



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

**VANESSA SALOMÃO DE SANTIAGO**

**SIMULAÇÃO MOLECULAR DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE LUBRIFICANTES**  
**E DE BIOLUBRIFICANTES**

**FORTALEZA**

**2017**

VANESSA SALOMÃO DE SANTIAGO

SIMULAÇÃO MOLECULAR DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE LUBRIFICANTES E DE  
BIOLUBRIFICANTES

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Petróleo do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna

FORTALEZA

2017

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

---

- S226s Santiago, Vanessa Salomão de.  
Simulação molecular de propriedades físicas de lubrificantes e de biolubrificantes / Vanessa Salomão de Santiago. – 2017.  
50 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.
1. Biolubrificantes. 2. Dinâmica Molecular. 3. Simulação . 4. Reologia. 5. Densidade. I. Título.  
CDD 665.5092
-

VANESSA SALOMÃO DE SANTIAGO

SIMULAÇÃO MOLECULAR DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE LUBRIFICANTES E DE  
BIOLUBRIFICANTES

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Petróleo do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Aprovada em \_\_/\_\_/\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

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

---

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

A Deus.

Aos meus pais, Santiago e Dulce.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me iluminar.

Aos meus pais, Francisco Rocha de Santiago e Dulce Maria Soares Salomão, por todo o apoio, dedicação e amor durante toda a minha vida.

Aos meus familiares, que sempre apoiaram e torceram por esse momento.

Aos professores, pelos conhecimentos e experiências transmitidas ao longo desses cinco anos e meio de graduação.

A todos os meus colegas de graduação, em especial aos meus grandes amigos: Stephanie Souza, Lucas Timbó, Milena Ricarte, e Rafael Gomes, pelo companheirismo e amizade verdadeira.

À Universidade Federal do Ceará, que me permitiu adquirir amplos conhecimentos através da sua infraestrutura como um todo.

Ao pesquisador Alexandre de Oliveira, pela atenção, paciência e conhecimentos a mim concedidos, sem o qual esse momento não seria possível.

Ao meu orientador, Murilo Luna, pela confiança, oportunidade e orientação durante a elaboração desse trabalho.

Ao professor Sebastião Mardônio, pela atenção, gentileza e orientação.

A todos, que de direta ou indiretamente contribuíram para que eu chegasse nesse momento tão especial.

## RESUMO

A demanda por produtos biodegradáveis aumentou devido à grande preocupação com os impactos ambientais causados pelo uso de derivados do petróleo. Biolubrificantes podem reduzir o uso de lubrificantes à base de óleo mineral, e assim como o impacto negativo de possíveis vazamentos de óleo no meio ambiente. Neste trabalho, realizou-se simulações moleculares no estado de não-equilíbrio de lubrificantes e de biolubrificantes. Utilizou-se a dinâmica molecular aplicada aos ensembles NPT e NVT (canônico). As propriedades avaliadas foram densidade e viscosidade cinemática. Quando submetidos a baixas taxas de cisalhamento, o comportamento Newtoniano dos fluidos é visível nos gráficos de viscosidade cinemática versus taxa de cisalhamento. Obteve-se resultados de simulação molecular próximos aos dados experimentais para todas as moléculas estudadas. Com isso, indica-se que é possível prever propriedades físicas de potenciais biolubrificantes e guiar a criação de novas moléculas.

**Palavras-chave:** Biolubrificantes; Dinâmica Molecular; Simulação; Reologia; Densidade.

## ABSTRACT

The demand for biodegradable products has increased due to strong environmental concerns. Bio-based lubricants can reduce the use of mineral oils and the negative impact of lubricants leakage. The biolubricants performance depends on their rheological properties. In this study, we have performed nonequilibrium molecular dynamics (NEMD) simulations of lubricants and biolubricants at temperatures of 313 and 373 K. The evaluated properties were density and kinematic viscosity. At low strain rates, the Newtonian behavior is visible on the graphs of kinematic viscosity versus strain rate. The Newtonian viscosity and the density are in good agreement with experimental data for all molecules studied. The results have shown that it is possible to predict the properties of potential biolubricants and to guide the design of new molecules.

**Keywords:** Biolubricant; Molecular Dynamics; Simulation; Rheology; Density;

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estruturas moleculares de hidrocarbonetos que compõem os lubrificantes.....	15
Figura 2 – Estrutura Molecular de um Triglicerídeo, mostrando posições vulneráveis à degradação química. ....	18
Figura 3 – Definição de Viscosidade (Modelo de Placas Paralelas) .....	20
Figura 4 – Taxa de cisalhamento e espessura do líquido cisalhado .....	21
Figura 5 – Gráfico da viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento em escala logarítmica. ....	22
Figura 6 – Comparação de dados de simulação computacional com teoria e experimentos....	24
Figura 7 – Distância entre dois átomos i e j. ....	27
Figura 8 – Condições Periódicas de Contorno .....	30
Figura 9 – Rotina da Simulação NEMD para obtenção de propriedades físicas de óleos lubrificantes e biolubrificantes .....	33
Figura 10 – Modelo Átomo-Átomo das moléculas de biolubrificantes e lubrificantes (a) BL1; (b) BL2; (c) BL3; (d) Esqualano; (e) 9-octilheptadecano. ....	34
Figura 11 – Caixa de Simulação de formato cúbico.....	36
Figura 12 – Densidade vs. Tempo para os Biolubrificantes (a) BL1; (b) BL2 e (c) BL3. ....	38
Figura 13 – Viscosidade Cinemática vs. Taxa de Cisalhamento para o 9-octilheptadecano (a) 313 K; (b) 373 K.....	41
Figura 14 – Viscosidade Cinemática vs. Taxa de Cisalhamento para o BL1 (a) 313 K; (b) 373 K. ....	42
Figura 15 – Viscosidade Cinemática vs. Taxa de Cisalhamento para o BL2 (a) 313 K; (b) 373 K. ....	43
Figura 16 – Viscosidade Cinemática vs. Taxa de Cisalhamento para o BL3 (a) 313 K; (b) 373 K. ....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características mais importantes de óleos lubrificantes. ....	14
Tabela 2 – Óleos lubrificantes de base mineral .....	16
Tabela 3 – Características de óleos de base sintética e vegetal .....	17
Tabela 4 – Biolubrificantes e Lubrificantes Simulados.....	34
Tabela 5 – Resumo dos Detalhes de Simulação .....	37
Tabela 6 – Resultados da Simulação Molecular da densidade de lubrificantes e de biolubrificantes .....	40
Tabela 7 – Resultados da Viscosidade Cinemática de Lubrificantes e Biolubrificantes.....	46
Tabela 8 – Comparação dos resultados de viscosidade cinemática com os obtidos pela literatura.....	46

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Lubrificantes .....</b>	<b>13</b>
<i>2.1.1 Lubrificantes à base de óleo mineral .....</i>	<i>14</i>
<i>2.1.2 Lubrificantes à base de óleo sintético .....</i>	<i>16</i>
<b>2.2 Biolubrificantes.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3 Viscosidade: a propriedade física mais importante de um óleo lubrificante .....</b>	<b>19</b>
<b>2.4 Simulação Molecular .....</b>	<b>23</b>
<i>2.4.1 Dinâmica Molecular.....</i>	<i>24</i>
<i>2.4.2 Modelos Atômicos.....</i>	<i>26</i>
<i>2.4.3 Campos de Força.....</i>	<i>26</i>
<i>2.4.3.1 Interações Intramoleculares.....</i>	<i>26</i>
<i>2.4.3.1 Interações Intermoleculares.....</i>	<i>27</i>
<i>2.4.4 Ensemble Estatístico.....</i>	<i>28</i>
<i>2.4.5 Controle da Temperatura e da Pressão .....</i>	<i>29</i>
<i>2.4.6 Condições de Contorno .....</i>	<i>29</i>
<i>2.4.7 Dinâmica Molecular em Estado de Não-Equilíbrio (NEMD).....</i>	<i>30</i>
<b>3 MODELOS E MÉTODOS.....</b>	<b>32</b>
<b>3.1 Software Materials Studio Forcite (Accelrys Inc.) .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2 Métodos de Simulação.....</b>	<b>32</b>
<b>3.3 Modelos de Simulação .....</b>	<b>33</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>38</b>
<b>4.1 Densidade .....</b>	<b>38</b>
<b>4.2 Viscosidade.....</b>	<b>40</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>47</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Lubrificantes são utilizados para reduzir o contato e o desgaste entre duas partes móveis, assim como inibir a corrosão de equipamentos. Com o aumento das exigências em relação aos impactos ambientais causados pela indústria de óleo mineral, os investimentos em biolubrificantes foram fortalecidos durante os anos. Os biolubrificantes são sintetizados a partir de óleos vegetais, como o de soja, e podem ser aplicados na presença de aditivos. Além de serem biodegradáveis, estes não são tóxicos para os seres humanos e produzem menores emissões de gases estufa. Óleos vegetais possuem propriedades únicas como: alta lubricidade, altos índices de viscosidade, baixa volatilidade e altos pontos de fulgor. Entretanto, se comparados aos óleos minerais, a aplicabilidade de biolubrificantes é limitada por sua baixa estabilidade termo-oxidativa (SALIMON *et al*, 2010).

