimental vale 18

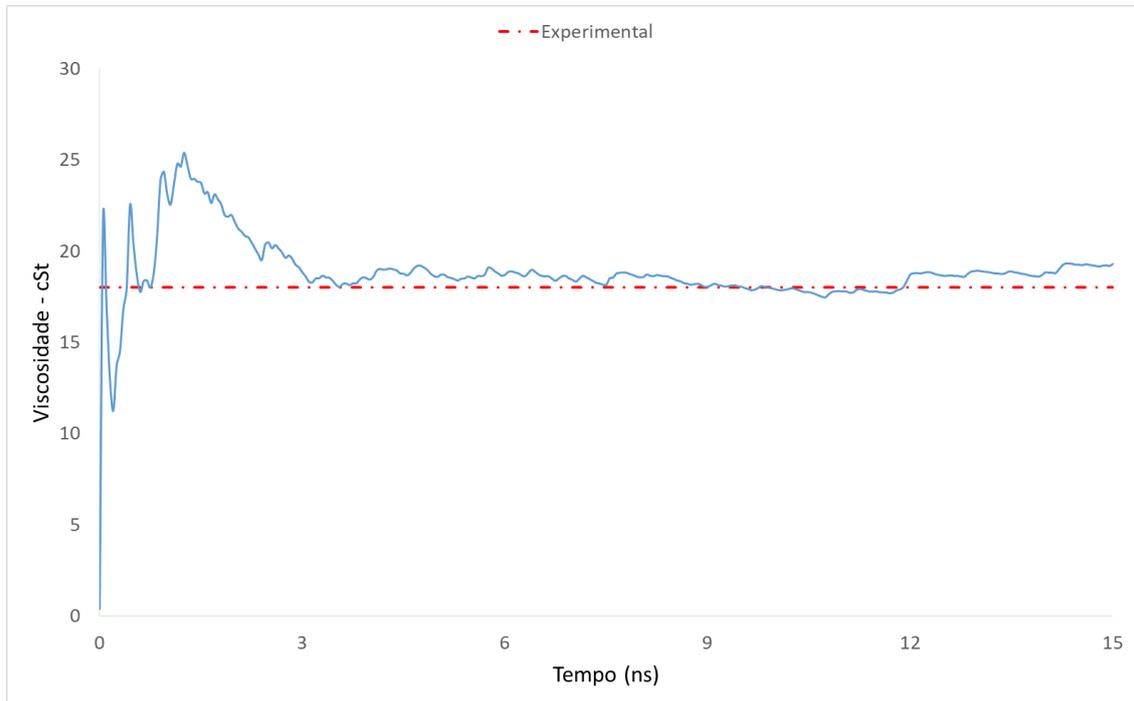
cSt, enquanto que para o 18-9-18 a viscosidade determinada por simulação foi de 19,5 cSt e o valor experimental vale 30 cSt. Verifica-se este mesmo comportamento nas simulações EMD pelo método de Green-Kubo. A viscosidade estimada por simulação EMD para o 18-2-18 foi de 27,7 cSt e para o 18-9-18 foi de 25,9 cSt, ambas a 40 °C. Ou seja, as viscosidades estimadas para as duas moléculas ficaram muito próximas entre si e muito distantes dos dados experimentais. Acredita-se que a falta de sensibilidade da metodologia na determinação da viscosidade do 18-2-18 e do 18-9-18 se deva pela inexistência de parâmetros no campo de força CVFF para descrever a deformação angular envolvendo as ligações duplas do tipo  $[-CH_2-CH_2=C-]$  existentes entre átomos de carbono presente na cadeia principal de ambas as moléculas (Dauber-Osguthorpe *et al.*, 1988).

Adicionalmente, Moore *et al.* (2000) apresentam em seu trabalho uma discussão sobre situação semelhante verificada ao utilizar simulação molecular para estudar a viscosidade das moléculas de esqualeno e n-triacontano. Os autores afirmam que não foi possível observar diferença significativa entre as estimativas usando os parâmetros originais do campo de força SKS. Contudo, as estimativas foram melhoradas ao ajustar os parâmetros do campo de força, principalmente quando o ajuste foi feito no maior parâmetro de energia ( $\epsilon$ ) relacionado com as ramificações destas moléculas.

Conforme ilustrado pela Figura 13, as moléculas 18-2-18 e 18-9-18 apresentam cadeia linear, com dois átomos de oxigênio ligados à cadeia principal através de uma dupla ligação. Desta forma, levando em conta a posição relativa dos átomos de oxigênio na estrutura molecular do 18-2-18 e do 18-9-18 se assemelhando a uma ramificação da cadeia principal, optou-se por avaliar a resposta da viscosidade destas moléculas frente a um ajuste do parâmetro de energia  $\epsilon$  do átomo tipo “o” -  $\epsilon_{cvff\_o}$ . Nesse sentido, praticou-se um aumento inicial de +20% sobre o valor original alterando seu valor de 0,2280 kcal/mol para 0,2736 kcal/mol. Este ajuste resultou em boas estimativas da viscosidade; portanto, julgou-se não ser necessário realizar ajustes adicionais.

O Gráfico 23 e Gráfico 24 apresentam o comportamento da viscosidade do 18-2-18 e nas temperaturas de 40 °C e 100 °C, nesta ordem, enquanto o Gráfico 25 e Gráfico 26 apresentam o comportamento da viscosidade do 18-9-18 nestas mesmas temperaturas considerando o ajuste do parâmetro  $\epsilon_{cvff\_o}$  em +20%.

Gráfico 23 - Viscosidade cinemática do biolubrificante 18-2-18 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 40 °C com parâmetro o  $\epsilon_{cvff\_o}$  ajustado.

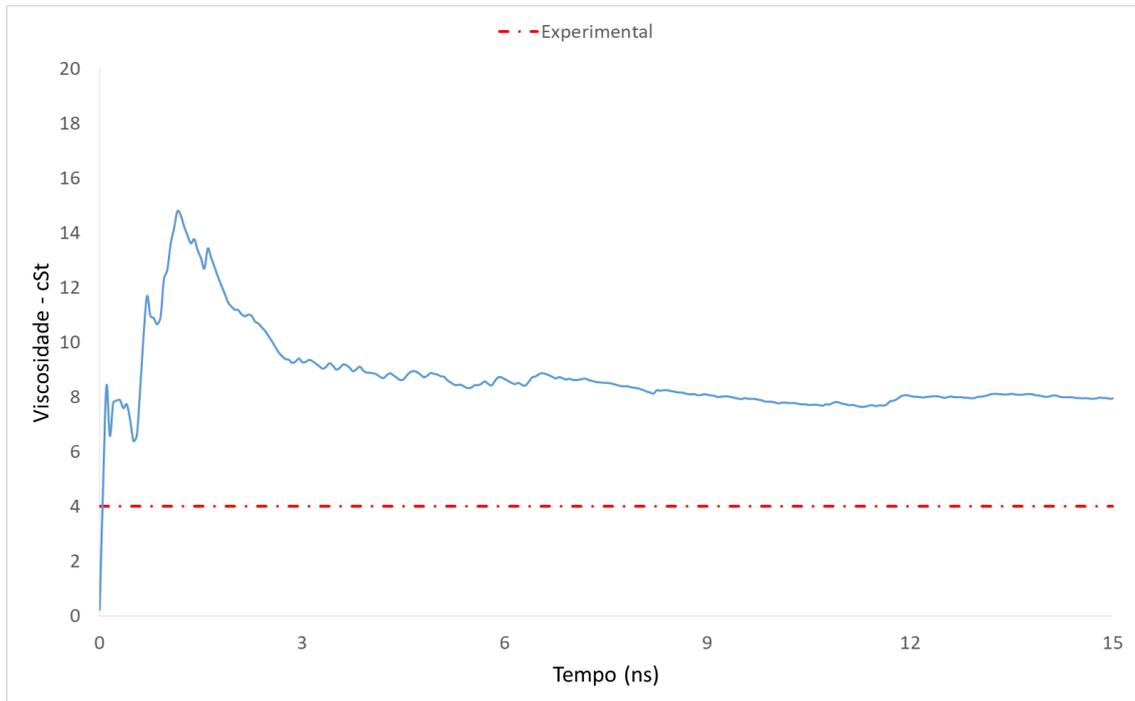


Fonte: elaborado pelo autor.

Da mesma forma como observado por Moore *et al.* (2000) verifica-se que as estimativas da viscosidade das moléculas 18-2-18 e 18-9-18 melhoraram significativamente após o aumento do parâmetro  $\epsilon$  para o átomo “o”. A Tabela 10 exhibe os resultados experimentais e os obtidos por simulação EMD da viscosidade das moléculas 18-2-18 e 18-9-18. Assim como nos experimentos anteriores, percebe-se uma grande variação da viscosidade nos instantes iniciais da simulação, comportamento característico do método de Green-Kubo, e em seguida sua estabilização no valor final. As novas estimativas da viscosidade ficaram próximas dos valores experimentais obtidos por Raghunanan e Narine (2016).

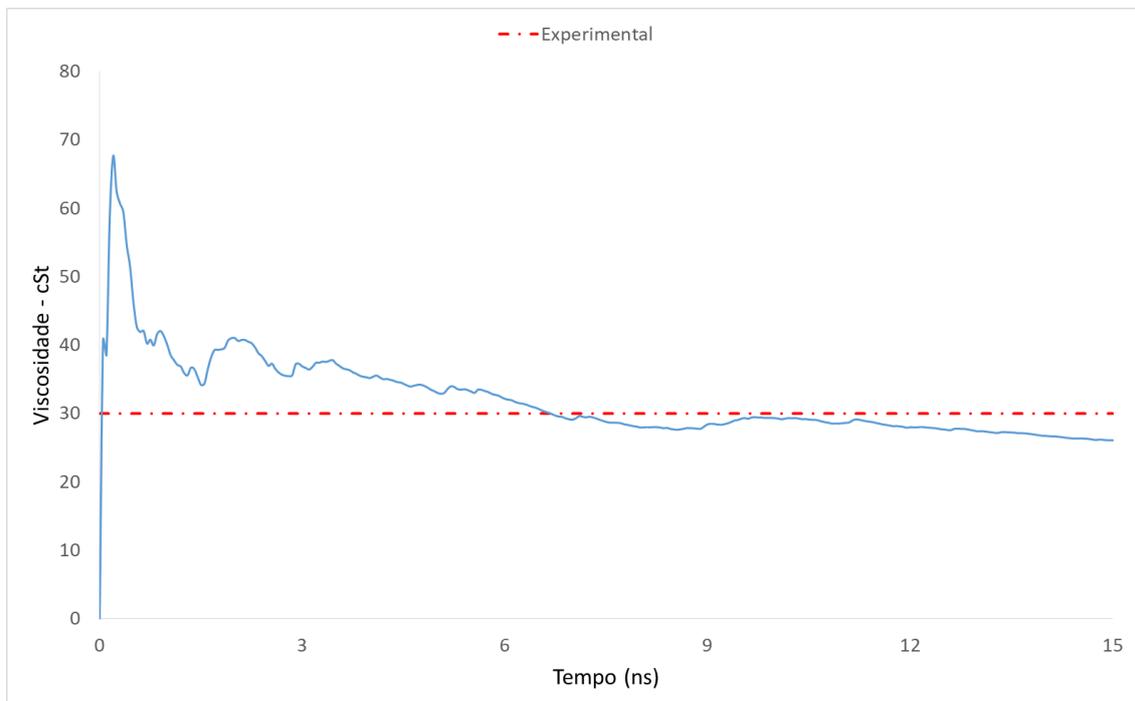
Identifica-se que o modelo ajustado foi capaz de reproduzir alguns aspectos característicos destas moléculas. Por exemplo, Raghunanan e Narine (2016) afirmam que a viscosidade destas moléculas aumenta cerca de 2,7 cSt para cada átomo de carbono adicional na cadeia intermediária. Neste trabalho nota-se que a viscosidade da molécula 18-9-18 obtida por simulação EMD foi 11,6 cSt superior a viscosidade da molécula 18-2-18 a 40 °C, representando um aumento de aproximadamente 1,7 cSt para cada átomo de carbono adicional na cadeia intermediária. O maior tamanho do 18-9-18 implica numa molécula de menor mobilidade, supostamente pela maior interação intermolecular.

Gráfico 24 - Viscosidade cinemática do biolubrificante 18-2-18 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 100 °C com o parâmetro  $\epsilon_{cvff\_o}$  ajustado.



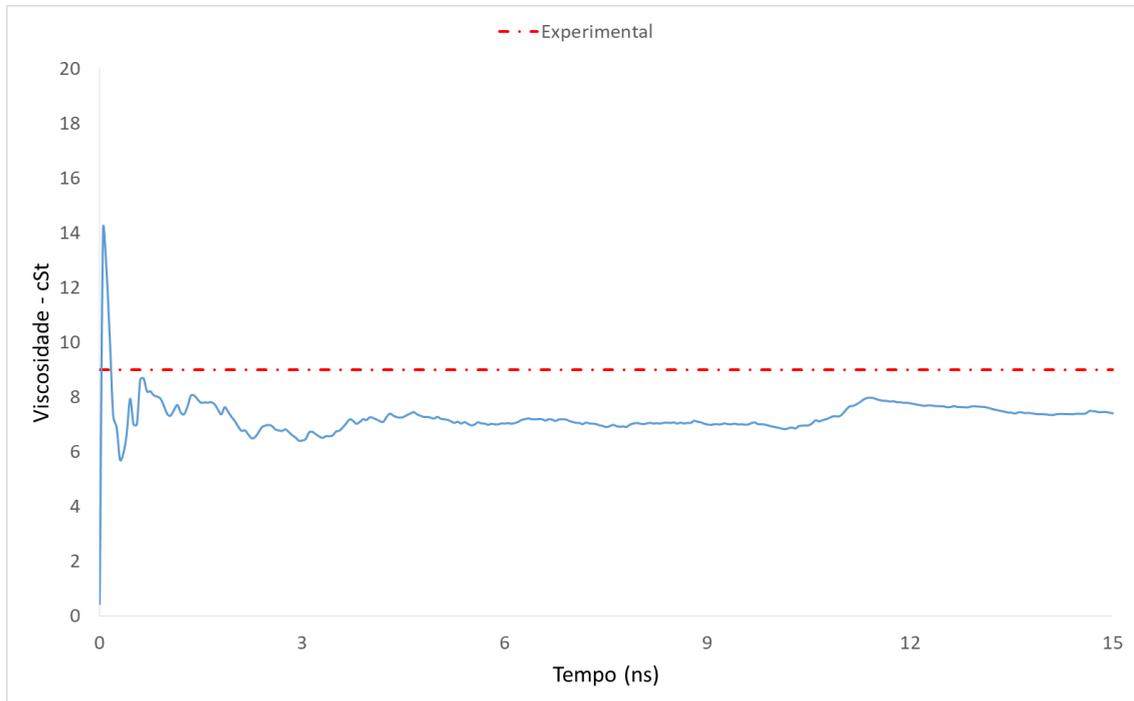
Fonte: elaborada pelo autor.

Gráfico 25 - Viscosidade cinemática do biolubrificante 18-9-18 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 40 °C com o parâmetro  $\epsilon_{cvff\_o}$  ajustado.



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 26 - Viscosidade cinemática do biolubrificante 18-9-18 pelo método de Green-Kubo (EMD) a 100 °C com o parâmetro  $\epsilon_{cvff\_o}$  ajustado.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 10 – Viscosidade cinemática dos biolubrificantes 18-2-18 e 18-9-18 a 40 °C e 100 °C.

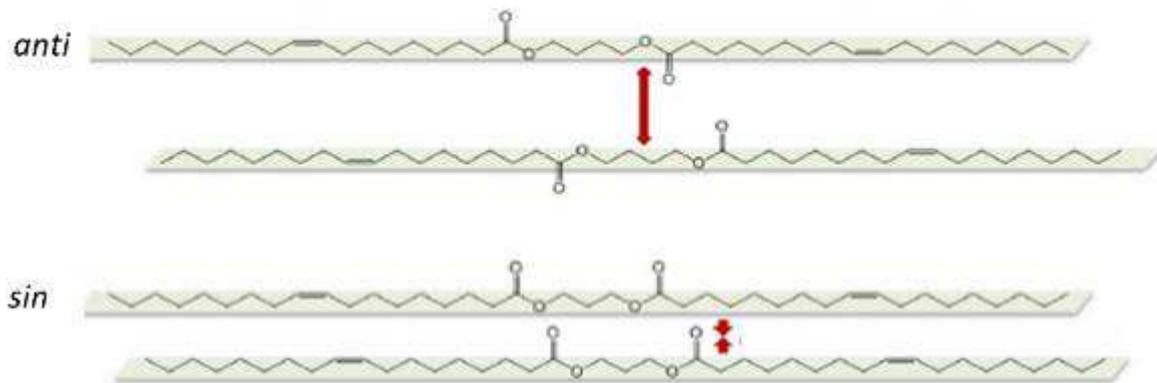
Molécula	Temperatura (°C)	Viscosidade cinemática (cSt)		
		Experimental <sup>1</sup>	NEMD	GK
18-2-18	40	18,0	17,6	16,5
	100	4,0	8,4	7,4
18-9-18	40	30,0	24,0	28,1
	100	9,0	9,3	6,1

<sup>1</sup> Raghunanan e Narine (2016).

Fonte: elaborada pelo autor.

Outra característica que merece destaque é a orientação das moléculas. O 18-2-18 apresenta uma configuração *anti*, enquanto o 18-9-18 uma configuração *sin*. Essa diferença de configuração pode refletir na interação entre as moléculas e conseqüentemente na viscosidade. A partir da representação apresentada na Figura 17, entende-se que a configuração *anti* acarreta em um maior espaçamento entre as moléculas por causa da repulsão entre o grupo éster de moléculas vizinhas; portanto, por conta de sua configuração e do menor tamanho da molécula verifica-se uma menor viscosidade para o 18-2-18. Além disso, nota-se que a metodologia apresentou sensibilidade para capturar a influência da temperatura em ambas as moléculas.

Figura 17 - Representação da configuração anti e sin das moléculas 18-2-18 e 18-9-18.



Fonte: Adaptado de Raghunanan; Narine (2016).

#### 3.3.2.4 Viscosidade do biolubrificante T-TMPE.

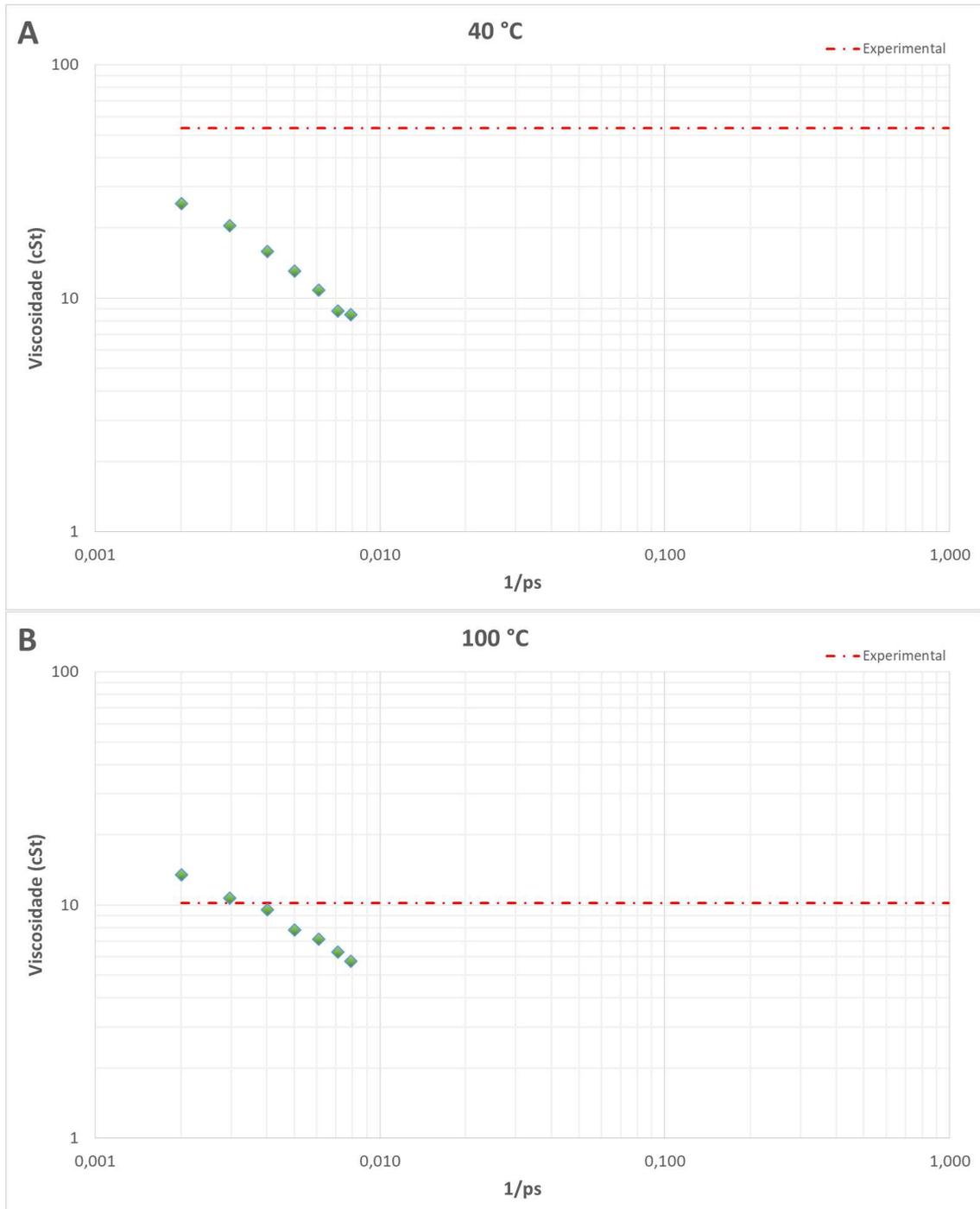
O biolubrificante T-TMPE foi sintetizado por Moreira *et al.* (2022) a partir da reação dos ácidos graxos presentes no óleo da Tilápia com trimetilolpropano (TMP) buscando melhorar sua estabilidade térmica. Este óleo consiste basicamente de triglicerídeos saturados e insaturados, tendo como principais componentes o ácido palmítico (C16:0) e ácido oleico (C18:1) nas concentrações de 29,5% e 23,9%, respectivamente.

Esta grande quantidade de componentes faz com que a representação molecular rigorosa deste biolubrificante seja complexa, pois seria necessário criar um sistema de dimensões muito grandes para que se tivesse uma quantidade representativa de cada um dos ácidos graxos presentes substituindo o radical R em sua estrutura molecular (Figura 15). Essa configuração poderia inviabilizar a simulação em razão da grande quantidade de cálculos de energia entre átomos. A estratégia adotada neste trabalho se resumiu em estudar as propriedades do biolubrificante T-TMPE considerando o óleo palmítico, componente majoritário, caracterizando sua estrutura.

O Gráfico 27 apresenta o comportamento da viscosidade do T-TMPE em função da taxa de cisalhamento nas temperaturas de 40 °C e 100 °C. Os resultados da simulação foram obtidos para taxas de cisalhamento variando de  $10^9$  a  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ , região onde se espera observar comportamento típico da região Newtoniana. Em ambas as temperaturas, observa-se a tendência de redução da viscosidade à medida em que a taxa de cisalhamento aumenta, acontecendo de forma mais acentuada a 40 °C do que a 100 °C. Este comportamento é similar ao observado no estudo do biolubrificante C<sub>30</sub>-BPAOL1 e, da mesma forma, julga-se que isto aconteça em razão da maior movimentação que as moléculas estão sujeitas na menor temperatura, resultando em um maior grau de rearranjo à medida em que a taxa de cisalhamento

aumenta. A viscosidade cinemática obtida por simulação NEMD do T-TMPE a 40 °C foi de 14,74 cSt e a 100 °C de 8,68 cSt.

Gráfico 27 - Viscosidade cinemática do biolubrificante T-TMPE pelo método NEMD em função da taxa de cisalhamento (A) 40 °C; (B) 100 °C.