As propriedades reológicas afetam diretamente a performance de lubrificantes, pois sua eficiência em reduzir o atrito e o desgaste de peças é bastante influenciada pela viscosidade. Um lubrificante ideal teria sua viscosidade variando o mínimo possível a diferentes temperaturas, o que caracteriza um óleo de alto índice de viscosidade (VI). Contudo, a viscosidade de lubrificantes reais é afetada pela temperatura e pela presença de contaminantes durante a sua utilização em equipamentos. A viscosidade cinemática é mais apropriada para avaliar se o óleo será um bom lubrificante do que a viscosidade absoluta, pois o óleo flui ao redor de peças de máquinas (ABDULLAH; DYE; POLEY, 2012).

A simulação molecular é uma ferramenta poderosa para o estudo de propriedades físico-químicas de lubrificantes. Com o passar dos anos, modelos e algoritmos foram criados, e supercomputadores desenvolvidos, para tornar os estudos de simulação mais precisos e confiáveis. Contudo, é importante comparar os dados obtidos através de simulação computacional com os dados experimentais para verificar se o método de simulação utilizado realmente pode ser aplicado com confiabilidade. Caso haja validação do método, essa ferramenta pode prever propriedades importantes de moléculas, como biolubrificantes, antes de sua síntese.

Simulações de Dinâmica Molecular em Estado de Não-Equilíbrio (NEMD) são baseadas em equações de movimento que são resolvidas numericamente durante cada período de tempo, e utilizam os princípios da mecânica estatística para determinar propriedades

termodinâmicas e de transporte de fluidos. Simulações computacionais já foram utilizadas anteriormente para calcular a viscosidade cinemática de óleos de base de lubrificantes, como o esqualano (2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano) e o 9-octilheptadecano, em função da taxa de cisalhamento aplicada a 311 e 372 K. (MCCABE, CUI, CUMMINGS, 2001; MOORE *et al*, 2000; MOORE *et al*, 1997).

Em estudos anteriores, biolubrificantes foram sintetizados e chamados de BLx por Luna *et al*, no qual x está relacionado ao álcool utilizado durante o processo de esterificação (1 para 2-etil-1-hexanol; 2 para 1-octanol; e 3 para álcool etílico). Estimou-se que estes biolubrificantes possuem alto índice de viscosidade, no qual os valores das viscosidades cinemáticas a 40° e 100°C foram obtidos experimentalmente. (LUNA *et al*, 2015).

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo analisar as propriedades físicas de lubrificantes para verificar a validação do modelo de simulação molecular proposto. Em sequência, determinar as mesmas propriedades estudadas em biolubrificantes utilizando o mesmo método computacional.

Para atingir os objetivos do presente trabalho, foram propostas as seguintes etapas:

- a) Simulações NEMD de dois lubrificantes já estudados na literatura: 2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano e o 9-octilheptadecano. Obtenção das densidades destes, e da viscosidade cinemática do 9-octilheptadecano a 40 e a 100°C. Comparação dos dados simulados com os dados experimentais.
  
- b) Simulações NEMD de três biolubrificantes sintetizados por Luna *et al* (2015): BL1, BL2 e BL3. Obtenção das densidades a 20°C e das viscosidades cinemáticas em função da taxa de cisalhamento a 40 e a 100°C. Comparação dos dados simulados com os dados experimentais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Lubrificantes

Lubrificante é definido como um fluido introduzido entre duas superfícies móveis para reduzir o atrito e o desgaste de peças de equipamentos. Este também pode ser utilizado para outras funções como remoção de calor e prevenção de corrosão (CLOWER, 1939). Sem a presença desses óleos, as máquinas sofreriam desgastes prematuros levando a maiores custos e gastos de energia para repará-los. Procurando atender às especificações exigidas pela indústria, modificações são feitas na composição desses óleos através da adição de elementos chamados aditivos. Estes são produtos químicos que conferem melhores propriedades ao óleo, como viscosidade, ponto de fulgor, resistência à corrosão e à oxidação.

O desempenho dos lubrificantes é avaliado pela sua habilidade de reduzir atrito, resistir à oxidação, minimizar a formação de depósitos, e impedir a corrosão e o desgaste (SILVA, 2012). As principais razões do mau funcionamento desses óleos são o aumento de viscosidade, degradação do óleo e contaminação com subprodutos da combustão, quando utilizados para lubrificar motores automotivos.

A viscosidade é uma das propriedades mais importantes para avaliar a eficiência da aplicação de lubrificantes. Caso a viscosidade do óleo esteja fora da sua faixa de utilização, pode ocorrer lubrificação insuficiente. Fluidos de maior viscosidade garantem a presença de uma película de fluido sobre a superfície lubrificada, evitando assim o contato entre as partes móveis do equipamento.

Além disso, dependendo de sua aplicação, o óleo deve permanecer na fase líquida durante sua aplicação em diferentes temperaturas. O Ponto de Fluidez, que é a menor temperatura na qual o óleo flui por ação da gravidade, deve ser o menor possível para assegurar o fluxo de óleo a baixas temperaturas. O Ponto de Fulgor, que é a menor temperatura na qual se forma uma mistura inflamável com o ar, deve ser o maior possível para permitir a segurança da operação e mínima quantidade de voláteis. Logo, a temperatura de operação do óleo lubrificante deve ser menor do que seu Ponto de Fulgor e maior do que seu Ponto de Fluidez (SALIMON *et al*, 2010). A Tabela 1 mostra as principais características utilizadas para avaliar a performance de um lubrificante.

Tabela 1 – Características mais importantes de óleos lubrificantes.

<b>Característica</b>	<b>Importância</b>
Cor	Reflete a pureza do produto, em relação aos produtos de oxidação e contaminantes pesados, como asfaltenos.
Faixa de Viscosidade	Graus requeridos pelo mercado para formulação dos óleos acabados.
Índice de Viscosidade	Indica a variação da viscosidade com a temperatura e está relacionado com a aromaticidade do produto.
Ponto de Fluidez	Necessidade de escoamento dos óleos a baixas temperaturas.
Ponto de Fulgor	Segurança no armazenamento e limites de volatilidade dos óleos formulados.
Índice de Acidez	Indica degradação oxidativa do óleo.
Corrosividade ao Cobre	Indica presença de mercaptans.
Estabilidade à Oxidação	Define a vida útil do óleo em serviço.
Cinzas	Contaminação com material inorgânico.

Fonte: Adaptado de Sequeira Jr (1994).

### ***2.1.1 Lubrificantes à base de óleo mineral***

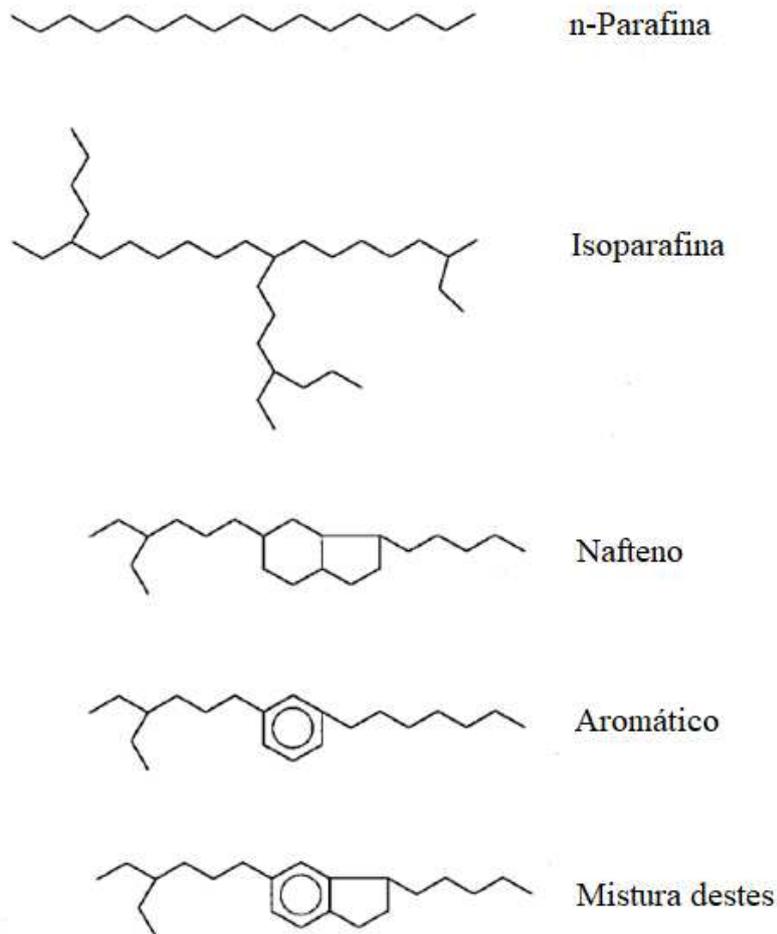
Os óleos lubrificantes podem ser classificados quanto à origem do seu óleo básico, os principais são: mineral e sintético. Óleos de origem mineral são os mais utilizados atualmente e ocupam 90% do mercado devido à sua disponibilidade, custo e compatibilidade com vários equipamentos industriais (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013).

Lubrificantes derivados do petróleo são fluidos que contém 80 a 98% em volume de hidrocarbonetos e 2 a 20% de aditivos. Estes são uma mistura de hidrocarbonetos, que possuem 18 a 40 átomos de carbono, incluindo parafinas, naftenos e aromáticos, como mostra a Figura 1; e uma pequena porcentagem de moléculas com heteroátomos de enxofre, nitrogênio ou oxigênio (HSU; GATES, 2001).

Para conversão do petróleo cru em óleos lubrificantes utilizam-se processos de destilação e de refino. O processo mais comum é a extração por solventes, no qual compostos indesejáveis, como os poliaromáticos e os que contém heteroátomos, são removidos aumentando o índice de viscosidade e a estabilidade dos produtos, seguido de etapas de

desparafinação (SILVA, 2012). Pode-se utilizar processos mais severos de hidrocraqueamento, chamados de não-convencionais. Logo, a composição desse derivado do petróleo depende do processo de refino utilizado, da sua severidade e do óleo de origem.

Figura 1 – Estruturas moleculares de hidrocarbonetos que compõem os lubrificantes



Fonte: Hsu, e Gates (2001).

Quanto à composição de hidrocarbonetos, os lubrificantes a base de óleo mineral podem ser classificados como: parafínicos, naftênicos ou aromáticos. Os óleos parafínicos são os mais utilizados devido a suas boas propriedades, como mostra a Tabela 2, e são aplicados principalmente em motores, engrenagens e como fluidos de transmissão. Já os óleos naftênicos possuem teor de parafinas menor que 60% e um grande teor de cicloalcanos. Geralmente, são aplicados quando se requer fluidos de baixo ponto de fluidez em operações que ocorrem a baixas temperaturas, ou como fluidos de corte, e graxas lubrificantes (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013). Os óleos com predominância de hidrocarbonetos

aromáticos são mais raros e são utilizados como solventes na indústria, e não como lubrificantes.

Tabela 2 – Óleos lubrificantes de base mineral

Parafínicos	Naftênicos	Aromáticos
Excelente estabilidade à oxidação	Moderada estabilidade à oxidação	Baixa estabilidade à oxidação
Alto ponto de fluidez	Bom ponto de fluidez	Variado ponto de fluidez
Alto VI	Baixo VI	Menor VI
Baixa Volatilidade	Alta Volatilidade	Variada Volatilidade
Baixa densidade	Alta densidade	Maior densidade

Fonte: Adaptado de Bart, Gucciardi, e Cavallaro (2013).

### 2.1.2 Lubrificantes à base de óleo sintético

Quando a performance do óleo de base mineral não atende aos requisitos necessários, sintetiza-se lubrificantes de melhores propriedades (SALIMON *et al*, 2010). A produção de óleos de base sintética se dá através de reações químicas, e estes possuem composição bem definida conferindo melhor estabilidade à oxidação, melhor VI, e menor ponto de fluidez. A principal desvantagem destes fluidos em relação aos de base mineral é o seu maior custo (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013).

Os cinco tipos mais comuns de óleos sintéticos são: os hidrocarbonetos sintéticos, os poliolésteres, os diésteres, os óleos de silicone, e os poliésteres perfluorados. Os óleos de base sintética mais utilizados são as polialfaolefinas (PAO) e os ésteres sintéticos. As polialfaolefinas tem bastante similaridade e compatibilidade com óleos de base mineral, além de possuir boa estabilidade térmica e boa relação entre temperatura-viscosidade (HSU; GATES, 2001). Os ésteres sintéticos possuem excelentes características de viscosidade e de volatilidade e são os óleos de base sintética mais utilizados, principalmente em turbinas da aviação civil. Quando se deseja um produto com elevado nível de biodegradabilidade, utilizam-se bases sintéticas de origem vegetal (SILVA, 2012).

Produtos sintéticos tem melhor performance em relação aos de origem mineral e vegetal, como mostra a Tabela 3. A presença do grupo éster confere baixo ponto de fluidez e

baixa volatilidade. Geralmente, são aplicados em operações a altas temperaturas (SALIMON *et al.*, 2010). Contudo, o uso destes óleos é restrito devido seu alto custo e sua incompatibilidade com outros lubrificantes e aditivos padrão.

Tabela 3 – Características de óleos de base sintética e vegetal

Sintéticos	Vegetais
Melhor resistência à oxidação	Boa lubrificação
Melhor VI	Alto VI
Menor Ponto de Fluidez	Baixa Volatilidade

Fonte: Adaptado de Bart, Gucciardi, e Cavallaro (2013).

## 2.2 Biolubrificantes

O termo biolubrificante se aplica aos óleos lubrificantes que são ao mesmo tempo biodegradáveis e não-tóxicos aos seres humanos e ambientes aquáticos (SALIMON *et al.*, 2010). Este pode ser a base de óleo vegetal, como óleo de soja, óleo de girassol, ésteres de cera, e carboidratos poliméricos vegetais (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013).