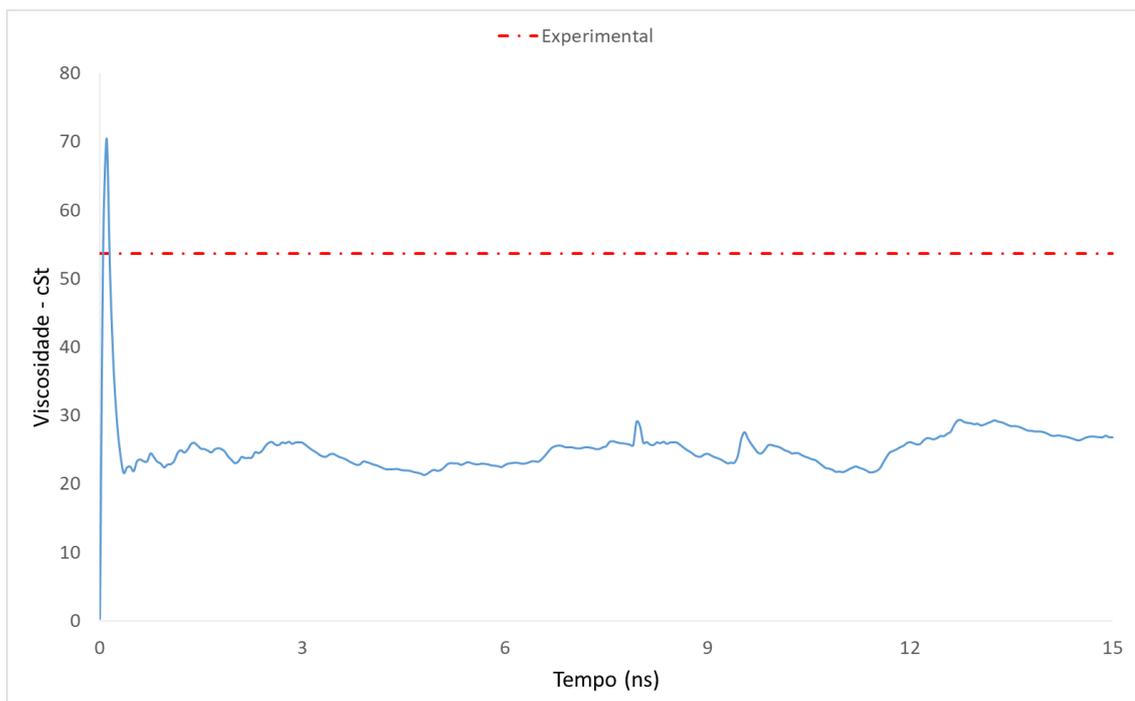
Fonte: elaborado pelo autor.

O Gráfico 28 e Gráfico 29 exibem o comportamento da viscosidade do T-TMPE através de simulação EMD pelo método de Green-Kubo a 40 °C e a 100 °C, respectivamente.

Nota-se uma grande variação da viscosidade nos instantes iniciais da simulação que em seguida atinge a zona de estabilidade, comportamento esperado nos experimentos com o método de Green-Kubo. A viscosidade cinemática obtida por simulação EMD do T-TMPE a 40 °C foi de 24,71 cSt e a 100 °C de 8,49 cSt.

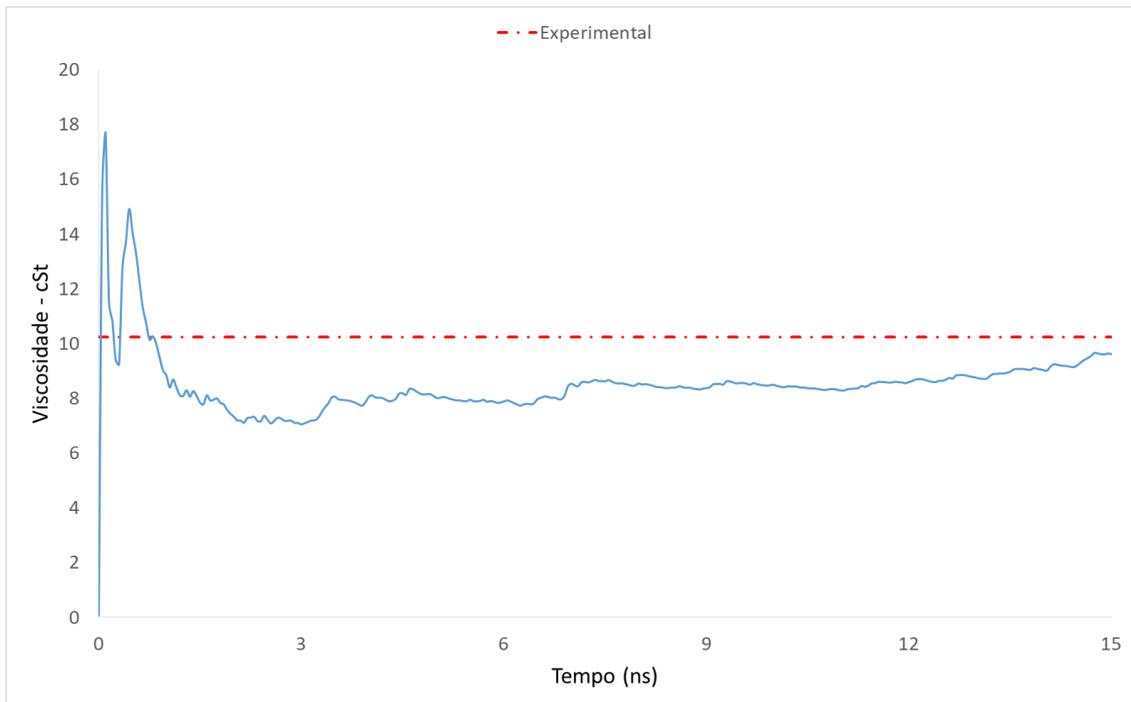
Os valores experimentais da viscosidade do T-TMPE a 40 °C e a 100°C reportados por Moreira *et al.* (2022) correspondem a 53,70 cSt e 10,23 cSt, respectivamente. As estimativas obtidas ficaram sistematicamente abaixo dos valores experimentais, exibindo uma diferença de 54% a 40 °C e 15% a 100 °C nas simulações NEMD e de 72% a 40 °C e 17% a 100 °C nas simulações EMD. Acredita-se que estas diferenças possam ser atribuídas à estratégia de modelagem considerada em que sua estrutura foi representada pelo óleo palmítico. A composição do biolubrificante derivado do óleo da Tilápia é complexa, contendo cerca de 23 ácidos graxos com e sem insaturações. Logo, a inexistência de parâmetros no campo de força CVFF para descrever a deformação angular envolvendo as ligações duplas do tipo  $[-CH_2-CH_2=C-]$  (Dauber-Osguthorpe et al., 1988) existentes entre átomos de carbono presente em alguns ácidos graxos na composição do óleo da Tilápia pode ter interferido nas estimativas. No entanto, apesar das diferenças observa-se que a viscosidade reduz com o aumento da temperatura se comportando de maneira qualitativamente satisfatória.

Gráfico 28 - Viscosidade cinemática do biolubrificante T-TMPE pelo método de Green-Kubo (EMD) a 40 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 29 - Viscosidade cinemática do biolubrificante T-TMPE pelo método de Green-Kubo (EMD) a 100 °C.



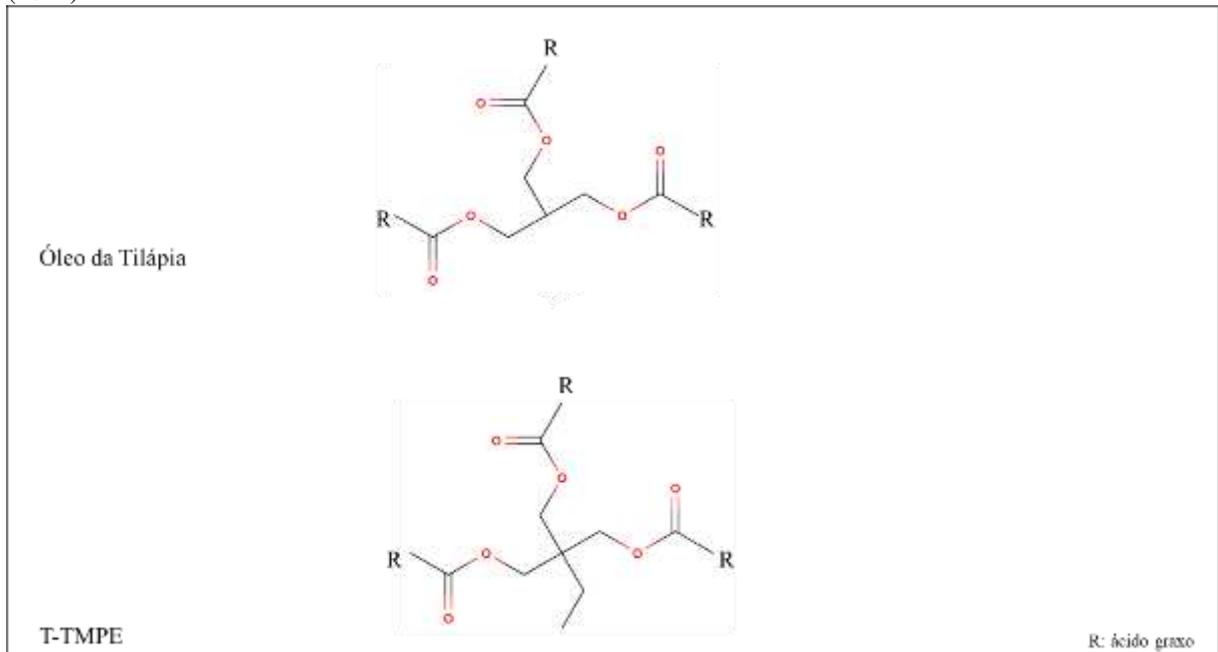
Fonte: elaborado pelo autor.

De acordo com Moreira *et al.* (2022), a reação de esterificação do óleo da Tilápia com TMP resulta na substituição de um átomo de hidrogênio por um radical etila ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) na cadeia principal, levando a um aumento de viscosidade. A Figura 18 ilustra a estrutura molecular do óleo da Tilápia e do biolubrificante T-TMPE, permitindo observar a diferença de estrutura entre eles.

Determinou-se a viscosidade do óleo da Tilápia através de simulações NEMD e EMD a 40 °C e a 100 °C para investigar o efeito da alteração de sua estrutura molecular na viscosidade. Novamente, considerou-se a estrutura do óleo palmítico para representar o radical R da estrutura molecular do óleo, estratégia similar à adotada nos experimentos com o T-TMPE.

As estimativas da viscosidade, assim como os dados experimentais de referência, das moléculas do óleo de Tilápia e do biolubrificante T-TMPE são apresentados na Tabela 11. A estimativa da viscosidade do óleo da Tilápia por simulação molecular ficou abaixo dos dados experimentais de referência, exibindo uma diferença de 69% e 13% a 40°C e a 100 °C nas simulações NEMD e de 42% e 2% a 40°C e a 100 °C nas simulações EMD, respectivamente. Apesar das diferenças, nota-se que a modelagem por meio do campo de força CVFF destas moléculas foi capaz de capturar a alteração da estrutura molecular devido a mudança da viscosidade com a inclusão do radical etila. Outro aspecto positivo observado é a redução da viscosidade frente ao aumento da temperatura, comportamento qualitativamente adequado.

Figura 18 - Estrutura química do óleo da Tilápia e do biolubrificante T-TMPE sintetizado por Moreira *et al.* (2022).



Fonte: Adaptado de Moreira *et al.* (2022)

Tabela 11 – Viscosidade cinemática do óleo da Tilápia e do biolubrificante T-TMPE a 40 °C e 100 °C.

Molécula	Temperatura (°C)	Viscosidade cinemática (cSt)		
		Experimental <sup>1</sup>	NEMD	GK
Óleo da Tilápia	40	35,16	10,93	20,27
	100	7,52	6,54	7,34
T-TMPE	40	53,70	14,74	24,71
	100	10,23	8,68	8,49

<sup>1</sup> Moreira *et al.* (2022).

Fonte: elaborada pelo autor.

### 3.3.2.5 Influência da pressão na viscosidade dos biolubrificantes.

De maneira geral, as condições de trabalho as quais os biolubrificantes são submetidos costumam ser bastante diferentes das condições de referência em que suas propriedades são determinadas experimentalmente, principalmente se tratando das elevadas pressões de trabalho envolvidas na lubrificação. Por conta disso, dispor de ferramentas que possibilitem avaliar, mesmo que de forma aproximada, o comportamento dos biolubrificantes em condições extremas pode se tornar um fator crítico para o desenvolvimento de novos produtos.

Um dos maiores benefícios da simulação molecular é permitir a avaliação dos sistemas em condições extremas sem a necessidade de equipamentos especializados. Ungerer *et al.* (2007) citam em sua obra as vantagens relacionadas com a aplicação da simulação molecular na indústria do petróleo, destacando: i) sua importância no estudo de sistemas complexos que por ventura ainda não tenham dados experimentais disponíveis; ii) reduzir a necessidade de novas amostras em estudos envolvendo substâncias de elevado valor comercial; e iii) minimizar o manuseio com produtos que ofereçam risco à saúde das pessoas.

Até o presente momento sabe-se da existência de métodos para determinar a viscosidade de alguns tipos de compostos a elevada temperatura, como o método ASTM D4402, por exemplo, que apresenta instruções e requisitos para avaliar a viscosidade de ligante asfáltico e betume em diferentes temperaturas; entretanto, na presente data não se tem conhecimento de equipamento ou método para determinar a viscosidade de biolubrificantes a elevada pressão.

Diante disso, optou-se por empregar a técnica de simulação molecular EMD baseada no método de Green-Kubo para avaliar a resposta da viscosidade dos biolubrificantes quando submetidos a alta pressão. A escolha por esta técnica se deve à sua velocidade de execução, visto que os experimentos NEMD demandam um conjunto de simulações para que seja possível obter uma estimativa da viscosidade.

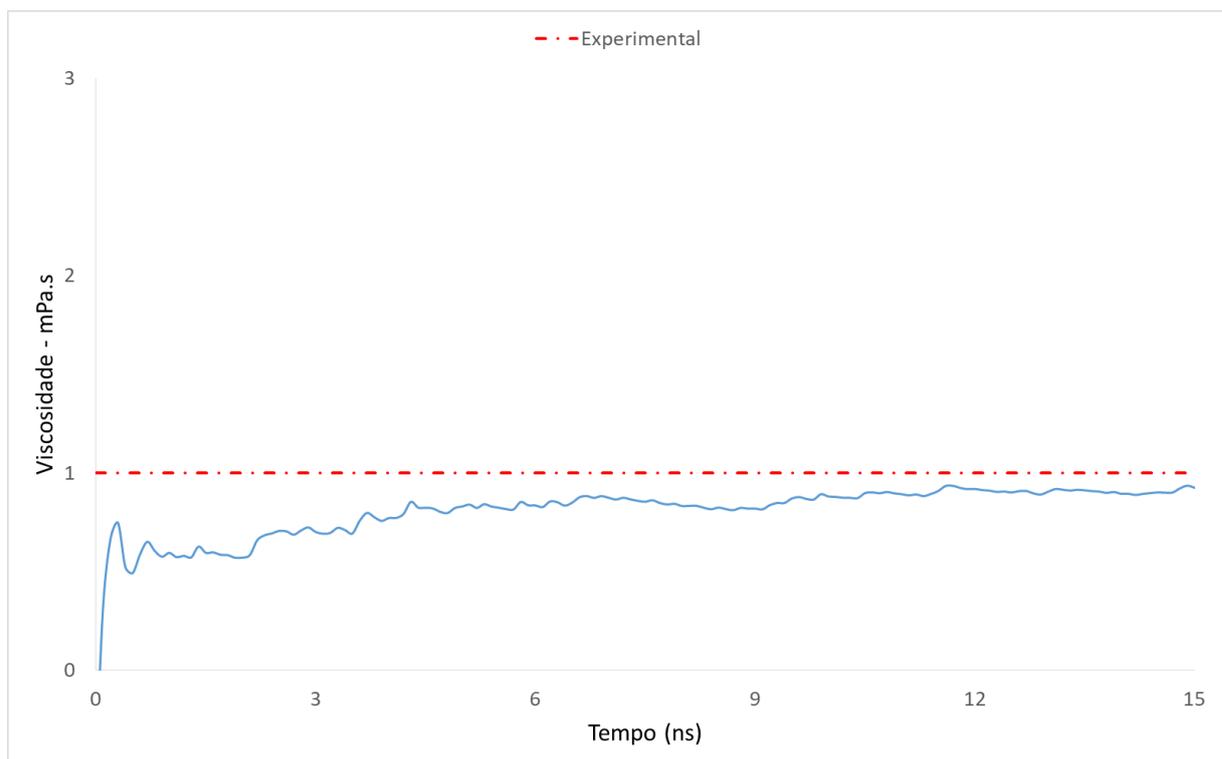
A primeira etapa desta avaliação consistiu na validação da técnica a elevada pressão. Para esta finalidade utilizou-se os resultados do estudo de Ewen *et al.* (2016) com a molécula de n-hexadecano para validação da técnica. Esta escolha se deve à baixa disponibilidade de dados experimentais de biolubrificantes a elevadas pressões. Apesar de não ser considerando um biolubrificante, o n-hexadecano apresenta uma cadeia linear com uma quantidade razoável de átomos de carbono que permite sua comparação com a de um biolubrificante, como o BL3 ou o 18-2-18, por exemplo.

O Gráfico 30 e Gráfico 31 apresentam o comportamento da viscosidade do n-hexadecano através de simulação EMD pelo método de Green-Kubo a 150 °C nas pressões de 600 atm e 2000 atm, respectivamente. Observa-se que a viscosidade exibiu o mesmo comportamento dos testes anteriores com este método, apresentando grande variação nos instantes iniciais e alcançando uma região de estabilidade logo em seguida. A duração da simulação também se mostra adequada, visto que o experimento alcança a região de estabilidade por volta de 10 ns. Verifica-se que o teste a 2000 atm apresenta maior variação do que o teste a 600 atm. Entende-se que esse comportamento possa ser atribuído aos ajustes do barostato nas dimensões do sistema em função da pressão do experimento. Como ambos os

testes iniciam em condições similares, diferindo apenas na pressão de teste, seria esperado que o teste a maior pressão necessitasse de um maior tempo de estabilização.

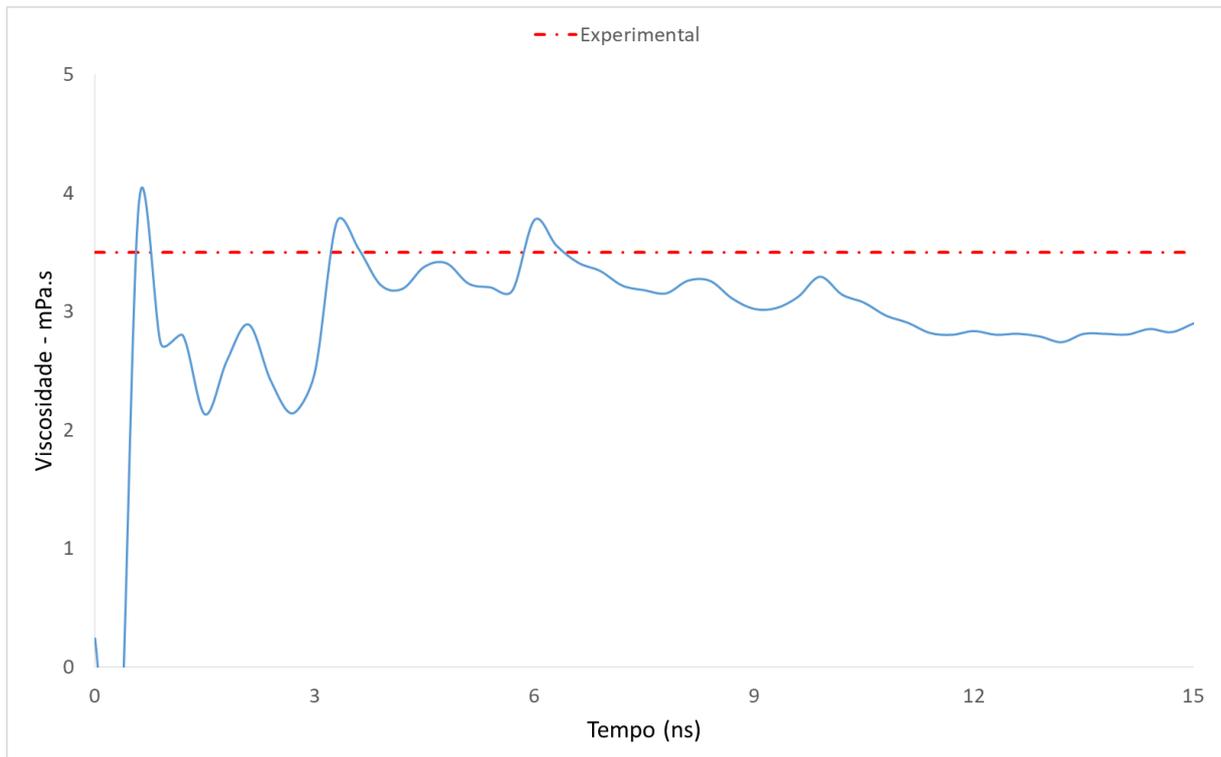
A viscosidade dinâmica estimada por EMD para a molécula do n-hexadecano a 600 atm e 2000 atm foi de 0,90 mPa.s e 3,05 mPa.s, respectivamente. Estas estimativas apresentaram uma diferença de 10% e 13% com relação aos dados experimentais reportados por Ewen *et al.* (2016), que correspondem a 1,0 mPa.s a 600 atm e 3,5 mPa a 2000 atm. Este mesmo estudo apresentou uma avaliação da viscosidade do n-hexadecano por simulação molecular testando diferentes campos de força com modelos AA e UA onde foram observadas diferenças de até 50% para alguns modelos. Os autores afirmam que é comum obter estimativas que apresentem diferenças na ordem de 20% quando comparadas com dados experimentais. Desta forma, diante da boa resposta da metodologia para avaliar o efeito da pressão na viscosidade, considerou-se a metodologia validada para este fim.

Gráfico 30 - Viscosidade dinâmica do n-hexadecano pelo método de Green-Kubo (EMD) a 600 atm e 150 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 31 - Viscosidade dinâmica do n-hexadecano pelo método de Green-Kubo (EMD) a 2000 atm e 150 °C.



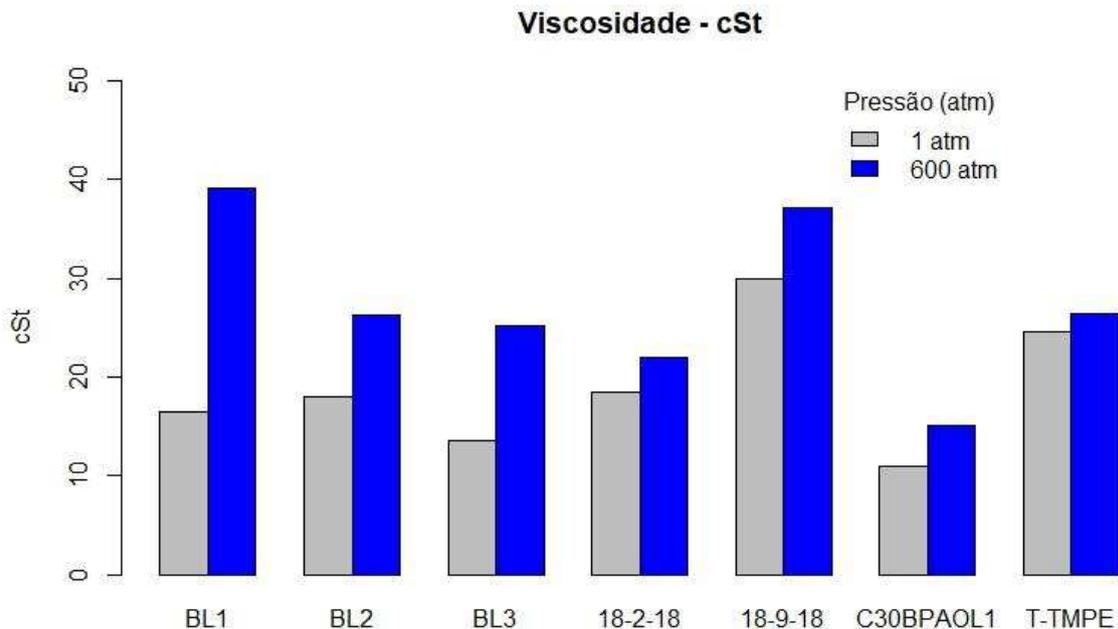
Fonte: elaborado pelo autor.

A avaliação a alta pressão consistiu na repetição das simulações anteriores alterando apenas a pressão do experimento para 600 atm, mantendo iguais todas as outras configurações. O Gráfico 32 apresenta as estimativas da viscosidade cinemática em alta pressão de todos os biolubrificantes avaliados neste estudo. De forma geral, observa-se um aumento da viscosidade cinemática com o aumento da pressão. Acredita-se que a razão para isto seja a redução da mobilidade das moléculas mediante ao aumento da força externa a qual o sistema está submetido, levando a um aumento das forças de interação intermoleculares. Essa tendência de aumento também foi observada na etapa de validação com o n-hexadecano onde nota-se um aumento da viscosidade quando a pressão passou de 600 atm para 2000 atm.

Apesar de todas as moléculas terem apresentado a tendência de aumento da viscosidade com o aumento da pressão, verifica-se que a molécula do biolubrificante BL1 foi a mais sensível às novas condições, exibindo um aumento de 137%, enquanto que o aumento médio na viscosidade das outras moléculas foi em torno de 32%. Acredita-se que a maior variação observada para o BL1 se deva à presença de duas ramificações em sua estrutura molecular, uma em cada lado da molécula. A molécula do BL2, por exemplo, também possui uma ramificação em sua estrutura, contudo apresenta uma cadeia linear longa sem ramificações na mesma região em que o BL1 possui uma ramificação adicional. Essa mesma observação se

aplica para as moléculas do C<sub>30</sub>-BPAOL1, 18-2-18 e 18-9-18, que apresentam estrutura linear favorecendo a um arranjo molecular de maior mobilidade; portanto, não resultando em um aumento tão acentuado da viscosidade.

Gráfico 32 - Viscosidade dos biolubrificantes BL1, BL2, BL3, 18-2-18, 18-9-18, C<sub>30</sub>-BPAOL1 e T-TMPE a 1 atm (cinza) e 600 atm (azul).



Fonte: elaborado pelo autor.

### 3.4 Conclusão

Utilizou-se técnicas de simulação molecular para determinar a viscosidade de sete biolubrificantes empregando algoritmos computacionais de dinâmica molecular de não-equilíbrio (NEMD) e equilíbrio (EMD). A metodologia deste estudo foi validada através da comparação dos resultados com dados experimentais e com estimativas obtidas em simulações de referência, quando disponíveis.

Verificou-se que o campo de força CVFF (tipo átomo-átomo) foi capaz de estimar a viscosidade dos biolubrificantes apresentando estimativas mais próximas dos dados experimentais do que as relatadas nos estudos de referência. Além disso, este modelo apresentou sensibilidade para capturar a influência da configuração molecular na viscosidade, gerando resultados distintos para moléculas de estrutura similar, mas com tamanhos diferentes, como os 18-2-18 e 18-9-18, para moléculas com ramificações e cadeias de comprimentos variados como os BL1, BL2 e BL3, e inclusive com sensibilidade para capturar pequenas alterações moleculares, verificado no estudo da viscosidade do óleo de Tilápia e T-TMPE.

Observou-se também que a metodologia se mostrou eficaz na predição do comportamento da viscosidade mediante a variações de temperatura e pressão. As estimativas foram confrontadas com dados experimentais de referência, confirmado os resultados e validando as tendências observadas. Adicionalmente, apesar da baixa disponibilidade de dados experimentais a elevadas pressões, foi possível investigar o efeito do aumento da pressão na viscosidade dos biolubrificantes, evidenciando um dos ganhos possibilitados pela simulação molecular como ferramenta de estudo e avaliação.

Este estudo mostrou que as técnicas de simulação molecular NEMD e EMD são adequadas para avaliar a densidade e a viscosidade de biolubrificantes. Apesar de suas diferenças, principalmente quanto aos estados termodinâmicos explorados - sejam eles estados de equilíbrio ou de não-equilíbrio, as estimativas obtidas podem ser utilizadas de maneira complementar, combinando as vantagens de cada uma delas. Simulações NEMD estabilizam de maneira mais rápida, necessitando de simulações mais curtas do que as simulações de equilíbrio usando o método de Green-Kubo; no entanto, é necessário realizar uma série de experimentos variando a taxa de cisalhamento para que se possa observar a região Newtoniana do perfil de variação da viscosidade. Por outro lado, de maneira pragmática, se faz necessário apenas um único experimento para estimar a viscosidade através de simulações EMD usando o método de Green-Kubo; no entanto, a estabilidade do vetor de autocorrelação das tensões internas do fluido pode demorar muito tempo, levando a simulações muito longas. Desta forma, entende-se que estas técnicas devem ser utilizadas em conjunto, gerando estimativas independentes que permitam avaliações mais robustas.

Portanto, a metodologia empregada neste estudo pode ser aplicada para guiar o desenvolvimento de novos biolubrificantes antes de realizar experimentos em laboratório, permitindo um aperfeiçoamento e maior assertividade da sua síntese.

## 4 ESTUDO DA TENSÃO INTERFACIAL DE SISTEMAS TERNÁRIOS CONTENDO HIDROCARBONETOS E ÁGUA NA PRESENÇA DE CO<sub>2</sub>

### 4.1 Introdução

Óleo e gás natural continuam sendo os principais pilares da matriz energética mundial mesmo com as metas de descarbonização existentes (BP, 2023). Um dos principais fatores que estimulam seu uso é a elevada densidade energética dos combustíveis obtidos pelo seu refino e processamento; contudo, apresentam como maior desvantagem o impacto ambiental negativo associado à sua utilização, principalmente pela emissão de gases de efeito estufa (GEE) em razão da queima de combustíveis fósseis, com ênfase para as emissões de CO<sub>2</sub> (EPA, 2023).

Os impactos ambientais causados pela emissão de GEE têm impulsionado a busca por fontes energéticas renováveis e o desenvolvimento de tecnologias de exploração mais eficientes que permitam um controle adequado das emissões de GEE, principalmente durante o período de transição energética. Nesse contexto, técnicas de recuperação avançada de petróleo e os processos de captura e armazenamento de carbono têm papel de destaque.

As técnicas de recuperação avançada de petróleo visam aumentar a eficiência de produção das reservas por meio da injeção de gás ou água, aumentando a pressão no reservatório. A técnica de injeção de água promove o deslocamento mecânico do óleo, enquanto a injeção de gás altera propriedades do fluido, tais como a viscosidade e a tensão interfacial, por exemplo, facilitando o escoamento no reservatório (Bavière, 1991).

Por sua vez, os processos de armazenamento e captura de carbono têm se mostrado promissores para mitigar as emissões de CO<sub>2</sub> com o objetivo de desacelerar os efeitos das mudanças climáticas. Estes processos costumam ser classificados de duas formas dependendo do local de captura. Os processos de captura direta removem o CO<sub>2</sub> diretamente da aplicação, enquanto processos de captura indireta retiram o CO<sub>2</sub> da atmosfera. Após sua remoção o CO<sub>2</sub> pode ser utilizado em outras aplicações ou armazenado em formações geológicas, como os reservatórios de petróleo, por exemplo (Gibbins; Chalmers, 2008). Assim, a injeção do CO<sub>2</sub> em reservatórios se apresenta como uma alternativa interessante ao utilizar a infraestrutura existente, pois além de promover uma maior recuperação de óleo e gás contribui para a redução das emissões, sendo o ponto de sinergia entre estas tecnologias.

O escoamento do óleo no reservatório depende das características em que se dá o contato dos fluidos com o meio poroso. Esse contato está intimamente ligado a propriedades como a viscosidade e a tensão interfacial, as quais sofrem influência da presença de outras substâncias,

como o CO<sub>2</sub>, por exemplo. Esse fato ratifica a importância de se aprofundar o conhecimento acerca do comportamento da tensão interfacial em condições similares às encontradas nas formações geológicas contendo óleo e gás natural, especialmente pela dificuldade de se determinar essa propriedade em condições extremas, tornando os dados experimentais escassos.

A evolução da capacidade de processamento dos computadores, como o processamento em paralelo, associada ao desenvolvimento de novos algoritmos tem qualificado a simulação molecular como uma alternativa poderosa para estudar sistemas complexos e obter conhecimento acerca de fenômenos acontecendo a nível molecular (Allen; Tildesley, 1989). Nota-se um aumento na quantidade de estudos planejados para aprofundar o conhecimento acerca da tensão interfacial de sistemas contendo hidrocarbonetos em misturas com água e CO<sub>2</sub>, citando como exemplo os estudos de Zhao, Tao e Lin (2015), Liu *et al.* (2016), Mohammed e Mansoori (2018).

Este estudo utiliza a simulação molecular baseada na modelagem *coarse-grained* com o campo de força SAFT- $\gamma$  Mie para investigar o efeito de alterações de pressão, temperatura e de composição na tensão interfacial de sistemas formados pela mistura de hidrocarbonetos, água e CO<sub>2</sub> em condições típicas de reservatório. Nesse sentido, foram avaliados sistemas formados por metano, propano e n-decano em mistura com água e CO<sub>2</sub> em pressões de até 20 MPa, nas temperaturas de 298, 333 e 373 K com a concentração de CO<sub>2</sub> variando de 0 a 80%. As respostas foram avaliadas e comparadas de maneira quantitativa e qualitativa com dados de referência quando disponíveis. Além disso, avaliou-se o perfil de densidade de alguns experimentos para investigar fenômenos que se manifestam a nível molecular.

## 4.2 Metodologia

### 4.2.1 Sistema ternário

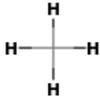
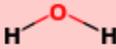
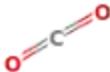
A modelagem de sistemas envolvendo petróleo e gás natural não é uma tarefa trivial em virtude da complexidade de sua composição. Um esquema bastante difundido fundamenta-se na utilização de componentes fictícios, denominados pseudocomponentes, que sejam capazes de reproduzir a curva de pontos de ebulição verdadeiros (PEV) do petróleo (Li; Nghiem; Siu, 1985). O gás natural apresenta uma composição de menor complexidade quando comparada a do petróleo, no entanto, ainda assim necessita de estratégias adequadas de modelagem. Uma prática comum em simulações de processos com o gás natural se resume em agrupar moléculas de peso molecular superior ao do hexano no pseudocomponente C6<sup>+</sup> (Eparu; Neacsu; Neacsu,

2019).

Outra abordagem comum consiste em selecionar componentes reais para compor uma mistura que seja capaz de reproduzir algumas das propriedades do sistema real. Müller, Totton e Herder (2015) adotaram essa estratégia para simular uma corrente de condensado através de uma mistura de hidrocarbonetos contendo metano, etano, propano, n-pentano e n-heptano para determinação da curva de pontos de bolha.

A grande vantagem desta última abordagem está na possibilidade de aproveitar as propriedades conhecidas dos componentes reais, tais como densidade, ponto de ebulição, ponto crítico e tensão superficial, por exemplo, para calibrar e ajustar os modelos. Dessa forma, este trabalho adotou a estratégia de seleção de componentes reais para estudar o efeito de variações de pressão e temperatura na tensão interfacial de sistemas ternários contendo hidrocarbonetos, água e CO<sub>2</sub>. Os compostos selecionados para representar os hidrocarbonetos nesses sistemas foram metano, propano e n-decano. A Tabela 12 contém informações básicas sobre as moléculas consideradas neste trabalho.

Tabela 12 – Informações básicas das moléculas de água, CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos selecionados para composição dos sistemas ternários.

Molécula	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Estrutura química
Metano	CH <sub>4</sub>	16,04	
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,09	
n-Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142,28	
Água	H <sub>2</sub> O	18,01	
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	44,00	

Fonte: NIST (2023).

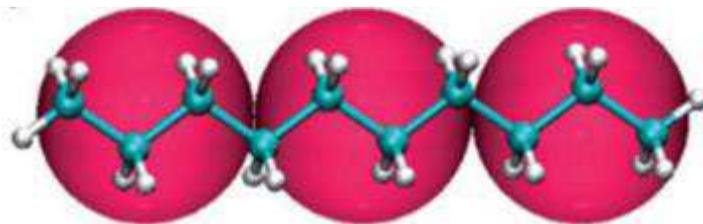
#### 4.2.2 Modelos moleculares

Os modelos moleculares atomísticos, tais como AA e UA, são largamente utilizados nos estudos de simulação molecular por serem capazes transmitir informações detalhadas da matéria, como o número real de átomos, tipo e tamanho das ligações e cargas parciais, por exemplo (Hospital *et al.*, 2022). No entanto, essa representação molecular detalhada apresenta um elevado custo computacional restringindo sua aplicação a sistemas pequenos, na ordem de centenas de átomos, para o estudo de fenômenos cuja dinâmica aconteça na escala de nanosegundos (Marrink *et al.*, 2007).

A simulação de sistemas mais complexos, contendo centenas de milhares de átomos, e que necessitem de um maior tempo de estabilização costumam ser tratados de uma forma diferente, através de uma estratégia de simplificação: a modelagem *coarse-grained* (CG). De maneira geral, modelos CG são aqueles em que as moléculas são formadas por superátomos representando um agrupamento de átomos individuais, promovendo uma redução dos graus de liberdade do sistema (Feenstra *et al.*, 2014).

A Figura 19 apresenta o modelo CG SAFT- $\gamma$  para a molécula de n-decano. Nesta representação os átomos da cadeia principal são aglutinados em diferentes elementos, resultando em uma menor quantidade de átomos e, conseqüentemente, uma menor quantidade de ligações, ângulos, diedros e interações entre átomos vizinhos. Ingólfsson *et al.* (2014) ao estudar sistemas contendo biomoléculas verificaram que uma redução do número de átomos na ordem de N é capaz de acelerar as simulações por um fator de  $N^2$  em função da simplificação reduzir a quantidade de cálculos, permitindo o uso de maiores passos de integração.

Figura 19 – Representação da molécula de n-decano pelo modelo coarse-grained SAFT- $\gamma$ .



Fonte: Adaptado de Lafitte *et al.* (2012).

Modelos CG são frequentemente empregados no estudo de fenômenos que acontecem na escala de mili a microssegundos, tais como o processo de conformação de proteínas (*folding*) (Brown; Fawzi, N. J; Head-Gordon, 2003), o autoarranjo de nanopartículas na formação de

membranas (Radhakrishnan; Bradley, 2013), formação de agregados lipídicos (micelas) em sistemas aquosos de hidrocarbonetos (Smit *et al.*, 1990), dentre outros. Baron *et al.* (2006) apresentam um estudo da entropia configuracional de hidrocarbonetos obtendo bons resultados com modelos CG, com estimativas similares as obtidas por simulações com modelos atomísticos.

Nessa perspectiva, este trabalho adotou o modelo CG SAFT- $\gamma$  Mie para estudar os efeitos de variações de pressão, temperatura e da concentração de CO<sub>2</sub> na tensão interfacial de sistemas ternários contendo hidrocarbonetos, água e CO<sub>2</sub>. As características e detalhes deste campo de força são apresentados a seguir.

#### 4.2.3 Campo de força

O campo de força CG utilizado neste trabalho foi desenvolvido com base na terceira geração da equação de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*). Esta família de equações de estado foi desenvolvida a partir de conceitos da mecânica estatística, fundamentada na representação da energia livre de Helmholtz pela contribuição de termos de energia dispersiva, repulsiva e de associação (Chapman *et al.*, 1990).

A versão adotada neste trabalho, denominada SAFT- $\gamma$  Mie, considera que as moléculas são formadas pela união de segmentos esféricos utilizando o conceito de contribuição de grupos no cálculo da energia. A forma funcional da energia deste modelo é representada pelo potencial de Mie (Equação 9), uma forma generalizada do potencial de Lennard-Jones (Lafitte *et al.*, 2013).

$$U(r) = C\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_r} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_a} \right] \quad (9)$$

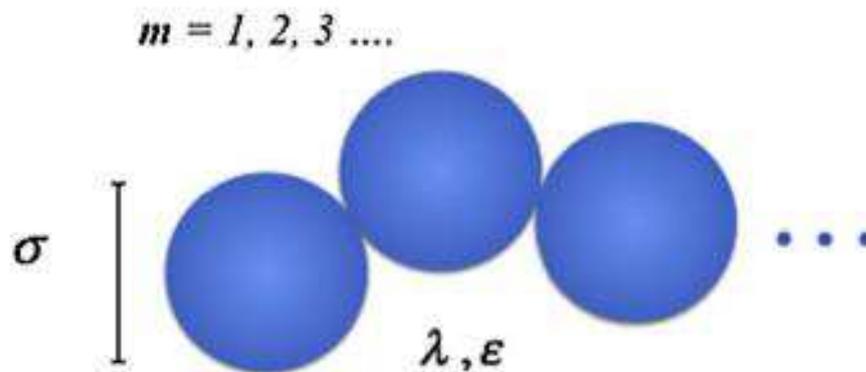
Nesta equação, os expoentes  $\lambda_r$  e  $\lambda_a$  caracterizam a contribuição dos termos repulsivos e atrativos do potencial, respectivamente,  $r$  representa a distância entre os centros dos segmentos esféricos,  $\varepsilon$  o poço energético,  $\sigma$  a distância intermolecular onde a energia vale zero, e a constante  $C$  sendo determinada em função dos expoentes do modelo, conforme ilustrado na Equação 10.

$$C = \frac{\lambda_r}{\lambda_r - \lambda_a} \left( \frac{\lambda_r}{\lambda_a} \right)^{\frac{\lambda_a}{\lambda_r - \lambda_a}} \quad (10)$$

Uma vantagem apresentada por este modelo é a possibilidade de adequar o comportamento da energia potencial a partir de ajustes nos parâmetros  $\lambda_r$  e  $\lambda_a$ . No caso em que os expoentes  $\lambda_r$  e  $\lambda_a$  valem 12 e 6, respectivamente, o potencial de Mie se resume ao potencial de Lennard-Jones. Segundo Mejia *et al.* (2014), o expoente 6 usado na forma funcional dos termos atrativos do potencial de Lennard-Jones tem origem na teoria das forças de dispersão de London, enquanto o expoente 12 parece ter sido definido apenas por conveniência matemática. O ajuste dos parâmetros  $\lambda_r$  e  $\lambda_a$  resulta em modelos capazes de representar uma faixa mais ampla de propriedades da fase líquida e vapor quando comparados com o modelo tradicional de Lennard-Jones (Müller; Jackson, 2014).

O modelo CG obtido a partir da equação SAFT- $\gamma$  Mie se baseia na representação das moléculas a partir de superátomos (*beads*) com as interações intermoleculares sendo definidas pelo potencial de Mie. A Figura 20 exibe uma representação geral de uma molécula SAFT CG destacando o significado de seus parâmetros.

Figura 20 – Representação genérica de uma molécula SAFT CG composta por  $m$  segmentos (*beads*) conectados por ligações de comprimento  $\sigma$ .



Fonte: Adaptado de Herdes; Totton; Müller (2015).

A descrição das moléculas neste modelo é feita a partir da definição da quantidade de *beads* ( $m$ ), o comprimento da ligação entre os segmentos ( $\sigma$ ), o parâmetro de energia ( $\epsilon$ ) e pelo expoente característico das forças repulsivas ( $\lambda_r$ ), totalizando quatro parâmetros. Herdes, Totton e Müller (2015) explicam que os expoentes  $\lambda_r$  e  $\lambda_a$  estão intimamente correlacionados, não sendo necessário considerá-los de maneira independente durante a parametrização do campo de força. Os autores mencionam que o expoente do termo atrativo é mantido fixo em 6 para todas as moléculas, justificando sua definição com base na teoria das forças de dispersão de London.

O grande diferencial do modelo CG SAFT- $\gamma$  Mie está no processo de parametrização do campo de força, cuja função objetivo busca selecionar o melhor conjunto de parâmetros que seja capaz de reproduzir propriedades macroscópicas, tais como a pressão de vapor, a entalpia de vaporização e a densidade da fase líquida, por exemplo. Este processo só é possível graças a relação direta que existe entre os parâmetros do campo de força e a equação de estado SAFT, resultando em um modelo que possui um elevado grau de transferibilidade, robustez e representatividade. O processo tradicional de parametrização (*bottom-up*) apresenta uma natureza iterativa, buscando o melhor conjunto de parâmetros que seja capaz de reproduzir propriedades estruturais como a função de distribuição radial, por exemplo. A parametrização *bottom-up* pode resultar em soluções de mínimo local, resultando em um campo de força menos robusto que não é capaz de representar o comportamento molecular em condições distintas da região de parametrização (Müller; Jackson, 2014).

A parametrização do modelo CG SAFT- $\gamma$  Mie inicia-se pela definição da quantidade de segmentos  $m$  da molécula. A princípio essa definição é arbitrária, no entanto, costuma ser feita com o compromisso de se aproximar da geometria real da molécula. A massa dos segmentos  $m$  é igual a massa molar da molécula distribuída de forma equilibrada, por exemplo, a massa dos segmentos de um modelo CG da molécula de n-decano com  $m$  igual a 3 *beads* seria equivalente a 47,43 g/mol, valor que corresponde a sua massa molar igualmente distribuída entre os segmentos. Os demais parâmetros do campo de força são obtidos por meio de equações que guardam uma relação direta com as coordenadas do ponto crítico. O fator acêntrico está relacionado com cálculo do expoente  $\lambda_r$ , a temperatura crítica com o parâmetro  $\varepsilon$  e a densidade crítica com o diâmetro  $\sigma$  (Mejia; Herdes; Müller, 2014).

De maneira análoga a outros campos de força, o modelo CG SAFT- $\gamma$  Mie conta com regras de mistura para definir os parâmetros de interação entre componentes distintos (Equações 11, 12 e 13) e com equações que descrevem as forças intramoleculares, que neste caso considera a energia de estiramento das ligações e de deformação dos ângulos de ligação como os termos representativos (Equação 14).

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (11)$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad (12)$$

$$\lambda_{AB} = 3 + \sqrt{(\lambda_A - 3)(\lambda_B - 3)} \quad (13)$$

$$\frac{U_{intra}}{k_B} = \sum_{\text{ligações}} \frac{1}{2} \frac{k_{\text{ligacao}}}{k_B} (r - r_0)^2 + \sum_{\text{ângulos}} \frac{1}{2} \frac{k_{\text{angulos}}}{k_B} (\theta - \theta_0)^2 \quad (14)$$

Os parâmetros do campo de força CG SAFT- Mie dos hidrocarbonetos, da água e do CO<sub>2</sub> considerados neste estudo encontram-se na Tabela 13. As constantes do potencial harmônico representativo da energia de estiramento das ligações e de deformação angular,  $k_{\text{ligação}}/k_B$  e  $k_{\text{ângulos}}/k_B$ , valem 7588 K/Å<sup>2</sup> e 2668 K/rad<sup>2</sup>, respectivamente. A distância de equilíbrio  $r_0$  equivale ao raio do segmento ( $\sigma$ ) da molécula, enquanto o ângulo de equilíbrio é definido como 157,6 ° (Rahman *et al.*, 2018).

Tabela 13 – Parâmetros do campo de força CG SAFT- $\gamma$  Mie do CO<sub>2</sub>, água e das moléculas de hidrocarboneto consideradas neste estudo.

Molécula	m	$\lambda$	$\epsilon$ (K)	$\sigma$ (nm)
Metano	1	16,39	170,75	0,3752
Propano	1	34,29	426,08	0,4871
n-Decano	3	20,92	415,19	0,4584
Água	1	8,395	378,87	0,2915
Dióxido de carbono	1	14,65	194,94	0,2848

Fonte: Herdes; Totton; Müller (2015).

A modelagem da molécula de água apresenta alguns desafios, principalmente pela influência de sua polaridade nas interações intermoleculares. A dificuldade de ser obter um modelo único que seja capaz de prever uma grande quantidade de propriedades da água e de sistemas aquosos faz com que surjam diversas versões de modelos atômicos otimizados para determinadas circunstâncias, tais como as variações dos modelos AA das famílias SPC (*simple point charge*) e TIP (*transferable interaction potential*), por exemplo (Guillot, 2002).

Esses desafios se tornam ainda mais aparentes se tratando de modelos CG que geralmente buscam conferir precisão e simplicidade sem perda de representatividade. Os modelos CG usualmente propostos para modelar a água costumam agrupar diversas moléculas em um único superátomo (*bead*), variando de acordo com o objetivo do modelo e sua precisão para estimar determinada propriedade. Hadley e McCabe (2010) sugerem que o melhor mapeamento para modelos CG de água seja de quatro moléculas para cada *bead* CG. Contudo, essa estratégia pode prejudicar a resposta do modelo para descrever propriedades associadas com efeitos de interface.

Nesse sentido, Lobanova *et al.* (2015) apresentam uma avaliação de duas estratégias distintas de mapeamento para modelos CG parametrizados a partir da equação de estado SAFT- $\gamma$  Mie. Uma das estratégias consiste em um mapeamento de duas moléculas por *bead*, que se mostrou bastante interessante na avaliação de sistemas com uma grande quantidade de moléculas de água, proporcionando um ganho computacional expressivo, como no estudo de surfactantes em soluções muito diluídas em água, porém apresentando baixa precisão para estimar propriedades de equilíbrio. A outra estratégia representa o mapeamento de uma molécula por *bead*, que se mostrou adequada para estimar propriedades de equilíbrio, apresentando boas estimativas da tensão interfacial. Por conta disso, adotou-se neste estudo o modelo CG com o mapeamento de uma molécula de água por *bead* ( $m = 1$ ).