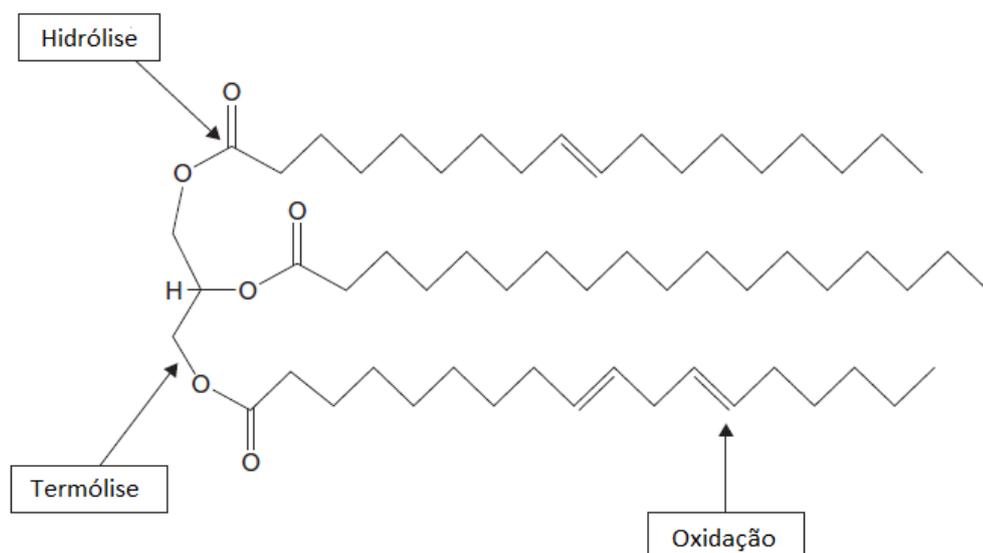
Há inúmeras vantagens em se utilizar lubrificantes à base de óleo vegetal como maior lubricidade, alto índice de viscosidade, boa propriedade anticorrosiva, baixa volatilidade, e alta resistência ao cisalhamento. No entanto, biolubrificantes apresentam baixa estabilidade oxidativa e térmica quando utilizados de forma direta. Modificações na estrutura molecular através de reações químicas, e uso de aditivos melhoram a performance e a estabilidade desses óleos (SALIMON *et al.*, 2010).

O prefixo ‘bio’ está associado ao caráter renovável e biodegradável dos óleos de origem vegetal. Os biolubrificantes causam menor impacto ao meio ambiente em relação aos óleos de origem mineral. Nas aplicações em que se necessita um fluido de caráter biodegradável, ou seja, tem maior tendência em ser metabolizado por microorganismos, recomenda-se utilizar esses óleos. Geralmente, isso acontece quando há riscos de derrames acidentais, como em óleos hidráulicos, em áreas de lubrificação com perda total, e em ambientes ao ar livre (PEREZ, 2009).

A demanda por lubrificantes biodegradáveis é devida a uma conscientização crescente do impacto das tecnologias sobre o meio ambiente. Essa conscientização está ocorrendo tanto como um resultado de uma combinação de regulações locais e nacionais, quanto como um resultado da influência dos consumidores (SILVA, 2012). Além disso, a preocupação com o caráter finito das reservas de petróleo e suas incertezas de produção devido à interferências políticas levaram ao desenvolvimento de novos tipos de lubrificantes de origem não-mineral.

A maioria dos óleos vegetais são constituídos de triglicerídeos, como mostra a Figura 2, que são moléculas de glicerol com três longas cadeias de ácidos graxos interligadas. Os ácidos graxos possuem cadeias de 14 a 22 moléculas de carbono terminando com um ácido carboxílico, e podem ser saturados ou insaturados (FOX; STACHOWIAK, 2007). A composição de ácidos graxos presentes nas moléculas de triglicerídeos depende do tipo de planta de onde o óleo for extraído. Os ácidos mais comuns encontrados nos óleos vegetais são: ácido oléico, linoléico, ricinoléico; e estes compõem mais de 90% do peso total de uma molécula de triglicerídeo de óleo (REIZNAUTT, 2008). O óleo de mamona, por exemplo, é constituído principalmente por ácido ricinoléico, e pode ser utilizado para síntese de biolubrificantes através de reações de esterificação, seguidas de reações de acetilação (LUNA *et al*, 2015).

Figura 2 – Estrutura Molecular de um Triglicerídeo, mostrando posições vulneráveis à degradação química.



Fonte: Adaptado de Bart, Gucciardi, e Cavallaro (2013).

A presença de múltiplas ligações de ésteres (COOR) faz com que as moléculas de biolubrificantes tenham uma parte polar. Essa característica confere algumas diferenças em seu comportamento como óleo lubrificante. Os ésteres apresentarão menor pressão de vapor, o que se traduz num ponto de fulgor mais elevado e menor volatilidade. Assim como, a polaridade fará com que as moléculas do éster sejam atraídas por superfícies metálicas, conferindo uma película de proteção mais forte e maior lubrificação do material. A natureza polar do éster torna-os bons solventes e dispersantes de produtos de degradação de óleos, caracterizando um funcionamento mais limpo. Além disso, a ligação entre os ésteres proporciona um local vulnerável para ocorrer a biodegradação da molécula (PEREZ, 2009).

A estrutura de triglicerídeos também é a causa de desvantagens relacionadas aos biolubrificantes. Ligações duplas ou insaturações presentes nas moléculas de ácido graxo são sítios ativos para muitas reações químicas, incluindo a oxidação, o que diminui a estabilidade oxidativa desses óleos. Assim como, o triglicerídeo tem maior susceptibilidade a sofrer hidrólise e termólise, como mostra a Figura 2 (FOX; STACHOWIAK, 2007). Além disso, a linearidade da estrutura do ácido graxo também afeta o desempenho e a propriedades da estrutura molecular. No caso de um óleo vegetal com predominância de ácidos graxos com ligações saturadas, o desempenho a baixas temperaturas será pior em relação aos ácidos graxos mono ou poliinsaturados (SILVA, 2012).

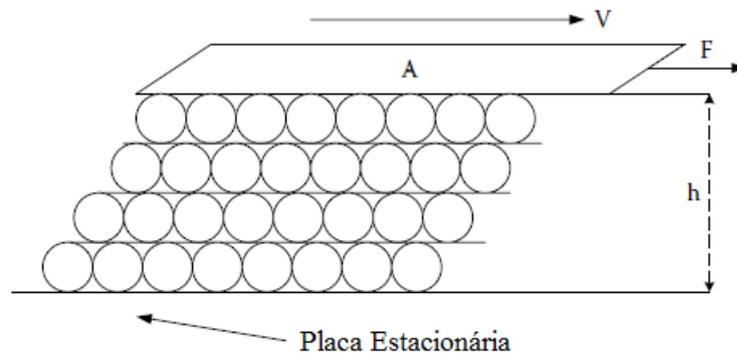
### **2.3 Viscosidade: a propriedade física mais importante de um óleo lubrificante**

A reologia é o estudo da deformação de um corpo sob a influência de uma tensão. Esse corpo pode ser sólido, líquido ou gasoso. Fluidos ideais se deformam na presença de uma tensão pelo cisalhamento das camadas de líquido. A resistência de um fluido contrária à tensão de cisalhamento, ou seja, ao escoamento, é chamada de viscosidade (PEDRO, 2017). Essa propriedade é inversamente proporcional à temperatura, assim como é afetada pela pressão e, em alguns casos, pela taxa de cisalhamento.

As relações matemáticas envolvidas podem ser desenvolvidas a partir da Figura 3, que representa duas placas paralelas idênticas de área (A), uma estacionária e outra em movimento submetida a uma força (F) e velocidade (V), separadas por um filme de fluido de espessura (h). A viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) é definida como a força por unidade de área

requerida para mover a placa a uma velocidade quando as placas paralelas estão separadas por uma unidade de distância (LYNCH, 2008).

Figura 3 – Definição de Viscosidade (Modelo de Placas Paralelas)



Fonte: Adaptado de Lynch, 2008.