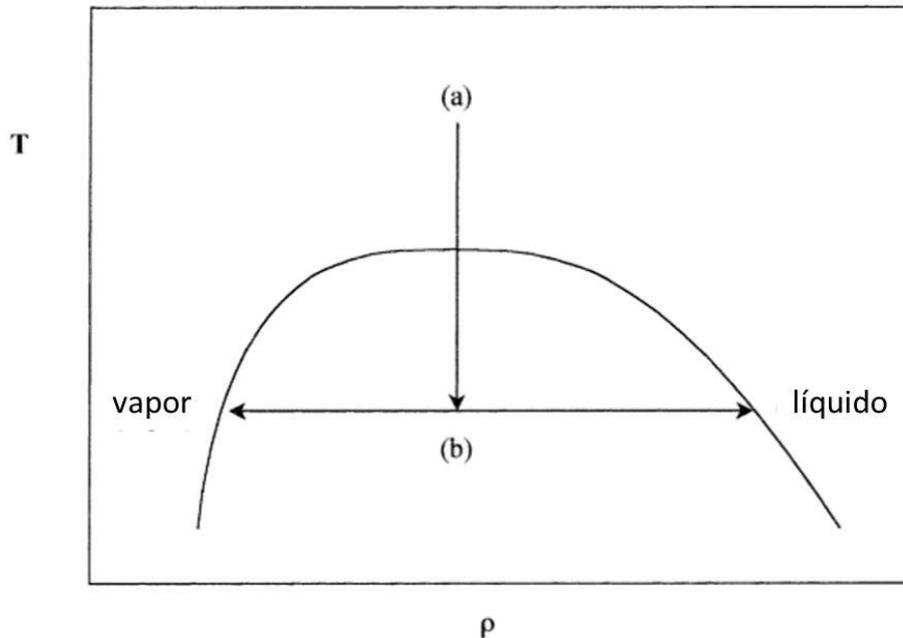
#### 4.2.4 Procedimento computacional

O estudo da tensão interfacial neste trabalho foi realizado por meio de simulações de dinâmica molecular utilizando o programa de código aberto LAMMPS (Plimpton *et al.*, 2022) através da técnica *temperature-quench molecular dynamics* (TQMD), empregada com sucesso em estudos de equilíbrio (Gelb; Müller, 2002; Martínez-Veracoechea; Müller, 2005; Zheng *et al.*, 2020).

A TQMD consiste em uma técnica capaz de alcançar o equilíbrio líquido-vapor de sistemas contendo substâncias puras ou misturas de componentes por meio de cálculos no ensemble isobárico-isotérmico (NPT). Em linhas gerais, o experimento por meio desta técnica inicia-se com um aquecimento do sistema a uma temperatura acima do ponto crítico, promovendo uma homogeneização, e em seguida tem sua temperatura reduzida (*quenching*) para uma região termodinamicamente instável, de forma que os gradientes de concentração existentes levem à formação de duas fases em equilíbrio. O processo de separação de fases começa com a formação de pequenos aglomerados de moléculas (*clusters*), que vão crescendo e se unindo para uma condição de menor energia (Martínez-Veracoechea; Müller, 2005). O sistema molecular neste tipo de experimento costuma ser representado por uma caixa ortorrômbica em que uma de suas dimensões é consideravelmente maior do que as outras duas dimensões, cerca de 3 a 5 vezes. Essa configuração apresenta a vantagem de reduzir a área de interface e maximizar o volume das fases, facilitando a separação de fases e identificação da interface (Gelb; Müller, 2002). A Figura 21 ilustra de forma simplificada a trajetória de um experimento TQMD em um diagrama temperatura-densidade de uma substância pura genérica. O ponto (a) da Figura 21 identifica a etapa inicial de aquecimento, enquanto o ponto (b)

representa a região de instabilidade alcançada após o resfriamento, levando à formação de duas fases.

Figura 21 – Representação da trajetória de um experimento TQMD através de um diagrama temperatura-densidade de uma substância pura genérica.



Fonte: Adaptado de Gelb; Müller (2002).

Os sistemas moleculares utilizados nos experimentos para estudar a tensão interfacial consistiram em misturas das moléculas de hidrocarbonetos,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em uma caixa ortorrômbica de dimensões  $40 \times 40 \times 120 \text{ \AA}$ , com o comprimento da dimensão na direção  $z$  ( $L_z$ ) sendo 3 vezes superior ao das outras duas dimensões. O modelo molecular adotado nas simulações foi o CG SAFT- $\gamma$  Mie, cujos parâmetros moleculares e considerações acerca das forças inter e intramoleculares foram apresentados na seção 4.2.3. Utilizou-se condições de contorno periódicas em todas as dimensões para minimizar possíveis efeitos de superfície. O raio de corte (*cutoff*) aplicado foi definido como sendo igual a seis vezes o diâmetro ( $6\sigma$ ) do maior *bead* do sistema. Não foram consideradas correções de longo alcance do termo atrativo ( $1/r^6$ ) do potencial. O passo de tempo usado nas simulações foi de 20 fs. A definição das principais configurações dos experimentos teve como referência os estudos de equilíbrio de fases apresentados por Martínez-Veracoechea e Müller (2005).

A primeira etapa da simulação TQMD foi a minimização da energia. Etapa em que se realizou ajustes na posição das moléculas até que se alcançasse uma configuração de menor energia. Essa redução inicial de energia evita que as forças intermoleculares atinjam valores

exorbitantes que possam deslocar as moléculas de forma desproporcional, podendo levar a erros de cálculo e falhas da simulação. A partir da configuração final da etapa de minimização calculou-se a trajetória do sistema no ensemble NVE com o termostato Langevin na temperatura de 1000 K durante 600 ps, alcançando uma condição operacional acima da temperatura crítica do sistema.

Em seguida, configurou-se o experimento no ensemble NPT, ajustou-se sua pressão, prosseguindo com uma etapa de resfriamento (*quenching*) para a temperatura do experimento. A temperatura e pressão dos experimentos foi avaliada no intervalo de 298 a 373 K e 5 a 20 MPa, respectivamente, e controladas utilizando o termostato e o barostato de Nosé-Hoover com tempo de relaxação de 1000 fs para ambos. O experimento foi mantido nestas condições por um período de 20 ns, representando a etapa de equilíbrio. O principal objetivo da etapa de equilíbrio foi permitir a separação de fases do sistema até se alcançar uma condição de estabilidade que levasse a formação da interface permitindo o cálculo da tensão interfacial. Ao término da equilíbrio teve início a etapa de produção, momento em que se passou a calcular a tensão interfacial e a densidade do sistema por um período de 50 ns. O cálculo da tensão interfacial utilizou as componentes do tensor de tensão (Equação 7), enquanto que o perfil de densidade de cada fase foi estimado a partir do levantamento do histograma de contagem de moléculas em subdivisões da caixa de simulação, geradas a partir da segmentação da maior dimensão em 250 unidades (*slabs*).

As propriedades representativas de cada condição experimental foram calculadas por meio da média de três experimentos nas mesmas condições, porém com diferentes valores no valor da semente (*seed*) do termostato na etapa de aquecimento para garantir a independência entre os testes. Essa estratégia é semelhante a que foi empregada por Gelb e Müller (2002) e Martínez-Veracochea e Müller (2005) em seus estudos.

## **4.3 Resultados e discussões**

### ***4.3.1 Validação do procedimento computacional***

Inicialmente realizou-se a validação da técnica TQMD com o campo de força CG SAFT- $\gamma$  Mie comparando os dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e da tensão interfacial de substâncias puras e de misturas binárias obtidos por simulação molecular, através do procedimento descrito na seção 4.2.4, com dados experimentais e resultados de simulações de referência. Foram selecionadas as moléculas de n-hexano e n-decano para validação da técnica

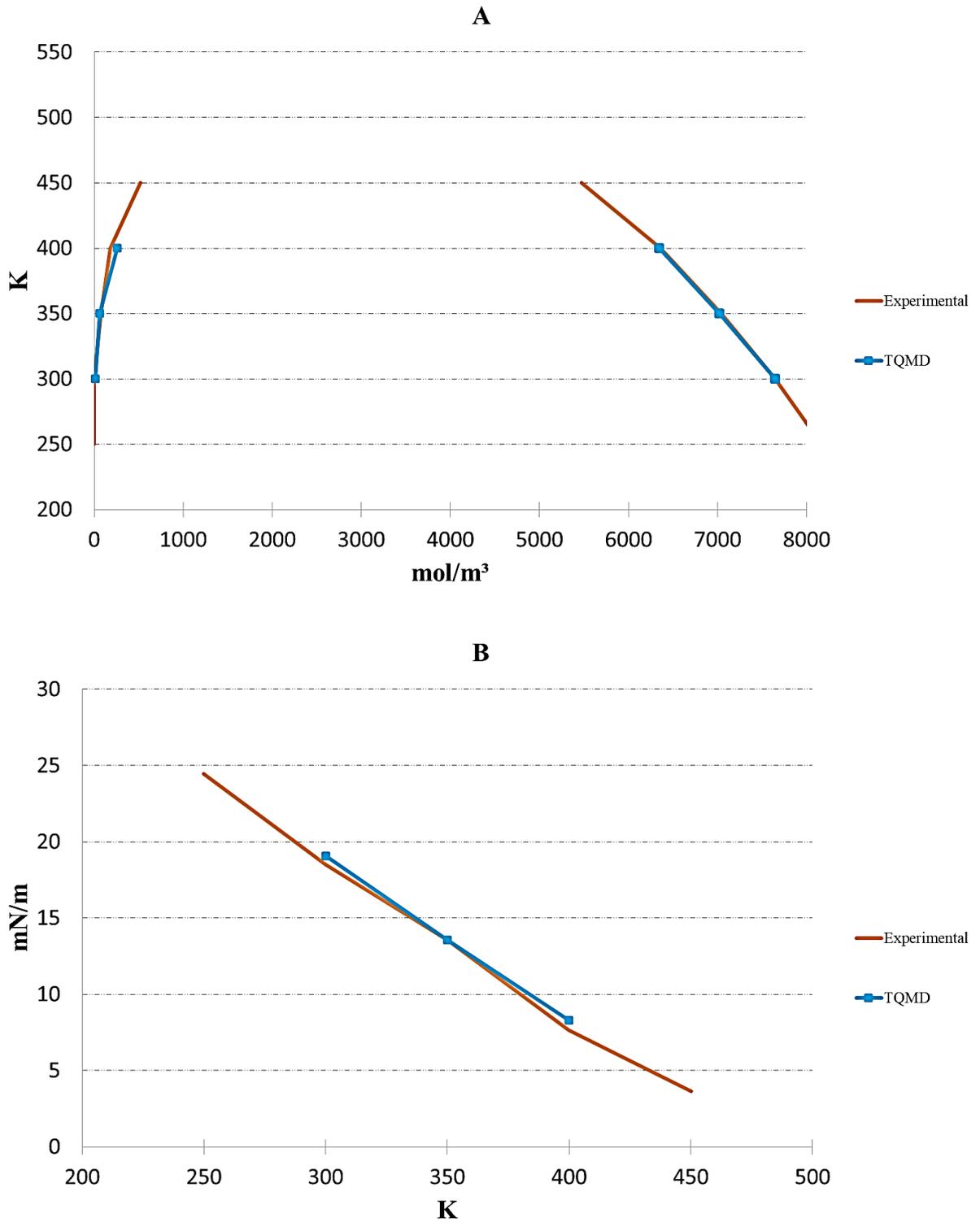
em substâncias puras, enquanto a validação em misturas foi feita com base um sistema binário formado por metano e n-decano. A escolha desses sistemas se deve por alguns fatores: ampla disponibilidade de dados experimentais, pela possibilidade de avaliar diferentes configurações do campo de força (parâmetros distintos -  $m$ ,  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $\lambda$ ) e devido ao uso frequente destas moléculas compostos como modelos para representar o petróleo e suas frações.

#### 4.3.1.1 Substâncias puras

Utilizou-se uma caixa de simulação com dimensões de 40x40x120 Å no estudo das substâncias puras e da mistura binária, modificando apenas a quantidade inicial de moléculas do sistema. O ajuste da densidade é importante para que logo após a etapa de resfriamento (*quenching*) o sistema encontre-se dentro de envelope de fases, favorecendo a separação de fases e a formação da interface. O ELV do n-hexano foi analisado a partir de uma caixa de simulação contendo 648 moléculas (1295 *beads*) nas temperaturas de 300, 350 e 400 K. Já o estudo do ELV do n-decano foi examinado a partir de uma caixa de simulação contendo 376 moléculas (1128 *beads*) nas temperaturas de 400, 500 e 550 K, ambos a pressão atmosférica.

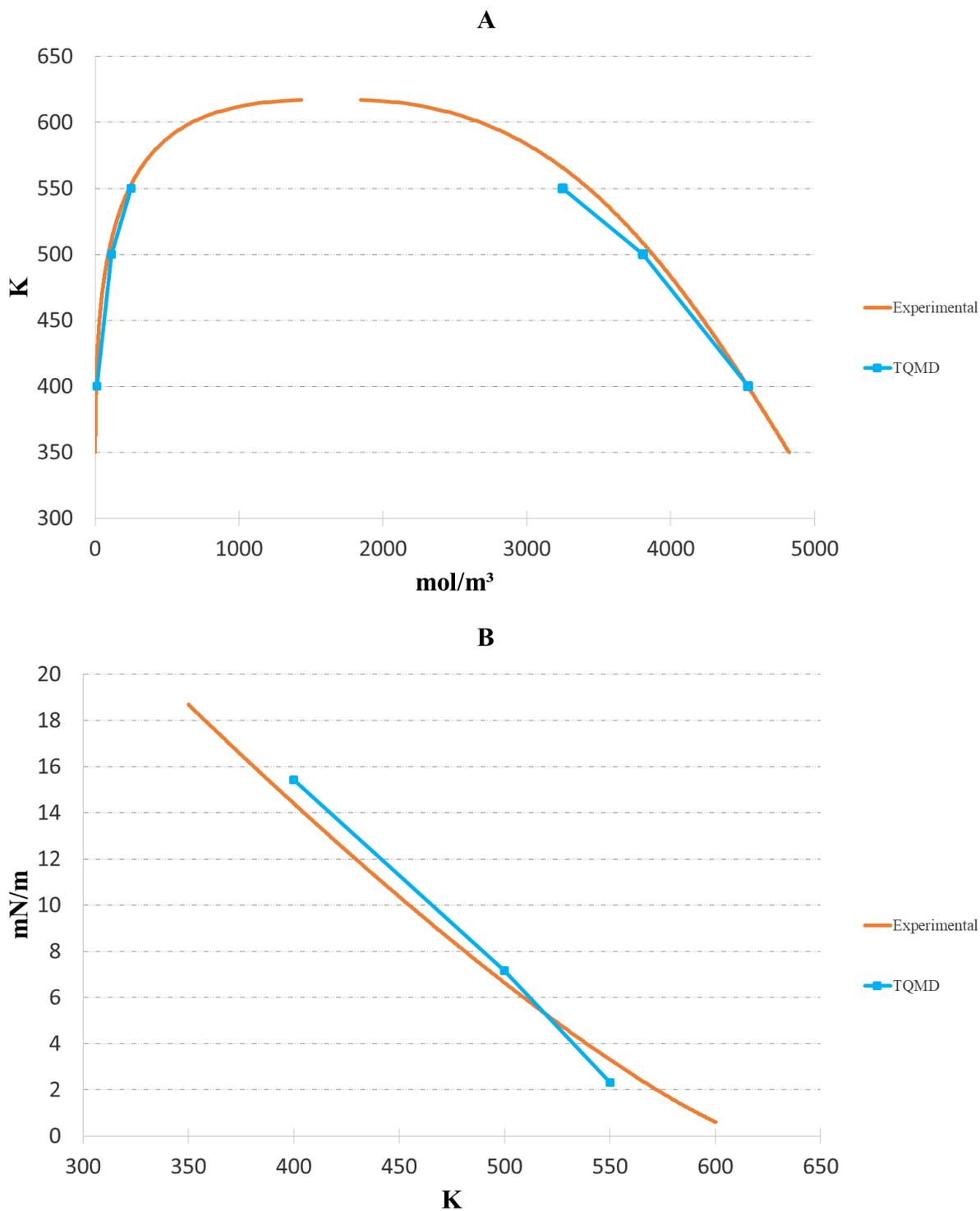
O Gráfico 33 e Gráfico 34 ilustram as estimativas obtidas por TQMD frente aos dados experimentais das densidades do ELV e da tensão interfacial do n-hexano e n-decano, respectivamente. A Tabela 14 faz uma comparação dos resultados obtidos neste estudo com dados experimentais reportados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2023). Verificou-se que as estimativas obtidas por TQMD ficaram bastante próximas dos valores experimentais de referência. A diferença máxima entre a estimativa da densidade da fase líquida e o respectivo dado experimental foi inferior a 1% para o n-hexano e inferior a 5% para o n-decano; contudo, observou-se diferenças elevadas na estimativa da densidade da fase vapor para ambos os sistemas, na ordem de 40%. Com relação à tensão interfacial, verificou-se que houve um aumento da diferença entre o dado experimental e a estimativa da simulação com o incremento da temperatura. Julga-se que esse comportamento se deva pela menor quantidade de moléculas presentes na fase vapor, interferindo na frequência de amostragem das propriedades e levando às diferenças observadas. Apesar das diferenças relativas observados, as estimativas obtidas por TQMD encontram-se próximas dos valores experimentais em termos absolutos.

Gráfico 33 - Diagrama densidade versus temperatura (A) e comportamento da tensão interfacial (B) em função da temperatura para o n-hexano.



Fonte: elaborada pelo autor.

Gráfico 34 - Diagrama densidade versus temperatura (A) e comportamento da tensão interfacial (B) em função da temperatura para o n-decano.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 14 – Dados experimentais e simulados da tensão interfacial e densidades da fase líquida e vapor do n-hexano a 300, 350 e 400 K e n-decano a 400, 500 e 550 K.

Sistema	T (K)	$\rho_L$ (mol/m <sup>3</sup> )		$\rho_V$ (mol/m <sup>3</sup> )		$\gamma$ (mN/m)	
		EXP <sup>1</sup>	TQMD	EXP <sup>1</sup>	TQMD	EXP <sup>1</sup>	TQMD
n-hexano	300	7643,98	7642,28	0,00	11,26	18,49	19,07
	350	7041,88	7020,68	78,53	66,11	13,57	13,56
	400	6361,26	6344,93	183,25	256,74	7,62	8,31
n-decano	400	4532,60	4534,88	7,96	11,08	14,37	15,42
	500	3871,50	3808,47	92,87	113,86	6,61	7,17
	550	3425,20	3247,00	239,30	252,00	3,29	2,32

<sup>1</sup> National Institute of Standards and Technology (2023).

Fonte: elaborada pelo autor.

#### 4.3.1.2 Misturas

Estudou-se o ELV do sistema metano–n-decano a partir de uma mistura aleatória de 30 moléculas de metano (30 *beads*) e 120 moléculas de n-decano (360 *beads*) em uma caixa de simulação com dimensões de 40x40x120 Å. Esta proporção de moléculas representa uma mistura bifásica deste sistema nas condições avaliadas, de forma que logo após a etapa de resfriamento (*quenching*) o sistema se encontra dentro de envelope de fases – procedimento análogo ao descrito na seção 4.3.1.1.

O estudo foi realizado variando a pressão do experimento de 10 MPa até 25 MPa em duas temperaturas devido a disponibilidade de dados de referência. Os dados do ELV foram obtidos na temperatura de 363,15 K, enquanto a tensão superficial foi determinada a 366,48 K. Os resultados obtidos, assim como dados experimentais e resultados de um estudo de referência, encontram-se resumidos nas Tabela 15 e Tabela 16. O Gráfico 35 ilustra o comportamento dos resultados em função da pressão.

Em linhas gerais, verifica-se que as estimativas obtidas por TQMD ficaram próximas dos valores experimentais e dos resultados do estudo de referência. Com relação ao ELV, a maior diferença foi observada no cálculo da fração molar de metano na fase líquida a 10 MPa, aproximadamente, 32%. Esta diferença pode ser atribuída a baixa estatística de amostragem do metano na fase líquida - rica em n-decano - reduzindo a quantidade de moléculas solubilizadas. Esse tipo de dificuldade é comum em estudos de ELV, conforme mencionado por Martínez-Veracoechea e Müller (2005). A qualidade das estimativas melhora em pressões mais elevadas

por se tratarem de condições em que há uma maior quantidade de metano na fase líquida, reduzindo as diferenças. No que se refere à fase vapor, observa-se boas estimativas da fração molar com diferenças na ordem de 1%. Adicionalmente, nota-se que a técnica TQMD em conjunto com o campo de força CG SAFT- $\gamma$  Mie é capaz de reproduzir o comportamento da fração molar em função da pressão de maneira adequada.

A Tabela 16 contém os resultados obtidos no estudo da tensão interfacial da mistura metano–n-decano a 366,48 K em diferentes pressões. Observa-se que as estimativas obtidas neste estudo ficaram próximas dos valores experimentais, apresentando uma diferença na ordem de 15%. Esta diferença é menor do que a observada no estudo de referência, na ordem de 41%. A análise do Gráfico 35 B mostra que os resultados do estudo de referência foram sistematicamente superiores ao obtidos neste estudo. Acredita-se que a diferença verificada possa ser atribuída pela influência das forças intramoleculares, e por interações entre componentes distintos. Herdes, Totton e Müller (2015) propositalmente não consideraram forças intramoleculares e nem regras de mistura para determinar os parâmetros de interação em seu estudo, com o objetivo de avaliar a robustez do campo de força CG SAFT- $\gamma$  Mie. Entretanto, Rahman *et al.* (2018) mostraram a importância de se adotar um modelo em que as forças intramoleculares estejam presentes. Os autores mostraram que as estimativas do ELV e da tensão interfacial do n-dodecano melhoraram substancialmente com um modelo em que as energias de estiramento das ligações e de deformação angular são consideradas. As simulações realizadas neste estudo levam em consideração essas energias, conforme ilustrado na Equação 14.

Tabela 15 – Dados experimentais e simulados da fração molar de metano na fase líquida ( $x_{CH_4}$ ) e vapor ( $y_{CH_4}$ ) do sistema metano–n-decano em função da pressão na temperatura de 363,15 K.

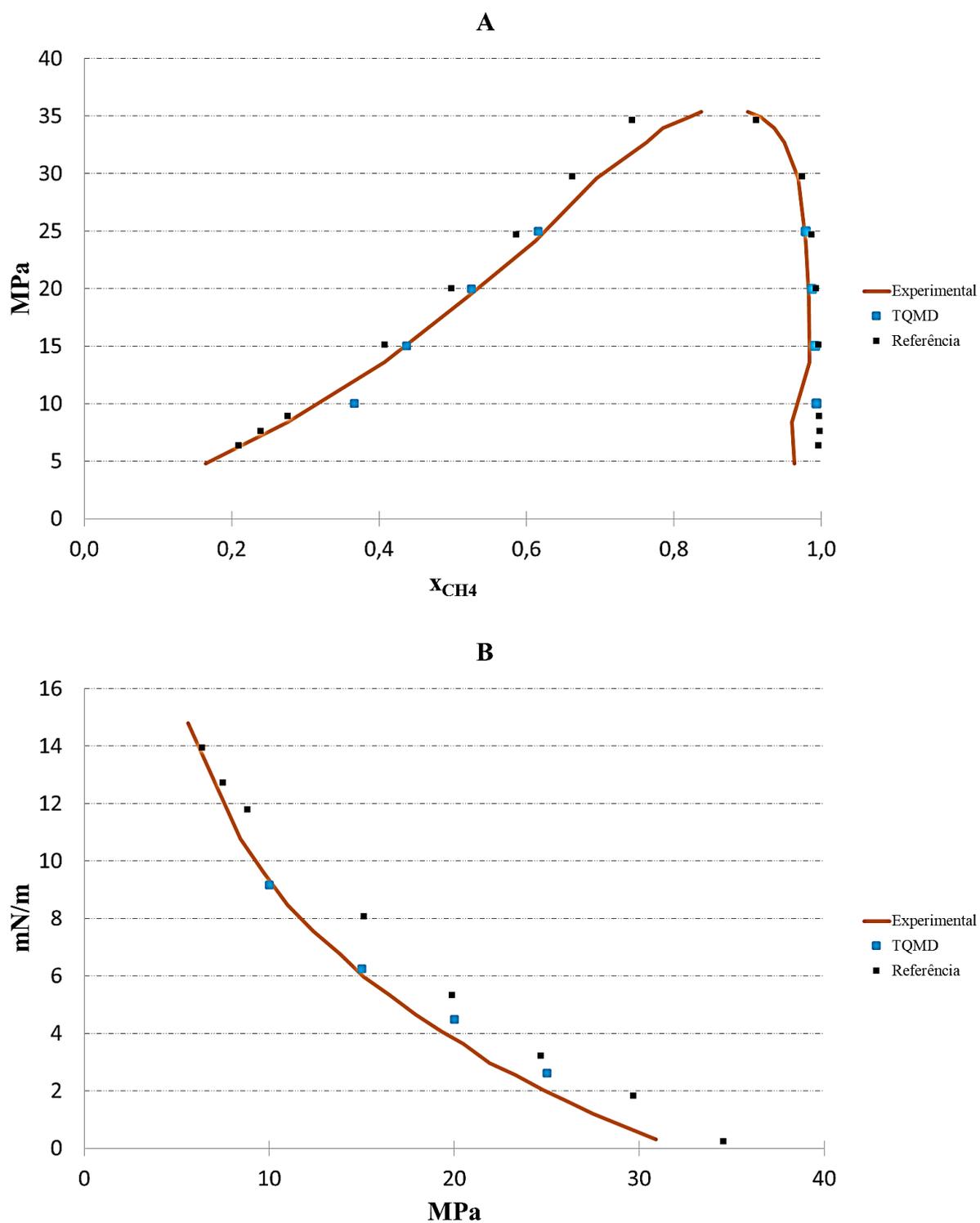
Sistema	P (MPa)	$X_{CH_4}$			$Y_{CH_4}$		
		EXP <sup>1</sup>	REF <sup>2</sup>	TQMD	EXP <sup>1</sup>	REF <sup>2</sup>	TQMD
Metano – n-decano	10	0,28	0,28	0,37	0,96	1,00	0,99
	15	0,41	0,41	0,44	0,98	1,00	0,99
	20	0,52	0,50	0,53	0,98	0,99	0,99
	25	0,61	0,59	0,62	0,98	0,99	0,98

<sup>1</sup> Bett; Juren e Reynolds (1968).