A viscosidade dinâmica de um líquido é definida como mostra a equação 1. Para óleos básicos lubrificantes utiliza-se a viscosidade cinemática, que está relacionada ao tempo que um fluido leva pra escoar sob a influência da gravidade. A viscosidade cinemática ( $\nu$ ) é definida pela razão entre a viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) e a densidade do fluido ( $\rho$ ), como mostra a equação 2 (LYNCH, 2008). Geralmente, a viscosidade dinâmica é medida em  $\text{cP} = \text{mPa}\cdot\text{s}$  e a viscosidade cinemática em  $\text{mm}^2/\text{s} = \text{cSt}$ .

$$\mu = \frac{F/A}{V/h} \quad (1)$$

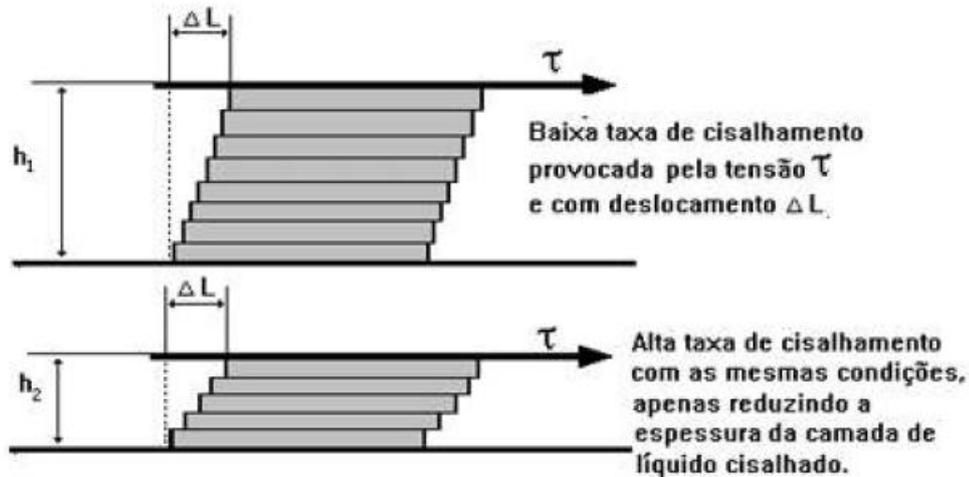
$$\nu = \mu/\rho \quad (2)$$

A densidade relaciona a massa e o volume de um óleo a uma determinada temperatura, e é comum ser medida em  $\text{Kg}/\text{m}^3$  ou  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Esta aumenta com a viscosidade, presença de aromáticos e naftênicos, e diminui com a presença de isoparafinas e altos valores de VI. É essencial para classificar o tipo de óleo lubrificante como naftênico ou parafínico (LYNCH, 2008).

Para haver fluxo deve-se introduzir uma tensão de cisalhamento no fluido. A velocidade do fluxo varia, tendo valor máximo na camada em contato com a placa móvel e valor mínimo quando em contato com a placa estacionária. A variação da velocidade de fluxo

com a variação da espessura da camada é definida como taxa de cisalhamento. Na figura 4, é possível observar que apesar de aplicada uma mesma tensão de cisalhamento e o fluido sofrer a mesma deformação ( $\Delta L$ ), pode-se ter diferentes taxas de cisalhamento (PEDRO, 2017). Quanto menos camadas de fluido e menor a espessura destas ( $h_2 < h_1$ ), maior será a taxa de cisalhamento.

Figura 4 – Taxa de cisalhamento e espessura do líquido cisalhado



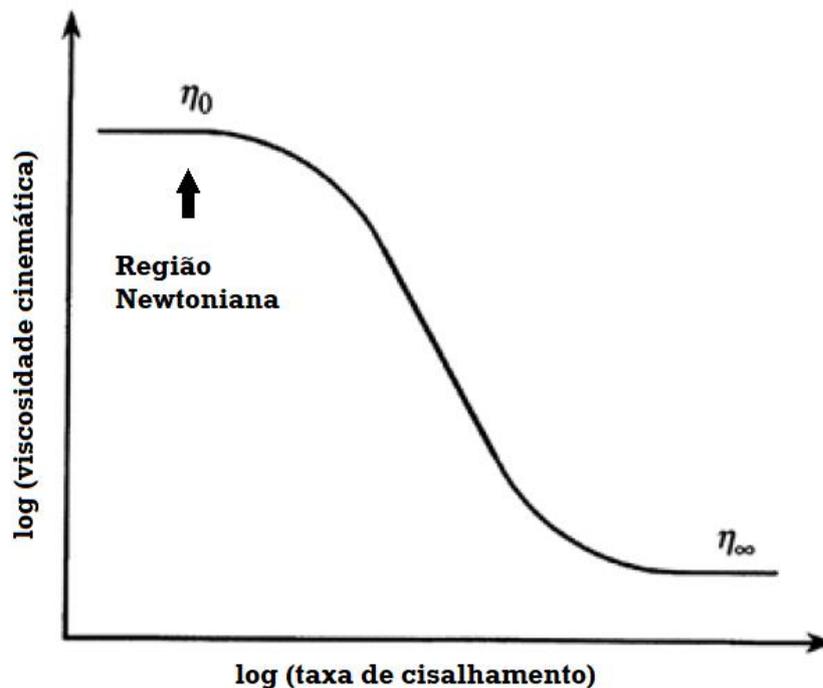
Fonte: Adaptado de Pedro, 2017.

Cada fluido tem uma resistência diferente à tensão de cisalhamento, ou seja, viscosidade. Logo, para uma mesma taxa de cisalhamento ser obtida podem ser necessárias diferentes tensões dependendo do tipo de fluido em questão. A viscosidade é a relação da tensão ( $F/A$ ) pela taxa de cisalhamento ( $V/h$ ). Um líquido é dito Newtoniano quando sua viscosidade é independente da taxa de cisalhamento imposta. As medidas de viscosidade dos óleos de base para lubrificantes são feitas assumindo os fluidos como Newtonianos, no qual a tensão e a taxa de cisalhamento são relacionadas linearmente (LYNCH, 2008).

A exposição de fluidos a altas taxas de cisalhamento pode acarretar em uma diminuição de sua viscosidade. Geralmente, há três estágios de resposta de fluidos de longas cadeias de carbonos, como lubrificantes e polímeros, ao cisalhamento. Primeiro, a baixas taxas de cisalhamento estes se comportam como fluido Newtoniano e exibem um valor constante de viscosidade ( $\eta_0$ ). Na região intermediária, a viscosidade dos fluidos diminui com o aumento da taxa de cisalhamento seguindo uma lei de potência. Na última região, considera-se taxas de cisalhamento muito altas e se atinge um limite de viscosidade constante

( $\eta_{\infty}$ ). Quando a taxa de cisalhamento é baixa, o que ocorre geralmente nas operações em que se utilizam lubrificantes, há um menor rearranjo das cadeias de moléculas e a viscosidade é considerada constante e igual à medida experimentalmente. Porém quando submetidas à um maior taxa de cisalhamento, as cadeias serão rearranjadas gradualmente diminuindo a viscosidade do fluido (RAO, 2014).

Figura 5 – Gráfico da viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento em escala logarítmica.



Fonte: Adaptado de Rao, 2014.

A viscosidade dos óleos lubrificantes está relacionada à formação da película que irá proteger as peças metálicas do desgaste e da corrosão, e à capacidade de escoamento destes. Logo, essa propriedade física é a mais importante para avaliar a lubrificidade de um óleo e reduzir o desgaste de componentes sujeitos à fricção (SILVA, 2012). Assim como também é essencial para definir a sua aplicação na indústria; por exemplo, lubrificantes pouco viscosos podem ser usados como óleos de transmissão automotivos, enquanto os mais viscosos podem ser aplicados como óleos lubrificantes de motor a diesel (LYNCH, 2008).

Lubrificantes muito viscosos podem levar a um excessiva espessura da película de proteção entre duas superfícies de peças, o que significa maior gasto de energia para o

cisalhamento do filme lubrificante, geração de calor excessivo e decomposição acelerada dos óleos lubrificantes. Porém, sistemas com viscosidades muito baixas operam no limite do regime de lubrificação e o desgaste de equipamentos ocorre mais rápido (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013).

Mais de 70% do volume total de lubrificantes é utilizado em motores automotivos, e o restante é aplicado em operações industriais. A viscosidade a baixas temperaturas é essencial para uma boa partida a frio em motores automotivos. Então, o óleo não pode ter uma viscosidade alta o suficiente para causar desgaste no motor durante esse processo a frio (SILVA, 2012).

O Índice de Viscosidade (VI) é um número adimensional arbitrário baseado nas viscosidades cinemáticas de um fluido a 40 e a 100 °C. Um elevado VI indica que a viscosidade de um produto tem menor variação com a mudança de temperatura. Normalmente, determina-se o VI de um lubrificante com o método ASTM D2270 (SILVA, 2012). Recomenda-se  $VI > 100$  para uso de óleos como lubrificantes.