<sup>2</sup> Herdes; Totton e Müller (2015).

Fonte: elaborada pelo autor.

Gráfico 35 - Fração molar de metano (A) e comportamento da tensão interfacial (B) da mistura metano - n-decano a 363,15 K e 366,48 K em função da pressão, respectivamente.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 16 – Dados experimentais e simulados da tensão interfacial do sistema metano–n-decano em função da pressão na temperatura de 366,48 K.

Sistema	P (MPa)	$\gamma$ (mN/m)		
		EXP <sup>1</sup>	REF <sup>2</sup>	TQMD
Metano–n-decano	10	9,60	11,78	9,16
	15	5,97	8,07	6,25
	20	3,64	5,32	4,50
	25	2,03	3,21	2,62

<sup>1</sup> Amin e Smith (1998).

<sup>2</sup> Herdes; Totton; Müller (2015).

Fonte: elaborada pelo autor.

#### 4.3.2 Tensão interfacial de sistemas ternários

Estudou-se a tensão interfacial de sistemas ternários por meio de simulações TQMD de misturas formadas por hidrocarbonetos com CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Foram avaliados sistemas distintos alterando apenas a molécula de hidrocarboneto entre metano, n-propano e n-decano. A maioria dos estudos e pesquisas envolvendo o gás natural utilizam o metano como componente de referência para simular fenômenos que ocorrem em condições de reservatório. A seleção desses hidrocarbonetos se deve ao seu uso frequente em estudos de ELV para representar o petróleo e suas frações (Dong *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2018). No entanto, a baixa disponibilidade de dados experimentais se apresenta como maior desvantagem dessa estratégia, principalmente se tratando de hidrocarbonetos de cadeia mais longa em presença de CO<sub>2</sub>. Os detalhes de cada experimento são apresentados a seguir.

##### 4.3.2.1 Metano + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

O gás natural é essencialmente composto por hidrocarbonetos que permanecem em estado gasoso nas condições atmosféricas, sendo o metano seu principal constituinte (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2020). O estudo da tensão interfacial do sistema ternário formado por CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O é muito importante para compreender as particularidades de suas propriedades, provocadas principalmente pela presença de CO<sub>2</sub>. Liu, Li e Okuno (2016) detectaram uma redução da tensão interfacial com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> em misturas de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O, alteração que leva a impactos na mobilidade

e difusividade dos fluidos dentro do reservatório.

Avaliou-se a tensão interfacial desse sistema através de experimentos utilizando uma caixa de simulação com dimensões  $40 \times 40 \times 120 \text{ \AA}$  contendo uma mistura de 2500 moléculas distribuídas entre os três componentes. Deste total, foram utilizadas 1600 moléculas (1600 *beads*) de água e a quantidade remanescente distribuída em diferentes proporções de misturas entre o  $\text{CO}_2$  e a molécula de metano. O estudo foi realizado utilizando a técnica TQMD em duas condições. A primeira avaliação foi feita na pressão de 12 MPa a uma temperatura de 331 K, enquanto em uma segunda etapa estudou-se o efeito da concentração de  $\text{CO}_2$  na tensão interfacial do sistema a uma pressão e temperatura de 15 MPa e 333,15 K, respectivamente. A primeira condição foi escolhida devido à disponibilidade do dado experimental (Ren *et al.*, 2000) e do resultado de uma simulação de referência (Pereira *et al.*, 2022). Já os resultados obtidos na segunda etapa foram comparados apenas com os dados experimentais levantados por Ren *et al.* (2000), os quais encontram-se resumidos na Tabela 17. Uma representação gráfica destes resultados é exibida no Gráfico 36.

A tensão interfacial na pressão de 12 MPa e temperatura de 331 K estimada neste estudo foi de 46,4 mN/m. Esta estimativa foi inferior ao dado experimental (47,8 mN/m) e superior à estimativa da simulação de referência (44,9 mN/m), sendo observada uma diferença de 3% em relação a ambos os valores. Com relação à avaliação na segunda condição experimental, observa-se que os resultados obtidos pela simulação TQMD com o campo de força CG SAFT- $\gamma$  Mie foi capaz de perceber os efeitos de alterações na concentração de  $\text{CO}_2$  na tensão interfacial do sistema. Apesar dos valores previstos serem sistematicamente inferiores à referência experimental, nota-se que a tendência nos dados foi prevista de maneira correta ao se verificar que o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  leva a uma redução da tensão interfacial. A diferença entre a tensão interfacial experimental e simulada foi em torno de 24%, sendo maior em condições de elevada concentração de  $\text{CO}_2$ .

Considera-se que essa diferença nos dados pode ser atribuída às forças intermoleculares presentes nesse sistema, cujos efeitos se refletem nos parâmetros de interação binária entre os componentes. Zheng *et al.* (2020) verificaram comportamento similar no estudo de propriedades termodinâmicas e de transporte de sistemas de misturas de hidrocarbonetos com  $\text{CO}_2$ . Eles identificaram a necessidade de se considerar um parâmetro de interação binária ( $k_{AB}$ ) para determinar o parâmetro de energia  $\epsilon$  entre as moléculas de hidrocarboneto e  $\text{CO}_2$ , utilizando para isso a regra de mistura de Lafitte (Equação 15).

$$\varepsilon_{AB} = (1 - k_{AB}) \frac{\sqrt{\sigma_{AA}^3 \sigma_{BB}^3}}{\sigma_{AB}^3} \sqrt{\varepsilon_{AA} \varepsilon_{BB}} \quad (15)$$

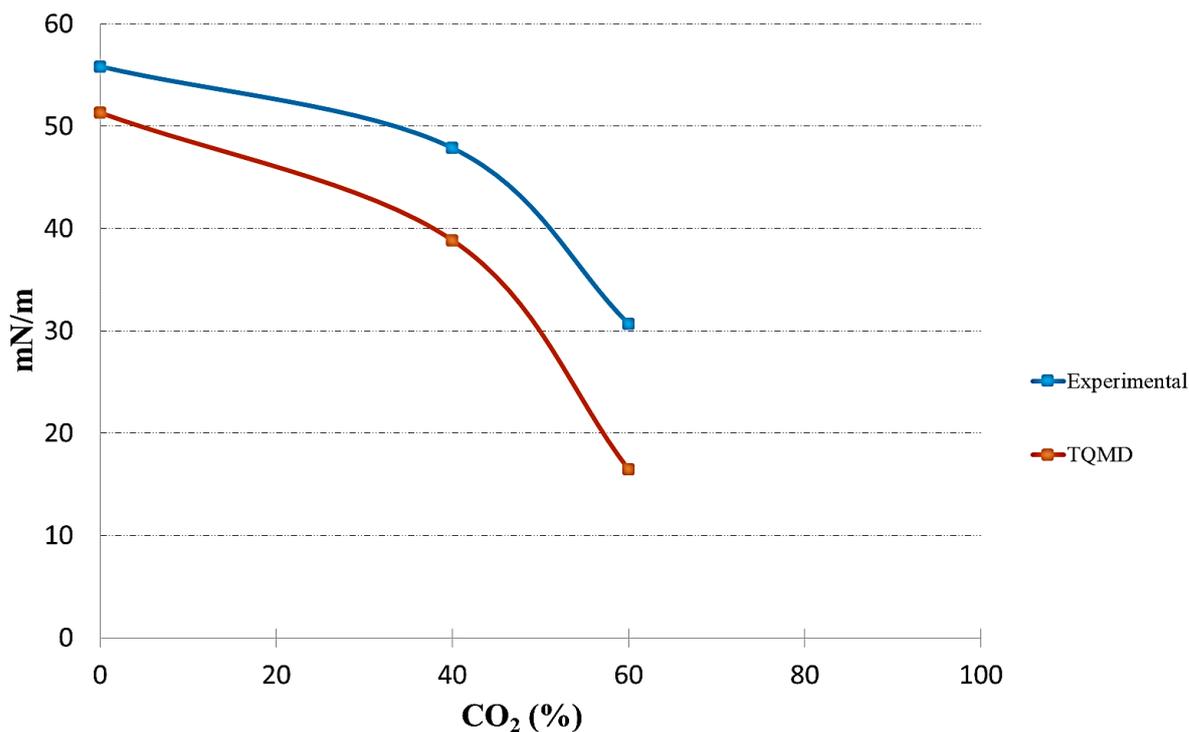
Tabela 17 – Dados experimentais e simulados da tensão interfacial do sistema CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O em função da concentração de CO<sub>2</sub> na pressão de 15 MPa e temperatura de 333,15 K.

Pressão (MPa)	Temperatura (K)	% CO <sub>2</sub>	γ (mN/m)	
			EXP <sup>1</sup>	TQMD
15	333,15	0	55,86	51,34
		40	47,88	38,87
		80	30,69	16,47

<sup>1</sup> Ren et. al. (2000).

Fonte: elaborada pelo autor.

Gráfico 36 – Tensão interfacial do sistema CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 15 MPa e 333,15 K em função da concentração de CO<sub>2</sub>.



Fonte: elaborada pelo autor.

#### 4.3.2.1 C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> (n-alcano) + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

O estudo da tensão interfacial em sistemas contendo hidrocarbonetos é de extrema importância para compreender os fatores que afetam a dinâmica do escoamento multifásico em meio poroso. Esse conhecimento favorece o desenvolvimento de novas tecnologias não apenas

para a indústria do petróleo, mas permite o aperfeiçoando de técnicas de captura de carbono no combate às emissões de GEE (Georgiadis, 2011). Nesse sentido, foram realizados experimentos adicionais em sistemas ternários substituindo o metano por outros hidrocarbonetos alifáticos para avaliar efeitos de pressão, temperatura, concentração de CO<sub>2</sub> e de tamanho da cadeia na tensão interfacial.

Investigou-se os efeitos de pressão, temperatura e concentração de CO<sub>2</sub> na tensão interfacial de um sistema ternário formado por n-propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O nas temperaturas de 298, 333 e 373 K, variando a pressão no intervalo de 5 a 20 MPa e a concentração de CO<sub>2</sub> de 0 a 80% na fase gasosa. As simulações foram realizadas utilizando uma caixa de simulação com dimensões de 40x40x120 Å contendo uma mistura de 2600 moléculas distribuídas entre os três componentes. A quantidade de moléculas de H<sub>2</sub>O foi mantida fixa em 1600 moléculas (1600 *beads*) e o restante distribuídos entre o n-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e o CO<sub>2</sub> nas proporções necessárias para alcançar a concentração de CO<sub>2</sub> desejada. Por fim, os efeitos do tamanho de cadeia foram avaliados substituindo propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) por n-decano (n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) em um sistema contendo 20% de CO<sub>2</sub> na pressão de 15 MPa, avaliado nas temperaturas de 298, 333 e 373 K. Todos os experimentos foram feitos por meio da técnica TQMD em conjunto com o campo de força CG SAFT- $\gamma$  Mie seguindo o procedimento descrito na seção 4.2.4.

As estimativas da tensão interfacial em função da temperatura e da pressão para o sistema formado por n-propano, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O são apresentadas na Tabela 18 e Tabela 19, respectivamente, enquanto a Tabela 10 contém os resultados da avaliação do tamanho da cadeia.

Tabela 18 - Resultados da simulação do sistema n-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 298 K em função da pressão e da concentração de CO<sub>2</sub> (continua).

% CO <sub>2</sub>	Pressão (MPa)	$\gamma$ (mN/m)
0	5	43,3
	10	43,3
	15	41,2
	20	43,3
20	5	39,2
	10	37,6
	15	39,1
	20	37,5
40	5	33,9
	10	33,8

Tabela 18 – Resultados da simulação do sistema n-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 298 K em função da pressão e da concentração de CO<sub>2</sub> na fase gasosa (conclusão).

% CO <sub>2</sub>	Pressão (MPa)	γ (mN/m)
40	15	33,5
	20	33,2
60	5	27,1
	10	26,5
	15	26,0
	20	25,8
80	5	12,9
	10	12,1
	15	11,4
	20	11,2

Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 19 - Resultados da simulação do sistema n-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 5 MPa em função da temperatura e da concentração de CO<sub>2</sub> na fase gasosa.

% CO <sub>2</sub>	Temperatura (K)	γ (mN/m)
0	298	43,3
	333	37,1
	373	30,1
20	298	39,2
	333	33,6
	373	27,3
40	298	33,9
	333	28,9
	373	23,8
60	298	27,1
	333	22,8
	373	18,7
80	298	12,9
	333	7,0
	373	0,0

Tabela 20 - Resultados da simulação do sistema [80% n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> (n-alcano) + 20% CO<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O a 5 MPa em função da temperatura.

Sistema	Temperatura (K)	$\gamma$ (mN/m)
n-propano	298	39,2
	333	33,6
	373	27,3
n-decano	298	54,2
	333	50,6
	373	44,3

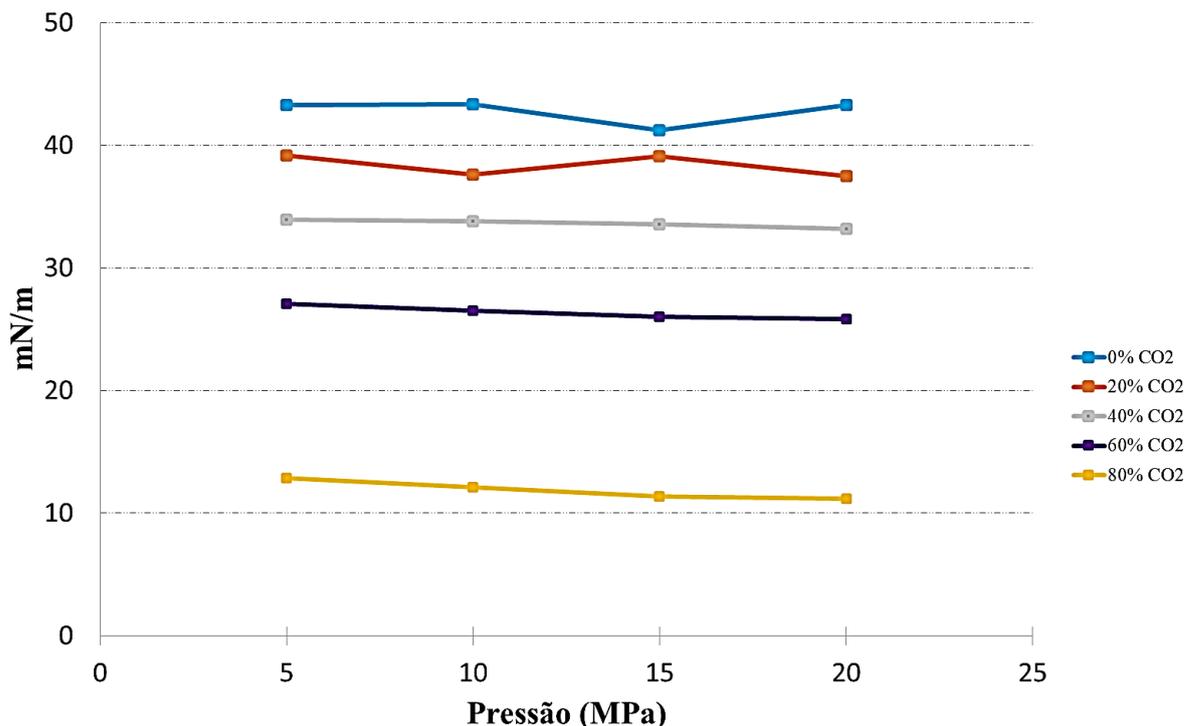
Fonte: elaborada pelo autor.

#### 4.3.2.1.1 Efeito da pressão

O Gráfico 37 exhibe o comportamento da tensão interfacial do sistema ternário C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O em função da pressão na temperatura de 298 K e com a concentração de CO<sub>2</sub> variando de 0 a 80%. Estudou-se o efeito da pressão efetuando alterações na configuração do barostato de Nosé-Hoover de forma que as dimensões finais da caixa representem a densidade do sistema na respectiva condição experimental.

As estimativas da tensão interfacial para o sistema sem a presença de CO<sub>2</sub> (0%) ficaram próximas das determinações experimentais reportadas por Wiegand e Franck (1994) para o sistema C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O. Estes pesquisadores determinaram a tensão interfacial nesta mistura para pressões de até 120 MPa na temperatura de 298 K, com o menor e o maior valor observado da tensão interfacial sendo igual a 45,15 e 48,35 mN/m nas pressões de 0,9 MPa e 120 MPa, respectivamente, correspondendo a uma variação com amplitude de 3,2 mN/m nos dados. A título de comparação, as estimativas das simulações TQMD variaram de 41,2 a 43,3 mN/m no intervalo de 5 a 20 MPa, uma amplitude de 2,1 mN/m. As diferenças observadas são pequenas, especialmente considerando as incertezas associadas com os experimentos. A tensão interfacial experimental observada vale em média 46,4 mN/m no intervalo de pressão de 4 a 20 MPa, enquanto a estimativa média da tensão interfacial obtida por simulação TQMD para a pressão variando de 5 a 20 MPa foi de 43,3 mN/m, uma diferença de 7%.

Gráfico 37 – Tensão interfacial do sistema  $n\text{-C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  a 298 K em função da pressão e da concentração de  $\text{CO}_2$  na fase gasosa.



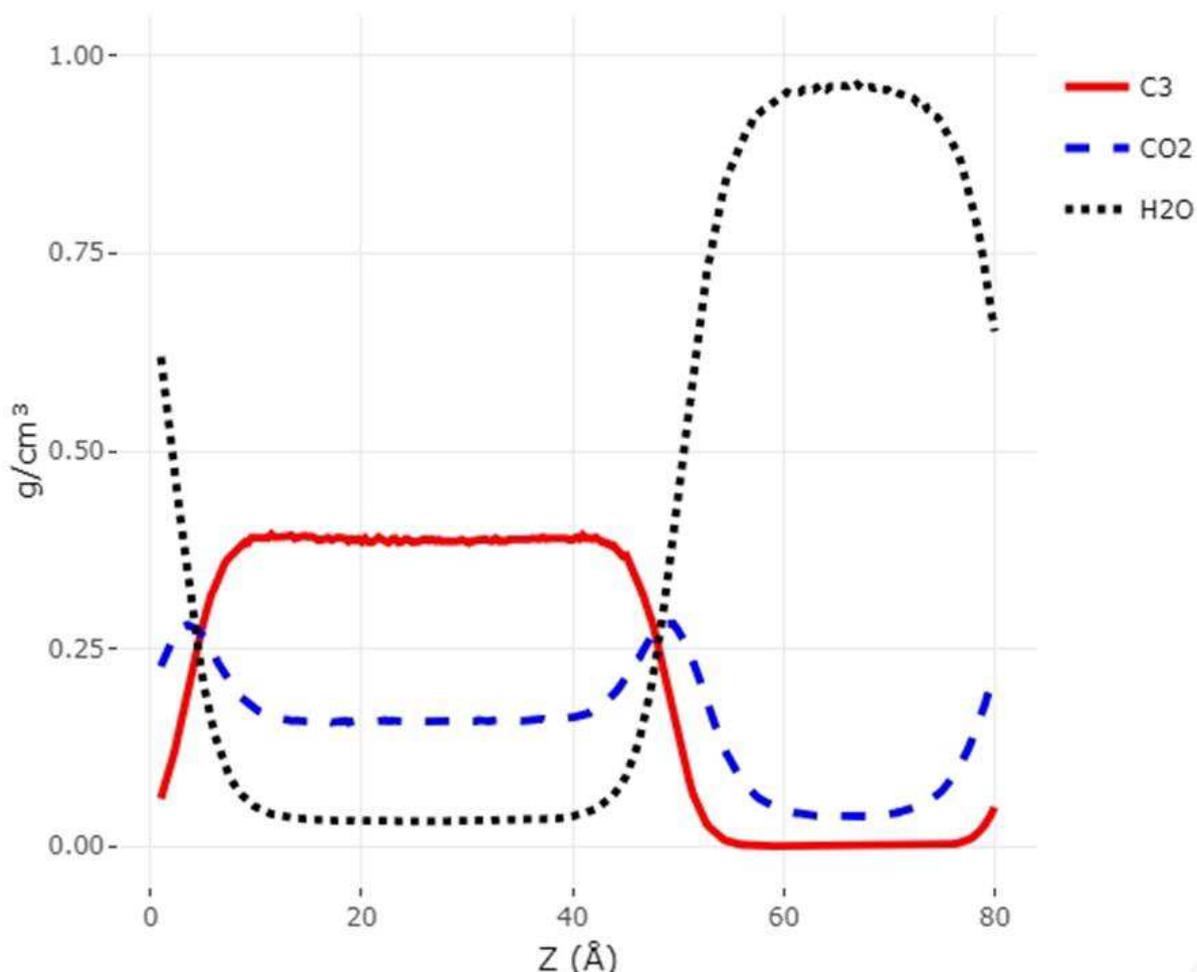
Fonte: elaborado pelo autor.

De modo geral, observa-se que alterações na pressão exercem pequena influencia na tensão interfacial do sistema ternário. Verifica-se taxas de redução muito suaves com valores inferiores a  $0,10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ , com exceção do sistema contendo 80% de  $\text{CO}_2$  cuja taxa de redução foi de  $0,11 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ , aproximadamente. Este comportamento nos dados é similar ao observado por Yang *et al.* (2019) que notaram uma redução da tensão interfacial com o aumento da pressão ao estudar esta propriedade no sistema binário formado por  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  nas pressões de 7, 16 e 25 MPa.

A tendência de redução da tensão interfacial com o aumento da pressão pode ser atribuída à atividade superficial de  $\text{CO}_2$  na interface, resultando em um excesso local ( $\Gamma_i$ ) desse componente com consequente redução da tensão interfacial, conforme descrito pela isoterma de adsorção de Gibbs (Equação 16). O Gráfico 38 apresenta o perfil de densidade do sistema  $\text{C}_3\text{H}_8$  e  $\text{H}_2\text{O}$  com 40%  $\text{CO}_2$  na pressão e temperatura de 15 MPa e 298 K onde é possível observar a atividade superficial do  $\text{CO}_2$  nas posições 4 Å e 51 Å, que correspondem aos limites da interface.

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (16)$$

Gráfico 38 – Perfil de densidade do sistema  $C_3H_8$  e  $H_2O$  com 40%  $CO_2$  na pressão e temperatura de 15 MPa e 298 K.