Um óleo lubrificante ideal teria sua viscosidade variando o mínimo possível com a temperatura. Por exemplo, óleos minerais de base parafínica possuem maior VI do que os de base naftênica. Moléculas com longas cadeias carbônicas, baixo teor de aromáticos, sem ramificações ou carbonos terciários possuem alto valor de VI. Biolubrificantes tem VI maior do que os óleos de base mineral sem a necessidade da presença de aditivos (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013).

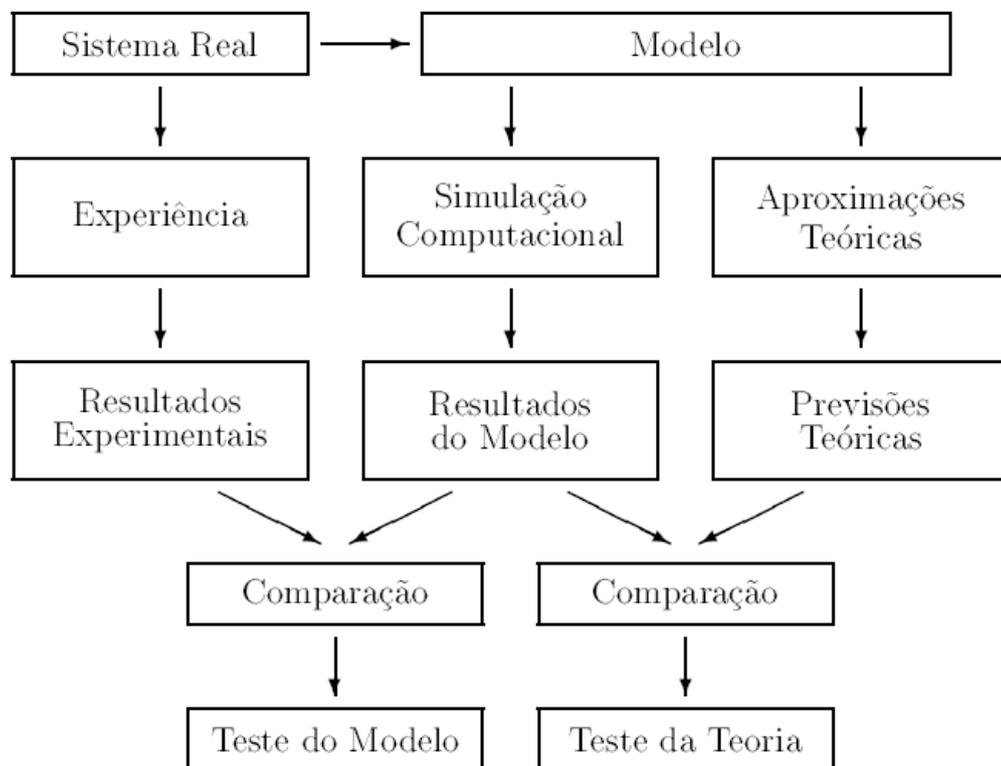
## **2.4 Simulação Molecular**

A simulação computacional permite o estudo de diversas propriedades de sistemas complexos e densos, como os de estado líquido, a partir de modelos que descrevem a interação molecular ou atômica destes. A comparação entre previsões teóricas ou resultados experimentais com os resultados obtidos pelo modelo computacional é importante para criar elos entre a teoria e o método experimental, como mostra a Figura 6. Há limitações computacionais que tornam os modelos de simulação suscetíveis a erros estatísticos. A memória do sistema computacional limita o número de moléculas envolvidas na simulação, o tempo de observação, e o número de ciclos da simulação (COUTINHO, 2000). Logo, deve-se

utilizar esses parâmetros de forma otimizada a fim de obter resultados confiáveis durante a simulação molecular.

A mecânica estatística é utilizada para obter propriedades a nível macroscópico utilizando um sistema a nível microscópico, como os de simulação molecular. Para se gerar diferentes configurações de moléculas, há dois métodos que podem ser utilizados: a Dinâmica Molecular (MD) e o Monte Carlo (MC).

Figura 6 – Comparação de dados de simulação computacional com teoria e experimentos



Fonte: Coutinho, 2000.

### 2.4.1 Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular (MD) é utilizada quando a variável tempo é um parâmetro importante durante a simulação, ou seja, quando se deseja avaliar a dependência temporal de uma propriedade. A aplicação desse método consiste em preparar o sistema de moléculas, selecionar o modelo atômico de N partículas a ser utilizado, e resolver as equações de movimento de Newton para esse sistema até que as suas propriedades não variem mais

com o tempo (FRENKEL; SMIT, 2002). Por isso é essencial utilizar a quantidade de tempo necessária para que as moléculas estejam em um sistema equilibrado.

Esse método consiste na resolução da equação clássica de movimento de Newton, como mostra a Equação 3. Onde  $r_i$  e  $m_i$  representam o vetor posição e a massa de cada partícula  $i$ ,  $t$  representa o tempo e  $F_{ij}$  é a força da partícula  $i$  agindo sobre a partícula  $j$ . Através do gradiente da energia potencial interatômica  $U(r_{ij})$  pode-se obter a força  $F_{ij}$ , no qual  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$  (RIZZO, 2013).

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \sum_{j=1}^N F_{ij} \quad (3)$$

$$F_{ij} = -\nabla U_i \quad (4)$$

Para cada partícula será calculada uma trajetória  $r_i(t)$  de acordo com a integração da equação 3. Através da derivada da energia potencial  $U_i$  em relação à posição dos átomos é possível calcular as forças que atuam nestes. Com isso obtém-se a aceleração da partícula, assim como sua velocidade. Com esses dados, a mudança de posição das partículas é obtida (ARAUJO; LIMA, 2015). A análise dessas trajetórias ao longo do tempo torna possível determinar propriedades macroscópicas das moléculas estudadas.

O esquema típico de uma simulação MD segundo Frenkel e Smit (2002) é o seguinte:

1. Leitura dos parâmetros iniciais (temperatura, número de partículas, campo de força)
2. Inicialização do sistema (selecionar velocidade e posição inicial)
3. Cálculo das forças de todas as partículas
4. Integração das equações de Newton (repetidas até alcançar o tempo de simulação desejado)
5. Cálculo e exibição das propriedades médias de interesse

### 2.4.2 Modelos Atômicos

Em uma simulação molecular, as moléculas podem ser representadas de várias formas, como átomo unitário (UA) ou átomo-átomo (AA). O modelo de átomo unitário reduz o tempo de simulação, pois este agrupa cada carbono e seus hidrogênios ligados e forma um único átomo. A representação UA é bastante utilizada, pois seus resultados são alcançados de forma eficiente, além de serem bem próximos aos obtidos experimentalmente (CHEN *et al*, 2006). Já o modelo AA representa todos os átomos da molécula estudada, no qual não há agrupamento destes. Dessa forma, obtém-se sistemas mais próximos do real, porém isso pode tornar a simulação molecular mais lenta.

### 2.4.3 Campos de Força

O cálculo das forças que atuam em cada partícula é a parte da simulação molecular que demanda maior período de tempo. O campo de força ou função de energia potencial abrange todas as forças de interação que atuam entre moléculas. Estas são divididas em duas categorias: interações intramoleculares e intermoleculares. A primeira descreve as interações entre átomos ligados, sem a ruptura das ligações químicas, que são em função do comprimento de ligação, deformação do ângulo, torção de diedro, e em alguns casos, diedro impróprio. Já as interações entre átomos não ligados são chamadas intermoleculares e são descritas pelas interações de curto alcance (van der Waals ou Lennard Jones) e de longo alcance (potencial de Coloumb), como mostra a equação 5 (ARAUJO; LIMA, 2015).

$$U(r) = (\sum U_{\text{ligação}} + \sum U_{\text{ângulo}} + \sum U_{\text{diedro}}) + (\sum U_{\text{vdW}} + \sum U_{\text{elet}}) \quad (5)$$

#### 2.4.3.1 Interações Intramoleculares

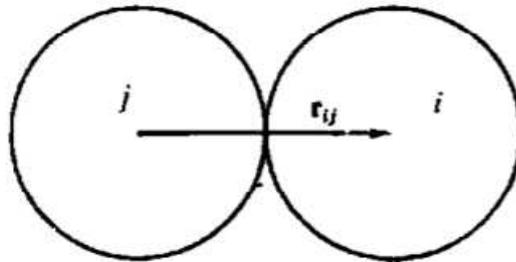
A interação de átomos ligados pode ser descrita pelo estiramento da ligação, que é modelado pelo potencial harmônico e descrita pela equação 6. Onde  $k_{ij}^b$  é a constante da mola e  $r_{eq}$  é o comprimento da ligação de equilíbrio (COSTA, 2007). A Figura 7 ilustra o raio de distância  $r_{ij}$  entre dois átomos  $i$  e  $j$ .

$$U_{\text{ligação}}(r_{ij}) = k_{ij}^b (r_{ij} - r_{\text{eq}})^2 \quad (6)$$

A deformação do ângulo de ligação que ocorre entre três átomos i-j-k ( $\Theta_{ijk}$ ) é modelada pela equação 7. Onde  $k_{ijk}^\theta$  é a constante de deformação do ângulo (COSTA, 2007).

$$U_{\text{ângulo}}(\Theta_{ijk}) = k_{ijk}^\theta (\Theta_{ijk} - \Theta_{\text{eq}})^2 \quad (7)$$

Figura 7 – Distância entre dois átomos i e j.



Fonte: ALLEN e TILDESLEY, 1987.

A torção de ângulo diedro é causada pela interação entre quatro átomos i-j-k-l, e é definida pela equação 8. Onde  $k_{ijkl}^\varphi$  é a constante de força da torção de diedro,  $\varphi$  é o ângulo de diedro,  $\eta$  é o número de estados possíveis, e  $\delta$  o ângulo de fase que representa o equilíbrio (COSTA, 2007). Em alguns campos de força considera-se o termo de diedro impróprio, que são usados para manter grupos planares (anéis aromáticos) ou prevenir que moléculas se deformem em suas imagens espectrais (ARAUJO; LIMA, 2015).

$$U_{\text{diedro}}(\varphi_{ij}) = k_{ijkl}^\varphi [1 + \cos(\eta\varphi - \delta)] \quad (8)$$

#### 2.4.3.1 Interações Intermoleculares

As interações entre moléculas não ligadas podem ser classificadas como de longo alcance e de curto alcance. O potencial de Lennard-Jones pode ser utilizado para modelar a repulsão e a dispersão entre partículas. Esta é aplicada em interações de curto

alcance e quando aumenta-se o raio de abrangência do cálculo não se obtém efeito significativo (COSTA, 2007). A distância máxima com que as interações são calculadas a curto alcance é chamada de raio de corte ( $R_c$ ). A função de Lennard-Jones é descrita pela equação 9. Onde  $\epsilon_{ij}$  e  $\sigma_{ij}$  são parâmetros relacionados com o poço de energia potencial e o tamanho das partículas, e o termo  $r_{ij}$  é a distância entre as partículas  $i$  e  $j$ .

$$U_{vdw}(r_{ij}) = 4 \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 - \left( \frac{\sigma_{ij}}{R_c} \right)^{12} + \left( \frac{\sigma_{ij}}{R_c} \right)^6 \right] \quad (9)$$

Para as interações intermoleculares de longo alcance pode-se utilizar o potencial eletrostático de Coloumb, que leva em conta as cargas parciais dos átomos. Considerando um sistema de  $N$  moléculas, cada uma contendo  $n$  átomos, em que  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas atômicas destes, e  $r_{ij}$  a distância entre eles, as forças de interação de cada átomo em relação a todos os átomos presentes na vinhança podem ser obtidas pela equação 10 (ARAÚJO; LIMA, 2015). Contudo, em simulações computacionais geralmente aplica-se uma função equivalente, a soma de Ewald, na qual a energia potencial converge de forma mais rápida.

$$U^{el}(\{\mathbf{r}^N\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{n_i} \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{n_j} \frac{q_{ia} q_{jb}}{r_{iajb}} \quad (10)$$

#### 2.4.4 Ensemble Estatístico

O conjunto de configurações e propriedades mantidas constantes durante as integrações das equações de Newton é chamado de *ensemble* (ALLEN; TILDESLEY, 1987). Existem vários tipos de *ensembles* e estes se diferenciam de acordo com as propriedades que são mantidas constantes durante a simulação. O microcanônico ou NVE é o *ensemble* que representa o número de partículas, volume e energia total constantes. Outras alternativas também podem ser utilizadas como o canônico ou NVT (número de partículas, volume e

temperatura constantes), o isotérmico-isobárico ou NPT (número de partículas, pressão e temperatura constantes), entre outros.

#### ***2.4.5 Controle da Temperatura e da Pressão***

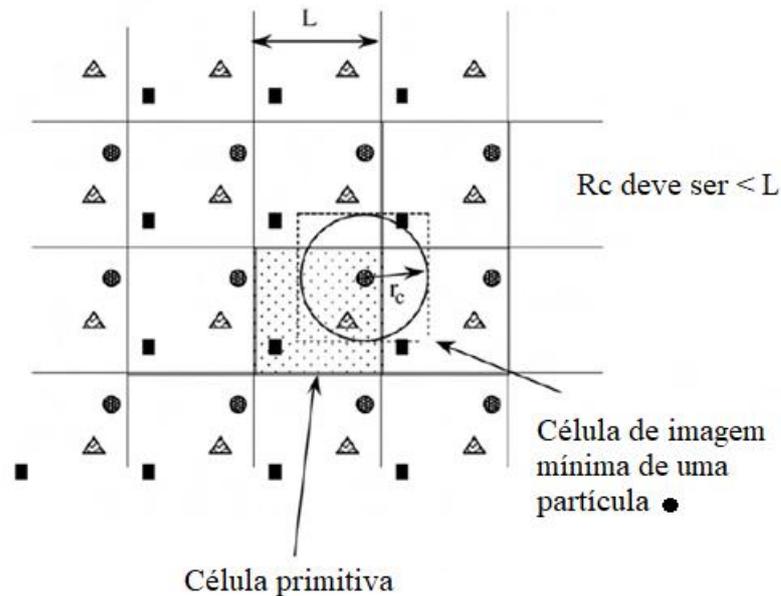
Durante a simulação, a análise de um sistema geralmente é feita a uma temperatura pré-determinada. Porém, a colisão das moléculas causa um aumento da energia cinética, e conseqüentemente, da temperatura do sistema simulado. Com isso, algoritmos foram criados para controlar a temperatura e mantê-la constante, estes são chamados de termostatos.

A pressão é outro parâmetro que deve ser controlado caso o *ensemble* utilizado a considere constante no decorrer da simulação. Barostatos são algoritmos utilizados para controlar a pressão em um sistema de simulação molecular. Como essa propriedade apresenta flutuações maiores se comparada à pressão e à energia do sistema, a medida da pressão muda rapidamente mas o seu valor médio é mantido constante (CHAVARRIA, 2014).

#### ***2.4.6 Condições de Contorno***

A caixa de simulação pode ser utilizada para representar o sistema de moléculas e pode ter geometrias diferentes, como cúbica e tetragonal. Contudo, os efeitos de borda devem ser evitados, pois os átomos que se encontram nas bordas ou próximo à superfície da caixa só teriam interações com outros átomos em um de seus lados. Assim, para evitar erros de simulação utiliza-se a condição de contorno que consiste em replicar a caixa de simulação em todas as direções (ARAUJO; LIMA, 2015). Emprega-se o truncamento do potencial em um raio de corte esférico, que geralmente é metade do comprimento da célula simulada, para evitar a interação da partícula com sua própria imagem, como mostra a figura 8 (ALLEN; TILDESLEY, 1987).

Figura 8 – Condições Periódicas de Contorno



Fonte: EVANS e MORRIS, 2007.