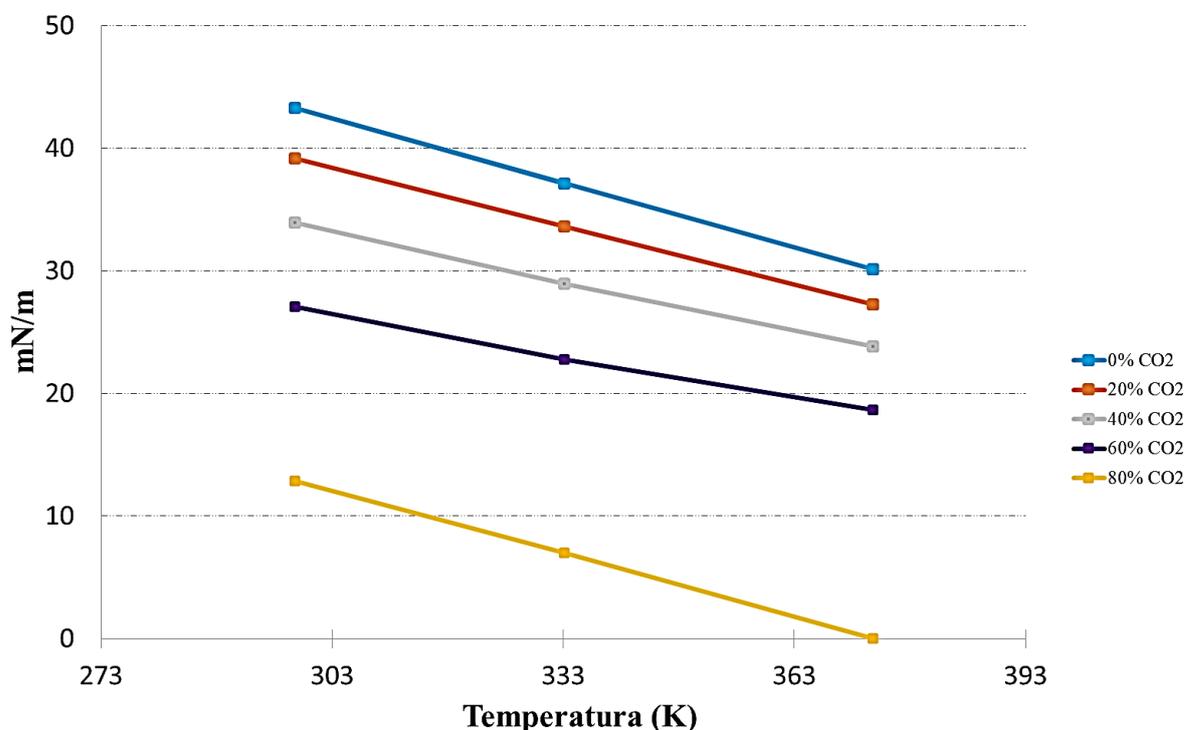


Fonte: elaborado pelo autor.

#### 4.3.2.1.2 Efeito da temperatura

O Gráfico 39 apresenta o comportamento da tensão interfacial do sistema formado por  $C_3H_8$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$  em função da temperatura na pressão de 5 MPa e com a concentração de  $CO_2$  variando de 0 a 80%. A temperatura do experimento foi ajustada para o valor desejado diretamente nas configurações do termostato de Nosé-Hoover na etapa de resfriamento (*quenching*) no ensemble NPT.

Gráfico 39 - Tensão interfacial do sistema  $n\text{-C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  a 5 MPa em função da temperatura e da concentração de  $\text{CO}_2$  na fase gasosa.



Fonte: elaborado pelo autor.

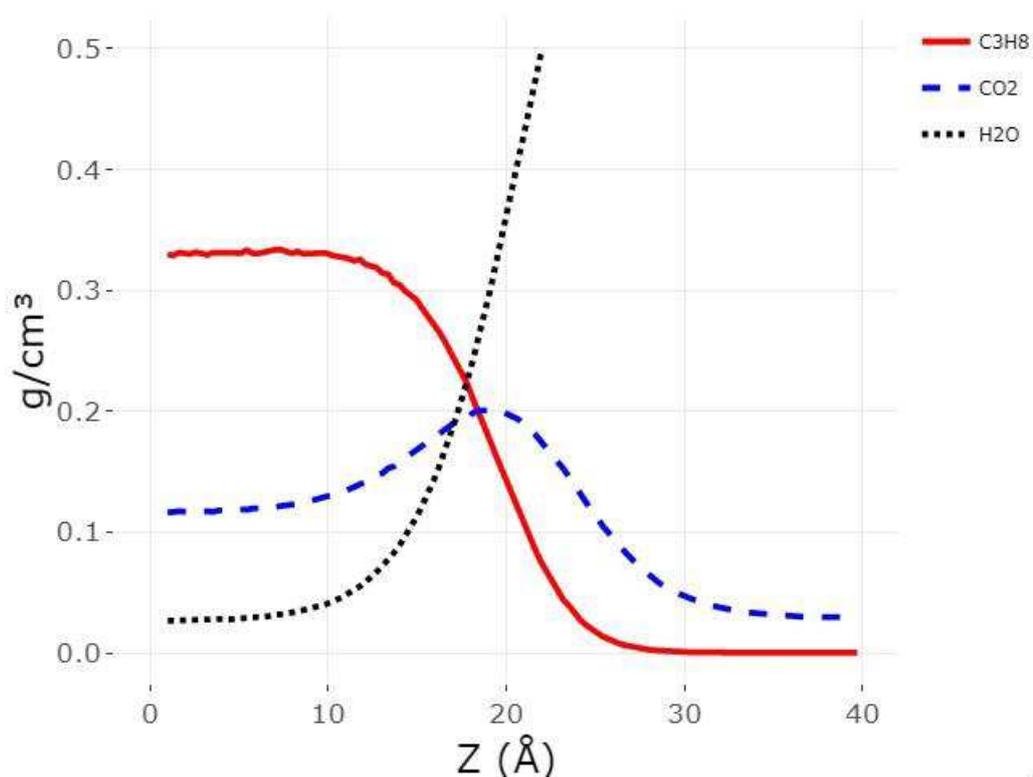
A análise do Gráfico 39 em conjunto com os dados apresentados na Tabela 19 permite identificar que a tensão interfacial apresenta uma tendência de redução mais acentuada do que a observada quando o sistema foi submetido a variações de pressão. A taxa de redução média da tensão interfacial por efeito da temperatura é de, aproximadamente,  $0,15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , enquanto que alterações na pressão levaram a uma redução média de  $0,07 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ . Esse mesmo comportamento foi observado em dados experimentais de sistemas binários formados por hidrocarbonetos e água, podendo citar como exemplo os resultados apresentados por Wiegand e Franck (1994) no estudo de misturas de n-hexano e n-decano com água, e os resultados divulgados por Hassan, Nielsen e Calhoun (1953) para diversos hidrocarbonetos, tais como, propano, n-butano, n-pentano, n-hexano, n-octano, etc., em misturas com água.

Adicionalmente, verifica-se que a atividade superficial de  $\text{CO}_2$  na interface é influenciada por mudanças na temperatura. Conforme ilustrado no Gráfico 40, Gráfico 41 e Gráfico 42 e observa-se que a quantidade relativa de  $\text{CO}_2$  presente na interface diminui com o aumento da temperatura.

A densidade do  $\text{CO}_2$  na interface para o sistema formado por  $\text{C}_3\text{H}_8$  e  $\text{H}_2\text{O}$  com 40% de  $\text{CO}_2$  na pressão de 5 MPa vale  $0,2063$ ,  $0,1836$  e  $0,1565 \text{ g/cm}^3$  nas temperaturas de 298, 333 e

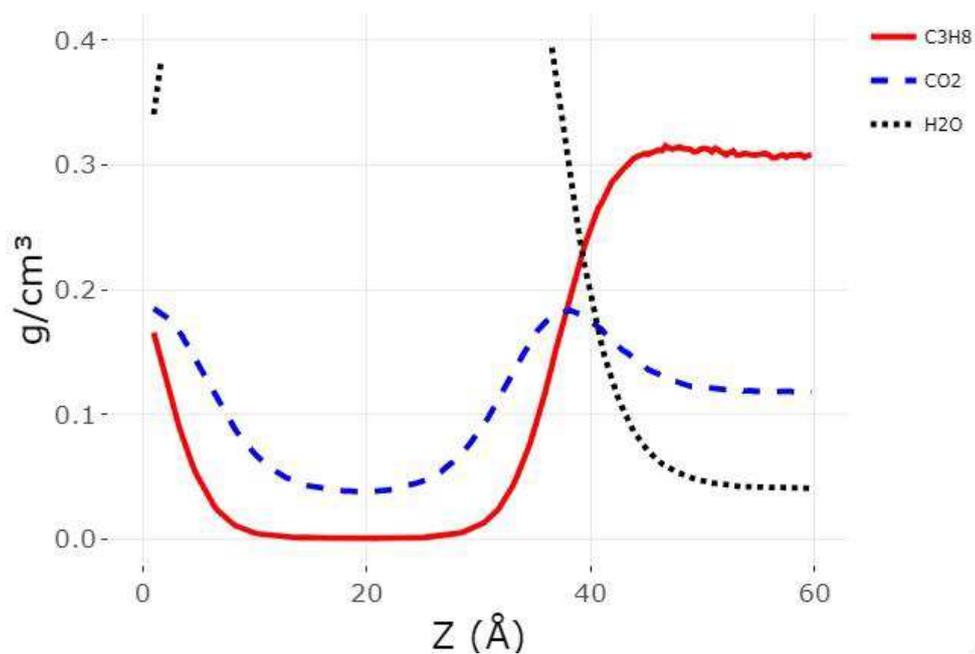
373 K, respectivamente. Yang *et al.* (2020, 2022) observaram resultado semelhante com relação a atividade superficial de  $\text{CO}_2$  na interface em função da temperatura no estudo da tensão interfacial de sistemas formados por hidrocarbonetos,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gráfico 40 – Perfil de densidade da mistura  $\text{C}_3\text{H}_8$  e  $\text{H}_2\text{O}$  com 40%  $\text{CO}_2$  na pressão de 5 MPa e temperatura de 298 K.



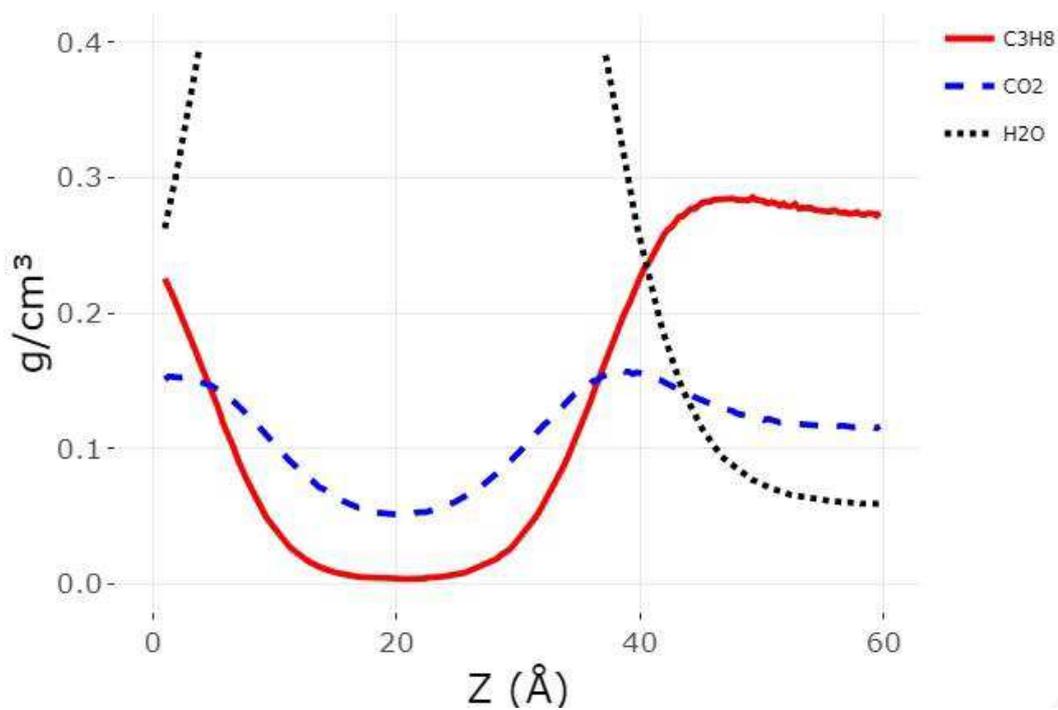
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 41 - Perfil de densidade da mistura  $C_3H_8$  e  $H_2O$  com 40%  $CO_2$  na pressão de 5 MPa e temperatura de 333 K.



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 42 - Perfil de densidade da mistura  $C_3H_8$  e  $H_2O$  com 40%  $CO_2$  na pressão de 5 MPa e temperatura de 373 K.



Fonte: elaborado pelo autor.

#### 4.3.2.1.3 Efeito da concentração de CO<sub>2</sub>

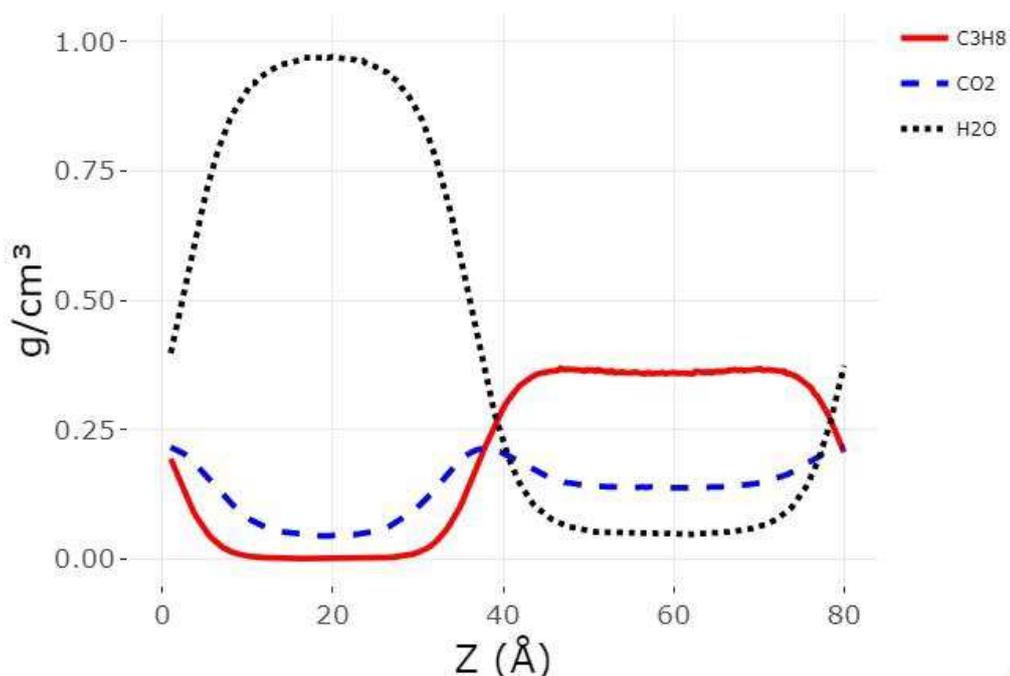
O Gráfico 37 e Gráfico 39 exibem o comportamento da tensão interfacial do sistema formado por C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O em função da pressão e da temperatura com a concentração de CO<sub>2</sub> variando de 0 a 80%, respectivamente. Os resultados mostram que o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> no sistema implica em uma redução da tensão interfacial, seja em condições de pressão ou de temperatura constante. Verifica-se uma taxa de redução média da tensão interfacial de -37 mN/m no intervalo de pressão e temperatura de 0 a 20 MPa e 298 a 373 K, nesta ordem. Estes resultados são qualitativamente semelhantes aos obtidos por Yang *et al.* (2020), que observaram uma redução de -20 mN/m no estudo do efeito da concentração de CO<sub>2</sub> na tensão interfacial do sistema formado por n-decano e H<sub>2</sub>O na presença de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

O Gráfico 43, Gráfico 44 e Gráfico 45 exibem o perfil de densidade da mistura C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e H<sub>2</sub>O na pressão de 5 MPa e temperatura de 333 K com a concentração de CO<sub>2</sub> de 40, 60 e 80%, respectivamente. Observa-se que a atividade superficial de CO<sub>2</sub> na interface ocorre em intensidade diferente dependendo da concentração de CO<sub>2</sub> da mistura. O pico característico desse fenômeno na interface (densidade local do componente) aumenta com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub>. A densidade do CO<sub>2</sub> na interface varia de 0,2397 g/cm<sup>3</sup> para 0,4675 g/cm<sup>3</sup> quando a concentração aumenta de 40% para 60%, e atinge 0,8746 g/cm<sup>3</sup> na concentração de 80%. Não foram identificados dados experimentais ou estudos de referência deste sistema que permitissem uma análise quantitativa. No entanto, os resultados exibem comportamento qualitativamente semelhante ao observado por Yang *et al.* (2020) e Geordiadis (2011).

Os perfis de densidade relevam que a densidade do hidrocarboneto na interface se comporta como uma função monótona, sem a presença de picos, enquanto o perfil de densidade do CO<sub>2</sub> exibe um comportamento não-monotônico. Segundo Yang *et al.* (2020), essa diferença de comportamento pode ser atribuída a maior interação do CO<sub>2</sub> com as moléculas de H<sub>2</sub>O do que pelo C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Os parâmetros de energia da interação entre as moléculas de CO<sub>2</sub> com as moléculas de H<sub>2</sub>O e C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> valem 0,5399 kcal/mol e 0,5147 kcal/mol. Estes parâmetros foram obtidos por meio da regra de mistura do campo de força CG SAFT- $\gamma$  Mie (Equação 12).

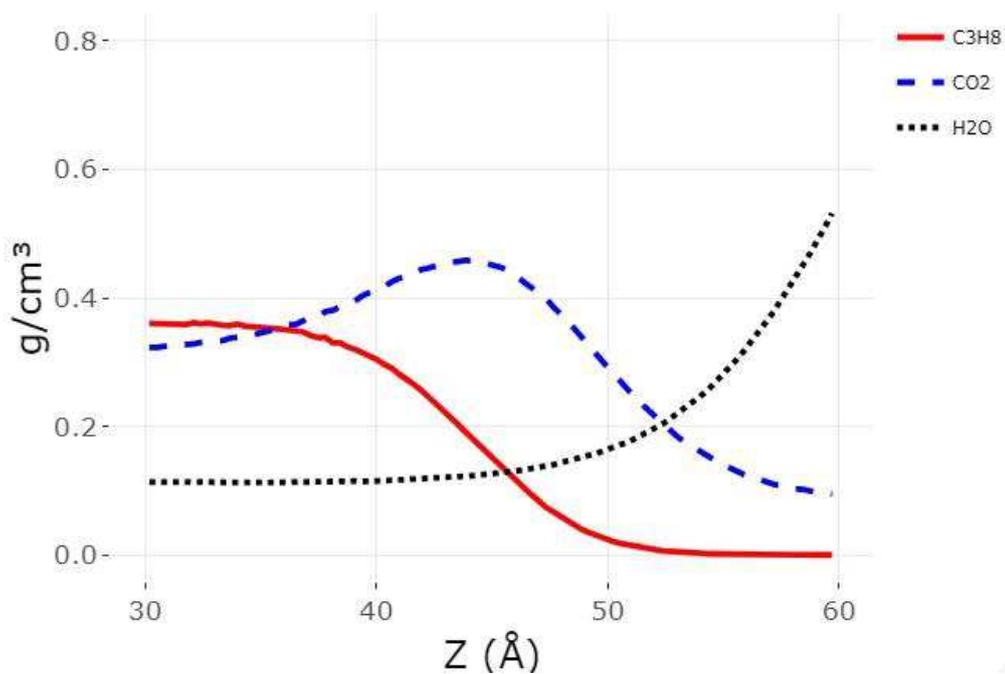
De acordo com Geordiadis (2011), a redução da tensão interfacial com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> pode ser justificada pelo nível de atividade superficial desse componente na interface, resultando em um excesso local com conseqüente redução da tensão interfacial, conforme descrito pelo modelo da isoterma de adsorção de Gibbs (Equação 16).

Gráfico 43 - Perfil de densidade da mistura  $C_3H_8$  e  $H_2O$  com 40%  $CO_2$  na pressão de 5 MPa e temperatura de 333 K.



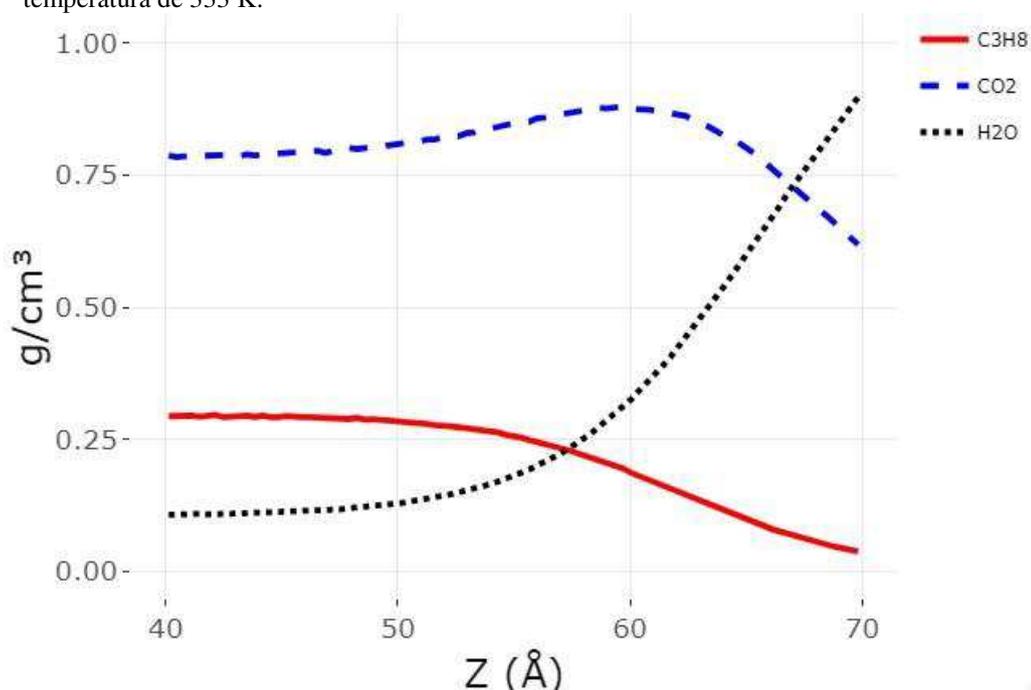
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 44 - Perfil de densidade da mistura  $C_3H_8$  e  $H_2O$  com 60%  $CO_2$  na pressão de 5 MPa e temperatura de 333 K.



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 45 - Perfil de densidade da mistura  $C_3H_8$  e  $H_2O$  com 80%  $CO_2$  na pressão de 5 MPa e temperatura de 333 K.



Fonte: elaborado pelo autor.

#### 4.3.2.1.4 Efeito do tamanho da cadeia

Estudou-se o efeito da alteração do tamanho da cadeia da molécula de hidrocarboneto na tensão interfacial por meio de simulações de um sistema ternário formado por n-decano,  $H_2O$  e  $CO_2$  na concentração de 20% na fase gasosa. Avaliou-se a tensão interfacial nas temperaturas de 298, 333 e 373 K na pressão de 5 MPa. Os resultados obtidos nos testes com n-decano, assim como os resultados em condições similares com o propano, encontram-se resumidos na Tabela 20.

Devido à natureza das interações intermoleculares entre o n-decano,  $CO_2$  e  $H_2O$  foi necessário considerar um fator de interação binária ( $k_{AB}$ ) no cálculo do parâmetro de energia das interações intermoleculares do campo de força. Este fator costuma ser utilizado para compensar eventuais efeitos de polarização e transferência de carga entre pares de moléculas, sendo estimado a partir de um conjunto de simulações binárias em várias condições experimentais buscando o melhor ajuste dos parâmetros originais do campo de força que resulte em boas estimativas de uma propriedade de referência, como a tensão interfacial, por exemplo, para o par de moléculas considerado (Chen *et al.*, 2018; Herdes *et al.*, 2018; Vitu *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2020).

Neste trabalho utilizou-se a regra de mistura de Lafitte (Equação 15) levando em consideração o parâmetro de interação binária  $k_{AB}$  para calcular o parâmetro de energia do campo de força SAFT- $\gamma$  Mie. Essa estratégia foi a mesma adotada por Herdes *et al.* (2018) no estudo da tensão interfacial de misturas de hidrocarbonetos e água em elevadas pressões e temperaturas. Os fatores de interação binária adotados foram os mesmos utilizados por Yang *et al.* (2020) ao estudar as propriedades de interface de misturas de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, n-decano e H<sub>2</sub>O. As equações utilizadas para o cálculo dos fatores, bem como seus respectivos valores, são apresentadas na Tabela 21. Cabe destacar que os fatores de interação entre as moléculas de n-decano-H<sub>2</sub>O e entre CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O apresentam uma dependência com a temperatura do experimento, enquanto o fator de interação entre n-decano-CO<sub>2</sub> é constante.

Tabela 21 - Fatores de interação binária ( $k_{AB}$ ) para o cálculo do parâmetro de energia do campo de força SAFT-Mie.

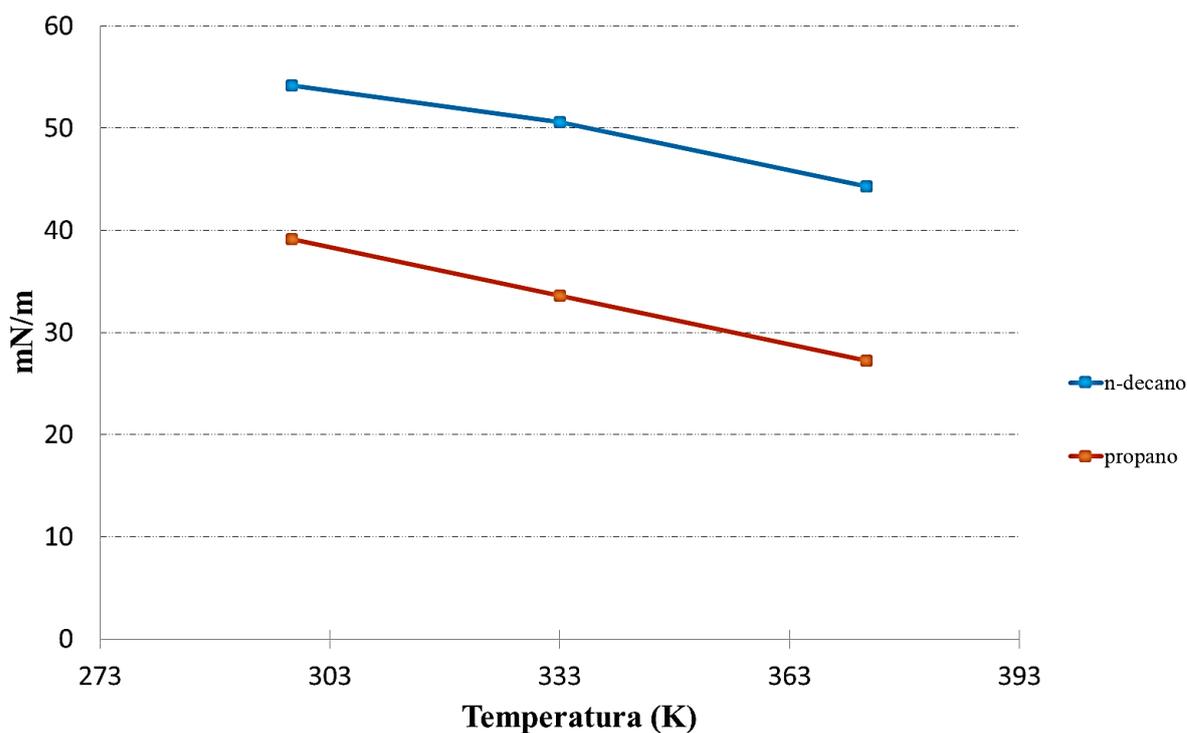
Interação	$k_{AB}$	Temperatura (K)		
		298	333	373
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> -H <sub>2</sub> O	$-3,5305 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2,9134 \cdot 10^{-3} T - 0,37739$	0,177	0,201	0,218
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	$3,8257 \cdot 10^{-4} T - 0,028007$	0,086	0,099	0,115
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> -CO <sub>2</sub>	0,128	0,128		

Fonte: Yang *et al.* (2020).

O Gráfico 46 ilustra o comportamento da tensão interfacial no intervalo de temperaturas avaliado. Nota-se que a tensão interfacial diminui com o aumento da temperatura para ambas as moléculas, sendo a taxa de redução para o n-decano igual  $-0,13 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , levemente superior a taxa de redução exibida pelo propano nas mesmas condições ( $-0,16 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Em números absolutos, percebe-se que a tensão interfacial estimada para a mistura de n-decano com H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> encontra-se próxima das estimativas obtidas por Yang *et al.* (2020). Os autores reportaram uma tensão interfacial na ordem de 49 mN/m para a mistura n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> e H<sub>2</sub>O com 20% CO<sub>2</sub> a 320 K e 30 MPa, enquanto a estimativa deste trabalho para a tensão interfacial a 333 K e 5 MPa foi de 50,6 mN/m. Yang *et al.* (2020) utilizaram o campo de força TraPPE na versão AU junto com a extensão da regra de mistura de Lorentz-Berthelot para calcular o parâmetro de energia do campo de força. Acredita-se que a diferença entre os campos de força, as regras de mistura, bem como a pressão e temperatura do experimento possam justificar a

pequena diferença observada. No entanto, considera-se que as estimativas exibem comportamento qualitativamente semelhante ao observado por Yang *et al.* (2020) ao verificar uma redução da tensão interfacial com o aumento da temperatura.

Gráfico 46 - Resultados da simulação do sistema [80% n-C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> (n-alcano) + 20% CO<sub>2</sub>] + H<sub>2</sub>O a 5 MPa em função da temperatura.



Fonte: elaborado pelo autor.

Realizou-se o cálculo da tensão interfacial da mistura n-decano, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O sem considerar o parâmetro  $k_{AB}$  no cálculo do parâmetro de energia do campo de força para avaliar o grau de influência desse fator nas estimativas. A Tabela 22 apresenta os resultados obtidos. Verifica-se que a escolha do fator  $k_{AB}$  influencia de maneira significativa a estimativa da tensão interfacial, ratificando a importância de se considerar os efeitos associação entre as moléculas.

Outra informação importante para ser considerada é a análise do perfil de densidade dos experimentos. O Gráfico 47, Gráfico 48 e Gráfico 49 ilustram o perfil de densidade da mistura n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> e H<sub>2</sub>O com 20% CO<sub>2</sub> a 5 MPa nas temperaturas de 298, 333 e 373 K, respectivamente. Observa-se que não ocorre o enriquecimento de n-decano na interface das misturas, provavelmente por conta da força da interação entre CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Assim como no estudo com a molécula de propano, nota-se que a molécula de CO<sub>2</sub> apresenta uma atividade superficial na região da interface, exibindo um comportamento não-monotônico, e que a intensidade deste

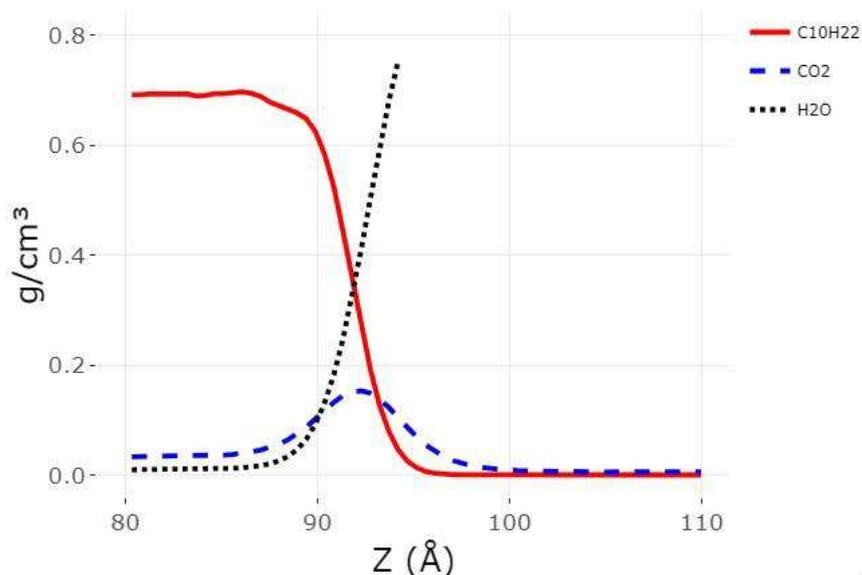
enriquecimento local de CO<sub>2</sub> reduz com o aumento da temperatura. Este comportamento do perfil de densidades é qualitativamente similar ao verificado por Yang *et. al* (2020) no estudo da tensão interfacial da mistura n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> e H<sub>2</sub>O com 20% CO<sub>2</sub> nas pressões de 30 e 100 MPa a 323 e 443 K. Eles observaram que a densidade do CO<sub>2</sub> na interface reduz de 0,18 g/cm<sup>3</sup> para 0,09 g/cm<sup>3</sup> quando a temperatura aumenta de 323 para 423 K, enquanto os experimentos TQMD indicam uma redução de 0,1526 g/cm<sup>3</sup> para 0,1016 g/cm<sup>3</sup> com a mudança de temperatura de 298 K para 373 K. A redução da tensão interfacial com o aumento da temperatura pode ser justificada pela atividade superficial apresentada pelo CO<sub>2</sub> na interface, resultando em um excesso local deste componente com consequente redução da tensão interfacial, conforme descrito pelo modelo da isoterma de adsorção de Gibbs (Equação 16), em conjunto com os efeitos da interação hidrofóbica-hidrofílica entre n-decano e H<sub>2</sub>O (Herdes *et al.*; 2018).

Tabela 22 – Comparação das estimativas da tensão interfacial do sistema n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> e H<sub>2</sub>O com 20% CO<sub>2</sub> a 5 MPa em função da temperatura considerando a influência do parâmetro de interação  $k_{AB}$ .

Temperatura (K)	$\gamma$ (mN/m)	
	$k_{AB} = 0$	$k_{AB} = f(T)$
298	26,8	54,2
333	21,0	50,6
373	9,2	44,3

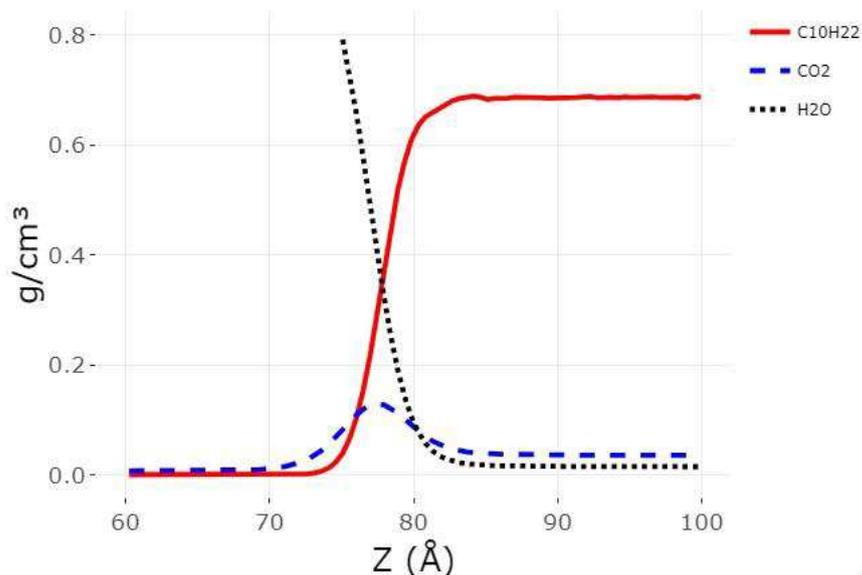
Fonte: elaborada pelo autor.

Gráfico 47 - Perfil de densidade da mistura n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> e H<sub>2</sub>O com 20% CO<sub>2</sub> na pressão de 5 MPa e temperatura de 298 K.



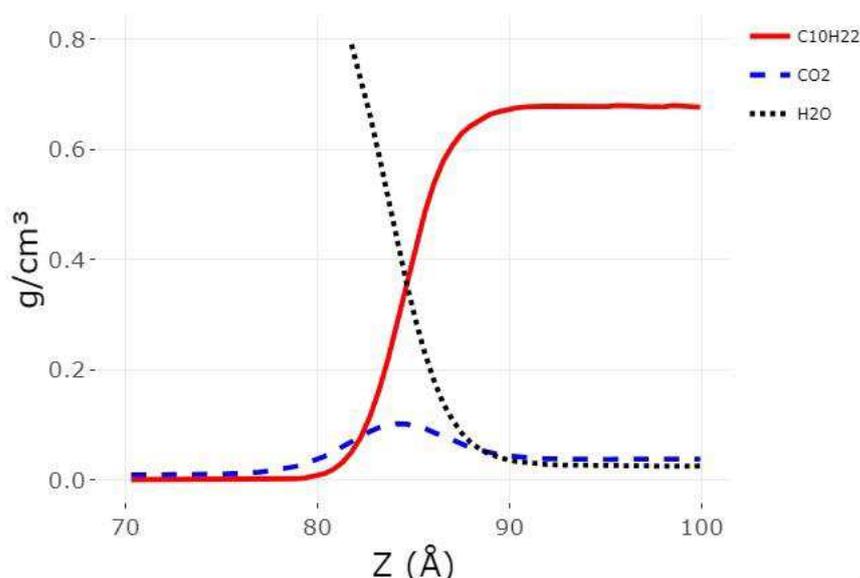
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 48 - Perfil de densidade da mistura n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> e H<sub>2</sub>O com 20% CO<sub>2</sub> na pressão de 5 MPa e temperatura de 333 K.



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 49 - Perfil de densidade da mistura n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> e H<sub>2</sub>O com 20% CO<sub>2</sub> na pressão de 5 MPa e temperatura de 373 K.



Fonte: elaborado pelo autor.

#### 4.4 Conclusão

Foi estudada a tensão interfacial de sistemas ternários formados por hidrocarbonetos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O nas temperaturas de 298, 333 e 373 K para pressões de até 20 MPa variando a concentração de CO<sub>2</sub> até 80%, condições operacionais típicas dos processos de captura e armazenamento de carbono e das tecnologias de recuperação avançada de petróleo, por meio de simulação molecular empregando modelagem *coarse-grained* (CG) com o campo de força SAFT- $\gamma$  Mie em conjunto com um procedimento computacional denominado TQMD.

Inicialmente a metodologia foi validada por meio da comparação dos resultados da simulação com dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e da tensão interfacial de substâncias puras e de misturas binárias para em seguida determinar a tensão interfacial dos sistemas de interesse. Verificou-se que as estimativas da tensão interfacial obtidas com o campo de força CG SAFT- $\gamma$  Mie exibiram comportamento qualitativamente parecido com o observado em dados experimentais e em estudos de simulação de referência, quando disponíveis.

Observou-se que a tensão interfacial de sistemas formados por hidrocarbonetos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O reduz frente a aumentos de pressão, temperatura e da concentração de CO<sub>2</sub>. Pressupõe-se que essa tendência nos dados se deva pela atividade superficial de CO<sub>2</sub> na interface, revelada a partir do estudo do perfil de densidade das simulações. Além disso, o modelo empregado apresentou sensibilidade para capturar a influência da configuração

molecular na tensão interfacial quando alteramos a molécula de propano por n-decano.

Este estudo mostrou que a técnica de simulação molecular TQMD com o campo de força SAFT- $\gamma$  Mie se mostrou adequada para determinar a tensão interfacial de sistemas formados pela mistura de hidrocarbonetos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O em condições extremas de temperatura e pressão. Desta forma, a metodologia empregada neste estudo pode ser aplicada para fornecer estimativas da tensão interfacial para sistemas complexos, envolvendo diferentes componentes, em condições extremas de temperatura e pressão, situações em que a determinação experimental costuma ser complicada.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Foi utilizada a técnica de dinâmica molecular para estimar propriedades de transporte e termodinâmicas por meio de experimentos computacionais, com interesse especial na viscosidade em biolubrificantes e na tensão interfacial de misturas formadas por hidrocarbonetos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

A viscosidade dos biolubrificantes foi determinada a partir de um campo de força generalista empregando algoritmos de dinâmica de não-equilíbrio (NEMD) e equilíbrio (EMD) para o cálculo da viscosidade. Foram obtidos bons resultados com esta metodologia. De forma geral, as diferenças observadas entre as estimativas da viscosidade em comparação com os dados experimentais foram inferiores às observadas em estudos de referência de determinação da viscosidade por simulação molecular. A combinação dos algoritmos de cálculo se mostrou eficaz, apresentando sensibilidade para capturar a influência da configuração molecular, da pressão e da temperatura na viscosidade para os componentes estudados. Desta forma, entende-se que a metodologia deste trabalho poderá ser utilizada como uma ferramenta auxiliar na síntese de novos biolubrificantes, dando indicativos do comportamento esperado em condições reais de aplicação.

Estudou-se a tensão interfacial de misturas de hidrocarboneto, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O a partir de uma abordagem *coarse-grained* (CG) utilizando um campo parametrizado a partir da equação de estado SAFT. A metodologia adotada neste estudo para alcançar a condição de equilíbrio para formação da interface tem referência em estudos de equilíbrio líquido-vapor de sistemas de hidrocarbonetos. Foi possível avaliar os efeitos na tensão interfacial de alterações na pressão, temperatura, concentração de CO<sub>2</sub> e do tamanho da cadeia dos componentes. Os resultados obtidos se mostraram qualitativamente similares aos de estudos de referência, inclusive na avaliação de fenômenos moleculares, permitindo observar o nível de atividade superficial da molécula de CO<sub>2</sub> na interface. A metodologia utilizada pode ser útil para validar dados experimentais da tensão interfacial ou mesmo fazer previsões da tensão interfacial em condições típicas de reservatório, disponibilizando dados que podem ser usados para avaliações de sistemas reais ou no desenvolvimento de novas tecnologias.

Uma vez que este trabalho apresentou protocolos de simulação molecular como metodologias para determinação de propriedades de transporte, seria interessante complementar este estudo utilizando-as em sistemas formados por moléculas que tenham poucos dados experimentais disponíveis, ou mesmo como guia para direcionar o desenvolvimento de rotas químicas de novos produtos.

Nesse sentido, pode-se aplicar a metodologia do estudo da viscosidade para investigar esta propriedade nos estudos de novas formulações de biolubrificantes obtidos a partir de diferentes matérias-primas como a casca do coco-verde, por exemplo. Entende-se também que seja interessante aprofundar a investigação sobre sistemas com misturas de componentes para avaliar seu efeito na viscosidade, citando como exemplo os ácidos graxos do óleo da Tilápia para produção do T-TMPE. Ainda sobre as misturas de componentes, outro aspecto importante para ser explorado é sobre o efeito que aditivos podem ter na viscosidade do biolubrificante, principalmente nas condições de aplicação que envolvem elevadas pressões.

Com relação à metodologia para cálculo da tensão interfacial, entende-se que novos experimentos podem ser realizados com o objetivo de calcular a solubilidade do  $\text{CO}_2$  nas fases ricas em hidrocarboneto e água, possibilitando um maior aprofundamento acerca destes sistemas. Adicionalmente, pode-se tomar vantagem da maior disponibilidade de dados experimentais da tensão interfacial da mistura de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  para complementar o estudo desta mistura considerando a influência do fator de interação binária nas estimativas, buscando compreender a origem das diferenças observadas principalmente a elevadas concentrações de  $\text{CO}_2$ . Uma linha de trabalho que também se mostra interessante consiste na aplicação desta metodologia em simulações com diferentes misturas de hidrocarbonetos,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  considerando moléculas como benzeno, n-butano ou n-octano, por exemplo, que apresentam poucos dados experimentais disponíveis, principalmente em condições típicas de reservatório. Estas simulações podem explorar uma ampla faixa de temperatura, pressão e concentração de  $\text{CO}_2$  visando o levantamento de um banco de dados de tensão interfacial que poderá ser usado na construção de modelos de predição da tensão interfacial a partir de algoritmos de *Machine Learning*.

## REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. Estados Unidos: A Wiley-Interscience Publication, 1997.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Processamento de Gás Natural**. Brasília, 2020. Disponível em: <https://encurtador.com.br/mKRTU>. Acesso em: 18 junho 2023.

ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. **The Journal of Chemical Physics**. v. 27, n. 5, p. 1208, 1957.

ALEXANDER, J. S.; MAXWELL, C.; PENCER, J.; SAOUDI, M. Equilibrium Molecular Dynamics Calculations of Thermal Conductivity: A “How-To” for the beginners. **CNL Nuclear Review**, v. 9, n.1, p. 11-25, 2020.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer simulation of liquids**. Reino Unido: Clarendon Press, 1989.

ALLEN, W.; ROWLEY, R. L. Predicting the viscosity of alkanes using nonequilibrium molecular dynamics: Evaluation of intermolecular potential models. **The Journal of Chemical Physics**. v. 106, n. 24, p. 10273-10281, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D287-22**: Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer/Method). Annual Book of ASTM Standards, 2023.

AMIN, R.; SMITH, T. N. Interfacial tension and spreading coefficient under reservoir conditions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 142, p. 231-241, 1998.

ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. **The Journal of Chemical Physics**, v. 72, n. 4, p. 2384-2393, 1980.

ANP. **Boletim de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos**. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/arquivos-boletim-de-biocombustiveis-e-qualidade-de-produtos/boletim-sbq-2021.pdf/view>. Acesso em: 20 ago. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14358**: Produtos de petróleo — Cálculo do índice de viscosidade a partir da viscosidade cinemática. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

BARON, R.; de VRIES, A. H.; HÜNENBERGER, P. H.; GUNSTEREN, W. F. van. Comparison of atomic-level and coarse-grained models for liquid hydrocarbons from molecular dynamics configurational entropy estimates. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 16, p. 8464-8473, 2006.

BARRY, J. P.; BUCK, K. R.; LOVERA, C. F.; KUHNZ, L.; WHALING, P. J.; PELTZER, E. T.; WALZ, P.; BREWER, P. G. Effects of Direct Ocean CO<sub>2</sub> Injection on Deep-Sea Meiofauna. **Journal of Oceanography**, v. 60, p. 759-766, 2004.

BAVIÈRE, M. **Basic concepts in enhanced oil recovery processes**. Londres; Nova Iorque: SCI by Elsevier Applied Science, 1991.

BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; VAN GUNSTEREN, W. F.; DINOLA, A.; HAAK, J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 8, p. 3684-3690, 1984.

BETT, K. E.; JUREN, B.; REYNOLDS, R. G. Physical properties of liquids and gases for plant and process design. *In*: PROCEEDINGS OF A SYMPOSIUM HELD AT THE NATIONAL ENGINEERING LABORATORY, 1968, Glasgow. **Anais [...]**. Glasgow: H. M. Stationary Office, 1970. P. A53-A76.

BITZEK, E.; KOSKINEN, P.; GAHLER, F.; MOSELER, M.; GUMBSCH, P. Structural relaxation made simple. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 17, p. 170201, 2006.

BONNAUD, P.; NIETO-DRAGHI, C.; UNGERER, P. Anisotropic United Atom Model Including the Electrostatic Interactions of Benzene. **J. Phys. Chem. B**, v. 111, n. 4, p. 3730-3741, 2007.

BP. **bp Energy Outlook**. 2023. Disponível em: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook.html>. Acesso em: 06 mai. 2023.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Entenda melhor a iNDC do Brasil**, 2019. Disponível em: <http://redd.mma.gov.br/pt/noticias-principais/414-entenda-melhor-a-indc-do-brasil>. Acesso em 07 mai. 2023.

BRAUN, E.; GILMER, J.; MAYES, H. B.; MOBLEY, D. L.; MONROE, J. I.; PRASAD, S.; ZUCKERMAN, D. M. Best practices for foundations in molecular simulations [Article 1.0]. **Living Journal of Computational Molecular Science**, v. 1, n. 1, p. 5957, 2018.

BROWN, S.; FAWZI, N. J.; HEAD-GORDON, T. Coarse-grained sequences for protein folding and design. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 100, n.9, p. 10712-10717, 2003.

CARLSON, A. **Capillarity and dynamic wetting**. 2012. Tese (Doutorado em Tecnologia) – Departamento de Mecânica, Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2012.

CARNEGIE MELLONG UNIVERSITY. **Forcefield Based Simulations**, 1998. 2. Forcefields – CVFF, consistent valence forcefield. Disponível em: [http://www.chem.cmu.edu/courses/09-560/docs/msi/ffbsim/2\\_Forcefields.html#567119](http://www.chem.cmu.edu/courses/09-560/docs/msi/ffbsim/2_Forcefields.html#567119). Acesso em 18 ago. 2022.

CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. New reference equation of state for associating liquids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, n. 8, p. 1709-1721, 1990.

CHEN, J. L.; XUE, B.; HARWOOD, D. B.; CHEN, Q. P.; PETERS, C. J.; SIEPMANN, J. I. A Monte Carlo simulation study of the interfacial tension for water/oil mixtures at elevated temperatures and pressures: Water/n-dodecane, water/toluene, and water/(n-dodecane + toluene). **Fluid Phase Equilibria**, v. 476, Part A, p. 16-24, 2018.

COSTA, L. T.; RIBEIRO, M. C. C. Propriedades dinâmicas de fluidos por simulação computacional: métodos híbridos atomístico-contínuo. **Quim. Nova**, v. 33, n. 4, p. 938-944, 2010.

DANESH, A. **PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids**. Holanda: Elsevier, 1998.

DAUBER-OSGUTHORPE, P.; ROBERTS, V. A.; OSGUTHORPE, D. J.; WOLFF, J.; GENESST, M.; HAGLER, A. T. Structure and energetics of ligand binding to proteins: Escherichia coli dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor system. **Proteins: structure, function, and genetics**, v. 4, n. 1, p. 31-47, 1988.

DO BRASIL, N. I. **Introdução à Engenharia Química**. 3. Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2013.

DOAN, Q. T.; KESHAVARZ, A.; MIRANDA, C. R.; BEHRENBRUCH, P.; IGLAUER, S. Molecular dynamics simulation of interfacial tension of the CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-water and H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-water systems at the temperature of 300 K and 323 K and pressure up to 70 MPa. **Journal of Energy Storage**, v. 66, 2023.

DONG, X.; CHEN, Z.; CHEN, Z.; WANG, J.; WU, K.; LI, R.; LI, L. Vapor-Liquid Equilibria and Diffusion of CO<sub>2</sub>/n-Decane Mixture in the Nanopores of Shale Reservoirs. **Anais [...]**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2020.

DUQUE, D.; VEGA, L. F. Some issues on the calculation of interfacial properties by molecular simulation. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 17, p. 8611-8617, 2004.

EPA. **Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2021**. 2023. Disponível em: <https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks-1990-2021>. Acesso em: 30 jun. 2023.

EPARU, C.; NEACSU, S.; NEACSA, A. Correlation of Gas Quality with Hydrodynamics Parameters in Transmission Networks. **MATEC Web of Conferences**, v. 290, 2019.

EWEN, J. P.; GATTINONI, C.; THAKKAR, F. M.; MORGAN, N.; SPIKES, H. A. DINI, D. A Comparison of Classical Force-Fields for Molecular Dynamics Simulations of Lubricants. **Materials**, v. 9, n. 8, 2016.

EWEN, J. P.; HEYES, D. M.; DINI, D. Advances in nonequilibrium molecular dynamics simulations of lubricants and additives. **Friction**, v. 6, n. 4, p. 349-386, 2018.

FEENSTRA, K. A.; MAY, A.; POOL, R.; DIJK, E. van; BIJLARD, J.; ABELN, S.; HERINGA, J. Coarse-grained versus atomistic simulations: realistic interaction free energies for real proteins. **Bioinformatics**, v. 30, n. 3, p. 326-334, 2014.

FERREIRA, M. C. **Estudo da combustão com adição de hidrogênio em motor à diesel**. 2017 Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2017.

FIROOZABADI, A.; RAMEY, H. J. Surface tension of water-hydrocarbon systems at reservoir conditions. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 27, n. 3, p. 41-48, 1988.

FISCHER, J.; WENDLAND, M. On the history of key empirical intermolecular potentials. **Fluid Phase Equilibria**, v. 573, n. 113876, p. 1-8, 2023.

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**. 2nd ed. Elsevier, 2001.

GELB, L. D.; MÜLLER, E. A. Location of phase equilibria by temperature-quench molecular dynamics simulations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 203, p. 1-14, 2002.

GEORGIADIS, A. **Interfacial Tension of Aqueous and Hydrocarbon Systems in the Presence of Carbon Dioxide at Elevated Pressures and Temperatures**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Tecnologia Química, Imperial College of London, 2011.

GEORGIADIS, A.; LLOVELL, F.; BISMARCK, A.; BLAS, F. J.; GALINDO, A.; MAITLAND, G. C.; TRUSLER, J. P. M.; JACKSON, G. Interfacial tension measurements and modelling of (carbon dioxide + n-alkane) and (carbon dioxide + water) binary mixtures at elevated pressures and temperatures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, p. 743-754, 2010.

GIBBINSS, J.; CHALMERS, H. Carbon capture and storage. **Energy Policy**, v. 36, n. 12, p.4317-4322, 2008.

GONÇALVES, D. V. **Simulação molecular da adsorção de gases em materiais nanoporosos: captura, caracterização e armazenamento**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

GONZÁLEZ, M. A. Force fields and molecular dynamics simulations. **JDN 18 – Neutrons et Simulations**, v. 12, p. 169-200, 2011.

GROSSFIELD, A.; PATRONE, P. N.; ROE, D. R.; SCHULTZ, A. J.; SIDERIUS, D. W.; ZUCKERMAN, D. M. Best practices for quantification of uncertainty and sampling quality in molecular simulations [Article v1.0]. **Living Journal of Computational Molecular Science**, v. 1, n. 1, p. 5067, 2018.

GUBBINS, K. E.; MOORE, J. Molecular modeling of matter: impact and prospects in engineering. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 3026-3046, 2010.

GUILLOT, B. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 101, n. 1-3, p. 219-260, 2002.

- HADLEY, K. R.; McCABE, C. On the Investigation of Coarse-Grained Models for Water: Balancing Computational Efficiency and the Retention of Structural Properties. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, n. 13, p. 4590-4599, 2010.
- HASSAN, M. E.; NIELSE, R. F.; CALHOUN, J. C. Effect of Pressure and Temperature on Oil-Water Interfacial Tensions for a Series of Hydrocarbons. **J. Pet. Technol.**, v. 5, n. 12, p. 299-306, 1953.
- HERDES, C.; ERVIK, A.; MEJÍA, A.; MÜLLER, E. A. Prediction of the water/oil interfacial tension from molecular simulations using the coarse-grained SAFT- $\gamma$  Mie force field. **Fluid Phase Equilibria**, v. 476, Part A, p. 9-15, 2018.
- HERDES, C.; TOTTON, T. S.; MÜLLER, E. A. Coarse grained force field for the molecular simulation of natural gases and condensates. **Fluid Phase Equilibria**, v. 406, p. 91-100, 2015.
- HERNÁNDEZ, E. R. Molecular dynamics: from basic techniques to applications (a molecular dynamics primer). *In: ADVANCED SUMMER SCHOOL IN PHYSICS: FRONTIERS IN CONTEMPORARY PHYSICS*, 4. ed. 2008. Cidade do México. **Anais [...]**. AIP Conference Proceedings, 2008.
- HOSPITAL, A.; GOÑI, J. R.; OROZCO, M.; GELPÍ, J. L. Molecular dynamics simulations: advances and applications. **Advances and Applications in Bioinformatics and Chemistry**, v.8, p. 37-47, 2022.
- HOUGHTON, J. E. T.; DING, Y. H.; GRIGGS, D. J.; NOGUER, M.; LINDEN, van der P.; DAI, X.; MASKELL, M.; JOHNSON, C. A. **Climate Change 2001: The Scientific Basis**. Reino Unido: Cambridge University Press, 2001.
- HULSHOF, H. The direct deduction of the capillary constant  $\sigma$  as a surface-tension. **Proceedings Series B Physical Sciences of Konink. Akad. Weten.**, v. 2, p. 389-406, 1900.
- HÜNENBERGER, P. H. Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations. *In: HOLM, C.; KREMER, K. Advances in Polymer Science*, v. 173. Berlin: Springer, 2005.
- INGÓLFSSON, H. I.; LOPEZ, C. A.; UUSITALO, J. J.; de JONG, D. H.; GOPAL, S. M.; PERIOLE, X.; MARRINK, S. J. The power of coarse graining in biomolecular simulations. **WIREs Comput Mol Sci**, v.4, p. 225-248, 2014.
- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Working Group II Contribution to the IPCC Sixth Assessment Report**. Disponível em: < <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg2/>>. Acesso em: 20 set. 2022.
- JENNINGS, H. Y.; NEWMAN, G. H. The Effect of Temperature and Pressure on the Interfacial Tension of Water Against Methane-Normal Decane Mixtures. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 11, n. 2, p. 171-175, 1971.
- JONES, J. E. On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 106, n. 738, p. 463-477, 1924.

JORGENSEN, W.; TIRADO-RIVES, J. Molecular modeling of organic and biomolecular systems using BOSS and MCPRO. **J. Comp. Chem.**, v. 26, n. 16, p. 1689-1700, 2005.

KAJDAS, C. Used Oil Disposal and Collection. Encyclopedia of Lubricants and Lubrication. In: MANG, T. **Encyclopedia of Lubricants and Lubrication**. Berlin: Springer, 2014. p. 2204-2213.

KANHAIYA, K.; KIM, S.; IM, W.; HEINZ, H. Accurate simulation of surfaces and interfaces of ten FCC metals and steel using Lennard–Jones potentials. **npj Computational Materials**, v. 7, n. 17, 2021.

LAFITTE, T.; AVENDAÑO, C.; PAPAIOANNOU, V.; GALINDO, A.; ADJIMAN, C. S.; JACKSON, G.; MÜLLER, E. A. SAFT- $\gamma$  force field for the simulation of molecular fluids: 3. Coarse-grained models of benzene and hetero-group models of n-decylbenzene. **Molecular Physics**, v. 110, n. 11-12, p. 1189-1203, 2012.

LAFITTE, T.; APOSTOLAKOU, A.; AVENDAÑO, C.; GALINDO, A.; ADJIMAN, C. S.; MÜLLER, E. A. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments. **The Journal of Chemical Physics**, v. 139, n. 15, p. 154504-2 – 154504-36, 2013.

LEHNEN, D. R. **Epoxidação de biodiesel na ausência de solvente**. 2011. 27 p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

LI, Y-K.; NGHIEM, L. X.; SIU, A. Phase Behaviour Computations for Reservoir Fluids: Effect of Pseudo-Components on Phase Diagrams and Simulation Results. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 24, n. 6, p. 29-36, 1985.

LIN, L.; KEDZIERSKI, M. A. Density and viscosity of a polyol ester lubricant: measurement and molecular dynamics simulation. **International Journal of Refrigeration**, v. 118, p. 188-201, 2020.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. NIST Chemistry WebBook, **NIST Standard Reference Database Number 69**, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.18434/T4D303>. Acesso em: 03 jun. 2023.

LIU, B.; SHI, J.; WANG, M.; ZHANG, J.; SUN, B.; SHEN, Y.; SUN, X. Reduction in interfacial tension of water-oil interface by supercritical CO<sub>2</sub> in enhanced oil recovery processes studied with molecular dynamics simulation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 111, p. 171-178, 2016.

LIU, S.; JOSEPHSON, T. R.; ATHALEY, A.; CHEN, Q. P.; NORTON, A.; IERAPETRITOU, M.; SIEPMANN, J. I.; SAHA, B.; VLACHOS, D. G. Renewable lubricants with tailored molecular architecture. **Science Advances**, v. 5, n. 2, 2019.

LIU, Y.; LI, H. A.; OKUNO, R. Measurements and Modeling of Interfacial Tension for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/Brine Systems under Reservoir Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 48, p. 12358-12375, 2016.

LOBANOVA, O.; AVENDAÑO, C.; LAFITTE, T.; MÜLLER, E. A.; JACKSON, G. SAFT- $\gamma$  force field for the simulation of molecular fluids: 4. A single-site coarse-grained model of water applicable over a wide temperature range. **Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics**, v. 113, n. 9-10, p. 1228-1249, 2015.

LOU, Z.; YANG, M. Molecular dynamics simulations on the shear viscosity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluids. **Computers & Fluids**, v. 117, p. 17-23, 2015.

LUNA, F. M. T.; CAVALCANTE, J. B.; SILVA, F. O. N.; CAVALCANTE, C. L. Studies on biodegradability of bio-based lubricants. **Tribology International**, 92 (August), 301–306, 2015.

MACLEOD, D. B. On a relation between surface tension and density. **Transactions of the Faraday Society**, v. 19, p. 38-41, 1923.

MARRINK, S. J.; RISSELADA, H. J.; YEFIMOV, S.; TIELEMAN, D. P.; VRIES, A. H. de. The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 27, p. 7812-7824, 2007.

MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 14, p. 2569-2577, 1998.

MARTÍNEZ-VERACOECHEA, F.; MÜLLER, E. A. Temperature-quench Molecular Dynamics Simulations for Fluid Phase Equilibria. **Molecular Simulation**, v. 31, n. 1, p. 33-43, 2005.

MANG, T.; DRESEL, W. **Lubricants and Lubrication**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

MAPLE, J. R.; DINUR, U.; HAGLER, A. T. Derivation of force fields for molecular mechanics and dynamics from ab initio energy surfaces. **Progress of National Academy of Sciences of the United States of America**. v.85, n. 15, p. 5350-5354, 1988.

MATOS, P. R. R. Biolubrificantes. **Arquivos – Registro de Produtos**. ANP. 2022. Disponível em: <https://bityli.com/iFnGir>. Acesso em: 01 ago. 2022.

MATOS, P. R. R. **Utilização de Óleos Vegetais como Bases Lubrificantes**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília. 2011.

MEJIA, A; CARTES, M; SEGURA, H; MULLER, E. A. Use of equations of state and coarse grained simulations to complement experiments: describing the interfacial properties of carbon dioxide + decane and carbon dioxide + eicosane mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n.10, p. 2928-2941, 2014.

MEJIA, A.; HERDES, C.; MULLER, E. A. Force Fields for Coarse-Grained Molecular Simulations from a Corresponding States Correlation. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 53, n.10, p. 4131-4141, 2014.

METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H. Equation of state calculations by fast computing machines. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 6, p. 1087-1092, 1953.

MOHAMMED, S.; MANSOORI, G. A.; The Role of Supercritical/Dense CO<sub>2</sub> Gas in Altering Aqueous/Oil Interfacial Properties: A Molecular Dynamics Study. **Energy Fuels**, v. 32, n. 2, p. 2095-2103, 2018.

MOORE, J. D.; CUI, S. T.; COCHRAN, H. D.; CUMMINGS, P. T. Rheology of lubricant basestocks: A molecular dynamics study of C<sub>30</sub> isomers. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 19, p. 8833-8840, 2000.

MOREIRA, D. R.; FERREIRA, E. N.; NETO, J. F. C.; BEZERRA, L. L.; MONTEIRO, N. K. V.; VALLE, C. P.; ARRUDA, T. B. M. G.; NETO, P. L.; RODRIGUES, J. S.; RODRIGUES, F. E. A.; PETZHOLD, C. L.; MAIER, M. E.; RICARDO, N. M. P. S. Green lubricants production from Nile tilapia waste and prediction of physical properties through molecular dynamics simulations. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 99, n. 4, p. 341-352, 2022.

MÜLLER, E. A.; JACKSON, G. Force-Field Parameters from the SAFT- $\gamma$  Equation of State for Use in Coarse-Grained Molecular Simulations. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 5, n. 1, p. 405-427, 2014.

MÜLLER, E. A.; TOTTON, T. S.; HERDES, C. Coarse grained force field for the molecular simulation of natural gases and condensates. **Fluid Phase Equilibria**, v. 406, p. 91-100, 2015.

NAÇÕES UNIDAS. **ONU esclarece dúvidas a respeito do novo acordo climático adotado pelos Estados-membros na COP21**. 2015. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/onu-esclarece-duvidas-a-respeito-do-novo-acordo-climatico-adotado-pelos-estados-membros-na-cop21/>. Acesso em: 06 ago. 2022.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (2023). NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em: 11 mai. 2023.

OLIVEIRA, A. F. **Síntese e caracterização de biolubrificantes obtidos através de modificações químicas no óleo de soja refinado**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

OPEC. **World Oil Outlook 2022**. 2022. Disponível em: <https://woo.opec.org/index.php>. Acesso em: 05 jul. 2023.

PAPAIIOANNOU, V.; LAFITTE, T.; AVENDAÑO, C.; ADJIMAN, C. S.; JACKSON, G.; MÜLLER, E. A.; GALINDO, A. Group contribution methodology based on the statistical

associating fluid theory for heteronuclear molecules formed from Mie segments. **J. Chem. Phys.**, v. 140, n. 5, p. 054107-1 – 054107-29, 2014.

PEREIRA, A. S.; OLIVEIRA, A. R. C.; SILVINO, P. F. G.; BASTOS-NETO, M.; LUCENA, S. M. P. Neural network protocol to predict interfacial tension for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/Water-Brine ternary systems under reservoir temperature and pressure ranges. **Petroleum Science and Technology**, v. 40, n. 2, p. 181-200, 2022.

PLIMPTON, S. J.; THOMPSON, A. P.; AKTULGA, H. M.; BERGER, R.; BOLINTINEANU, D. S.; BROWN, W. M.; CROZIER, P. S.; VELD, P. J.; KOHLMAYER, A.; MOORE, S. G.; NGUYEMN, T. D.; SHAN, R.; STEVENS, M. J.; TRANCHIDA, J.; TROTT, C. LAMMPS – a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. **Computer Physics Communications**, v. 271, n. 108171, p. 1-34, 2022.

POTOFF, J. J.; SIEPMANN, J. I. Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen. **AIChE Journal**, v. 47, n. 7, p. 1676-1682, 2001.

QI, R.; LAFORCE, T. C.; BLUNT, M. J. Design of Carbon Dioxide Storage in Oil Fields. **Anais [...]**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2008.

QUINTERO, L. C. N. **Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros**. 2009. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

RADHAKRISHNAN, R.; BRADLEY, R. **Coarse-Grained Models for Protein-Cell Membrane Interactions**. *Polymers*, v. 5, n.3, p. 890-936, 2013.

RAGHUNANAN, L. C.; NARINE, S. S. Engineering Green Lubricants I: Optimizing thermal and flow properties of linear diesters derived from vegetable oils. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 4, n. 3, p. 686-692, 2016.

RAHMAN, S.; LOBANOVA, O.; JIMÉNEZ-SERRATOS, G.; BRAGA, C.; RAPTIS, V.; MÜLLER, E. A.; JACKSON, G.; AVENDAÑO, C.; GALINDO, A. SAFT- $\gamma$  Force Field for the Simulation of Molecular Fluids. 5. Hetero-Group Coarse-Grained Models of Linear Alkanes and the Importance of Intramolecular Interactions. **The Journal of Physical Chemistry B**, n. 122, p. 9161-9177, 2018.

RAO, M. A. **Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods: Principles and Applications**. 3 ed. New York, NY: Springer, 2014.

RAVAL, A.; PIANA, S.; EASTWOOD, M. P.; DROR, R. O.; SHAW, D. E. Refinement of protein structure homology models via long, all-atom molecular dynamics simulations. **Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics**, v. 80, n. 8, p. 2071-2079, 2012.

REN, Q. Y.; CHEN, G. J.; YAN, W.; GUO, T. M. Interfacial Tension of (CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>) + Water from 298 K to 373 K and Pressures up to 30 MPa. **J. Chem. Eng. Data**, v. 45, p. 610-612, 2000.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

SALIMON, J; SALIH, N; YOUSIF, E. Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 112, p. 519-530, 2010.

SANTIAGO, V. S. **Simulação Molecular de Propriedades Físicas de Lubrificantes e de Biolubrificantes**. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Petróleo) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

SCHNEIDER, T.; STOLL, E. Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions. **Physical Review B.**, v.17, n. 3, p. 1302-1322, 1978.

SILVA, I. R. K. **Efeitos da topologia em sistemas magnéticos**. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

SILVA, J. A. C. **Obtenção de um Lubrificante Biodegradável a partir de Ésteres de Biodiesel da Mamona via Catálise Enzimática e Estudos de Estabilidade Oxidativa e Térmica**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SMIT, B.; HILBERS, P. A. J.; ESSELINK, K.; RUPERT, L. A. M.; OS, N. M. van.; SCHLIJPER, A. G. Computer simulations of a water/oil interface in the presence of micelles. **Nature**, n. 348, n. 6302, p. 624-625, 1990.

SOUZA, M. C. O; CORAZZA, R. I. Do Protocolo Kyoto ao Acordo de Paris: uma análise das mudanças no regime climático global a partir do estudo da evolução de perfis de emissões de gases de efeito estufa. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 42, 2017.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. Boca Raton: CRC Press, 2014.

SPG. **RenovaBio**. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/renovabio-1>. Acesso em: 15 ago. 2022.

SUN, H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications – overview with details on alkane and benzene compounds. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 38, p. 7338-7364, 1998.

TA, D. T.; TIEU, A. K.; ZHU, H.T.; KOSASIH, B. Thin film lubrication of hexadecane confined by iron and iron oxide surfaces: a crucial role of surface structure. **Journal of Chemical Physics**, v. 143, n. 16, p. 164702-1-164702-15, 2015.

UNGERER, P.; NIETO-DRAGHI, C.; LACHET, V.; WENDER, A.; DI LELLA, A.; BOUTIN, A.; ROUSSEAU, B.; FUCHS, H. Molecular simulation applied to fluid properties in the oil and gas industry. **Molecular Simulation**, v. 33, n. 4-5, p. 287-304, 2007.

UNITED NATIONS. The Sustainable Development Goals Report 2022. 2022. Disponível em: <https://unstats.un.org/sdgs/report/2022/>. Acesso em: 08 jul. 2023.

UNIVERSITY OF OREGON. **The Discover Program – Documentation**, 1995. Consistent Valence Forcefield (CVFF). Disponível em: <http://www.uoxray.uoregon.edu/local/manuals/biosym/discovery/General/Forcefields/CVFF.html>. Acesso em: 18 ago. 2022.

USDA. **BioPreferred Program Fact Sheet**. 2021. Disponível em: [file:///C:/Users/felip/Downloads/508\\_RD\\_BioPreferred\\_FS.pdf](file:///C:/Users/felip/Downloads/508_RD_BioPreferred_FS.pdf). Acesso em: 06 ago. 2022.

VITU, S.; PRIVAT, R.; JAUBERT, J-N.; MUTELET, F. Predicting the phase equilibria of CO<sub>2</sub> + hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and kij calculated through a group contribution method). **J of Supercritical Fluids**, v. 45, p. 1-26, 2008.

WAUQUIER, J.P. **Petroleum Refining V.1: Crude Oil. Petroleum Products. Process Flowsheets**. 1st ed. Paris: Technip, 1995.

WIEGAND, G.; FRANCK, E. U. Interfacial Tension Between Water and Non-Polar Fluids up to 473 K and 2800 bar. **Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie**, v. 98, n. 6, p. 809–817, 1994.

YAMASAKI, A. An Overview of CO<sub>2</sub> Mitigation Options for Global Warming— Emphasizing CO<sub>2</sub> Sequestration Options. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 36, n. 4, p. 361-375. 2003.

YANG, Y.; RUSLAN, M. F. A. C.; NAIR, NAIR, A. K. N.; SUN, S. Effect of Ion Valency on the Properties of the Carbon Dioxide- Methane-Brine System. **The Journal of Physical Chemistry. B**, v. 123, n. 12, p. 2719-2727, 2019.

YANG, Y.; NAIR, A. K. N.; RUSLAN, M. F. A. C.; SUN, S. Bulk and Interfacial Properties of the Decane + Water System in the Presence of Methane, Carbon Dioxide, and Their Mixture. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 124, n. 43, p. 9556-9569, 2020.

YANG, Y.; RUSLAN, M. F. A. C.; NAIR, A. K. N.; QIAO, R.; SUN, S. Interfacial properties of the hexane + carbon dioxide + water system in the presence of hydrophilic silica. **J. Chem. Phys.**, v. 157, n. 23, p. 234704-1 – 234704-11, 2022.

YILBAS, B. S. Some aspects of statistical thermodynamics. *In*: YILBAS, B. S.; MANSOOR, S. B.; ALI, H. **Heat transport in micro- and nanoscale thin films**. Amsterdã: Elsevier, 2018.

ZHANG, H.; ELY, J. F. AUA model NEMD and EMD simulations of the shear viscosity of alkane and alcohol systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 217, n. 1, p. 111-118, 2004.

ZHANG, Y.; OTANI, A.; MAGINN, E. J. Reliable viscosity calculation from equilibrium molecular dynamics simulations: a time decomposition method. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 11, n. 8, p. 3537-3546, 2015.

ZHAO, L.; TAO, L.; LIN, S. Molecular Dynamics Characterizations of the Supercritical CO<sub>2</sub>-Mediated Hexane-Brine Interface. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 54, n. 9, p. 2489-2496, 2015.

ZHAO, J.; YAO, G.; RAMISSETTI, S. B.; HAMMOND, R. B.; WEN, D. Molecular Dynamics Simulation of the Salinity Effect on the n-Decane/Water/Vapor Interfacial Equilibrium. **Energy Fuels**, v. 32, n. 11, p. 11080-11092, 2018.

ZHENG, L.; BRESME, F.; TRUSLER, J. P. M.; MÜLLER, E. A. Employing SAFT Coarse-Grained Force Fields for the Molecular Simulation of Thermodynamic and Transport Properties of CO<sub>2</sub>-n-Alkane Mixtures. **J. Chem. Eng. Data**, v. 65, n. 3, p. 1159-1171, 2020.

ZHOU, Z.; LIU, B. **Molecular dynamics simulation: fundamentals and applications**. 1st ed. Amsterdã: Elsevier, 2022.