#### 2.4.7 Dinâmica Molecular em Estado de Não-Equilíbrio (NEMD)

Além das forças de interação entre as moléculas, a dinâmica molecular também pode considerar uma força externa que afasta o sistema do equilíbrio termodinâmico. As equações de movimento são integradas e resolvidas a cada período de tempo para gerar as trajetórias de partículas do sistema. Com isso, é possível utilizar os princípios da mecânica estatística em estado de não-equilíbrio para calcular propriedades do fluido, coeficientes de transporte do fluido, como difusividade, viscosidade e condutividade térmica.

Para determinar coeficientes de transporte de fluidos usando NEMD costuma-se extrapolar para zero os resultados de caráter não-linear. Esse método de simulação requer sistemas moleculares consideravelmente grandes para alcançar bons resultados (EVANS; MORRIS, 2007). Além disso, permite obter propriedades reológicas de um fluido, como a viscosidade. Geralmente, considera-se condições de limite periódicas que levam o sistema a se afastar do equilíbrio, por exemplo no cálculo de viscosidade utilizam-se placas paralelas móveis entre o fluido de interesse para este fim.

A medição da viscosidade através da NEMD é feita induzindo uma taxa de cisalhamento no fluido. Esse tipo de simulação é feita geralmente com *ensemble* NVT, no qual o número de moléculas, o volume e a temperatura são considerados constantes. Utiliza-se o termostato para controlar a temperatura, pois calor é liberado pelo cisalhamento do líquido. A caixa de simulação é submetida a tensões de cisalhamento e o fluido sofre deformações no decorrer do processo de NEMD. As propriedades de interesse são calculadas quando se atinge um regime permanente sob a influência da tensão cisalhante.

Simulações NEMD já foram utilizadas anteriormente para calcular a viscosidade cinemática de lubrificantes. Moore *et al* (2000) determinou o índice de viscosidade de isômeros de alcanos com cadeia de 30 átomos de carbono, como o esqualano (2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano) utilizando o modelo de átomo unitário. McCabe *et al* (2001) calculou a viscosidade cinemática do 9-octilheptadecano em função da taxa de cisalhamento a 311 e 372 K, utilizando também o modelo de átomo unitário.

## 3 MODELOS E MÉTODOS

### 3.1 Software Materials Studio Forcite (Accelrys Inc.)

Materials Studio é um software completo que permite a modelagem e a simulação molecular, possibilitando assim, o estudo da estrutura atômica de um material e a determinação de suas propriedades. Este possui uma plataforma fácil de utilizar, pois é operada no sistema operacional Windows. Um grande benefício da utilização dessa ferramenta é o desenvolvimento de novos materiais de forma simples e eficiente.

O Forcite é um módulo disponível nesse software que realiza simulações de dinâmica molecular. Com ele é possível realizar a otimização da geometria da molécula, determinar propriedades físicas do material, como densidade e viscosidade. Além disso, há diversas opções de campo de força, métodos de cálculo das interações de Van der Waals, e do potencial eletrostático das moléculas. Atualmente, os campos de força presentes no módulo são: COMPASS, CVFF, PCFF, Universal, e Dreiding, estes abrangem uma grande quantidade de sistemas químicos. O cálculo das interações intermoleculares, ou seja, de moléculas não ligadas, pode utilizar a soma de Ewald, o método *atom-based* ou método *group-based* (Accelrys Inc.).

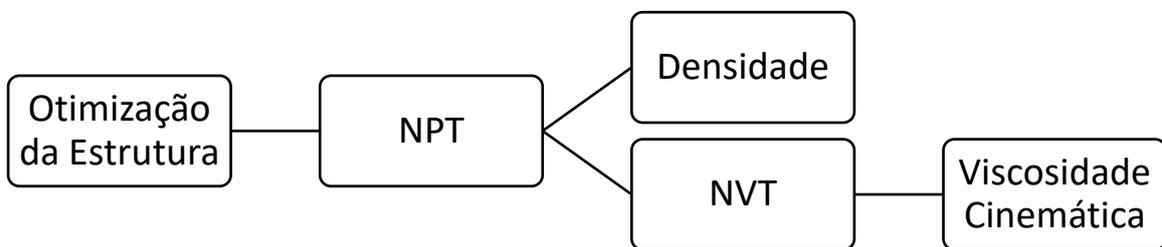
### 3.2 Métodos de Simulação

Uma rotina de simulação geralmente é baseada na otimização do sistema molecular e em seguida no cálculo da propriedade de interesse. Primeiro, deseja-se que as moléculas sejam rearranjadas de forma a obter um sistema equilibrado. Em seguida, realiza-se a dinâmica molecular utilizando um *ensemble* estatístico.

Após a construção da caixa de simulação e a escolha do raio de corte, deve-se otimizar a geometria molecular do sistema para se obter uma estrutura de energia minimizada, ou seja, mais próxima do equilíbrio. Em seguida, realiza-se uma dinâmica molecular NEMD em um *ensemble* estatístico NPT para manter o sistema molecular em uma pressão e uma temperatura desejada, além de calcular sua densidade. O tempo de simulação é da ordem de picosegundos (ps). Através da curva densidade versus tempo, pode-se calcular a densidade média do fluido em questão. Por fim, realiza-se outra simulação NEMD em um *ensemble*

estatístico NVT para determinar propriedades físicas, como a viscosidade, a diversas temperaturas e taxas de cisalhamento. A Figura 9 mostra as etapas da rotina de simulação utilizadas nesse trabalho.

Figura 9 – Rotina da Simulação NEMD para obtenção de propriedades físicas de óleos lubrificantes e biolubrificantes

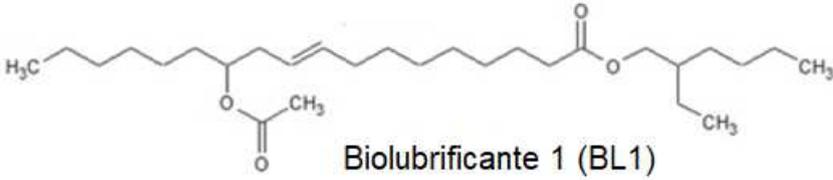
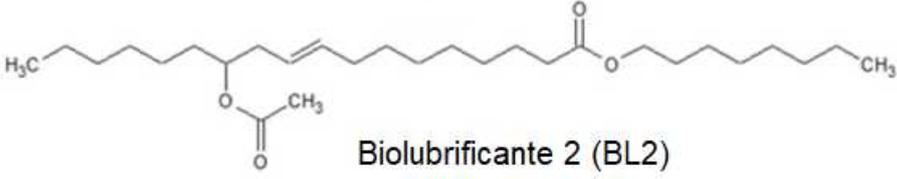
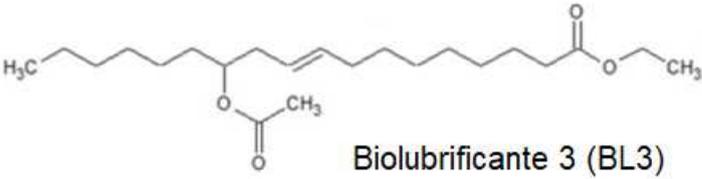
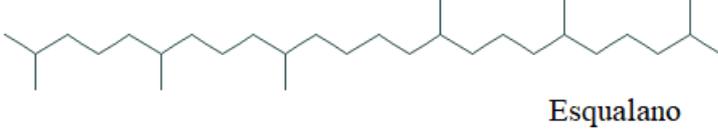
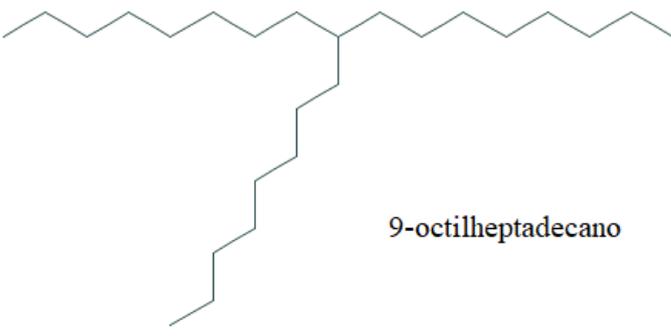


Fonte: Elaborada pelo Autor.

### 3.3 Modelos de Simulação

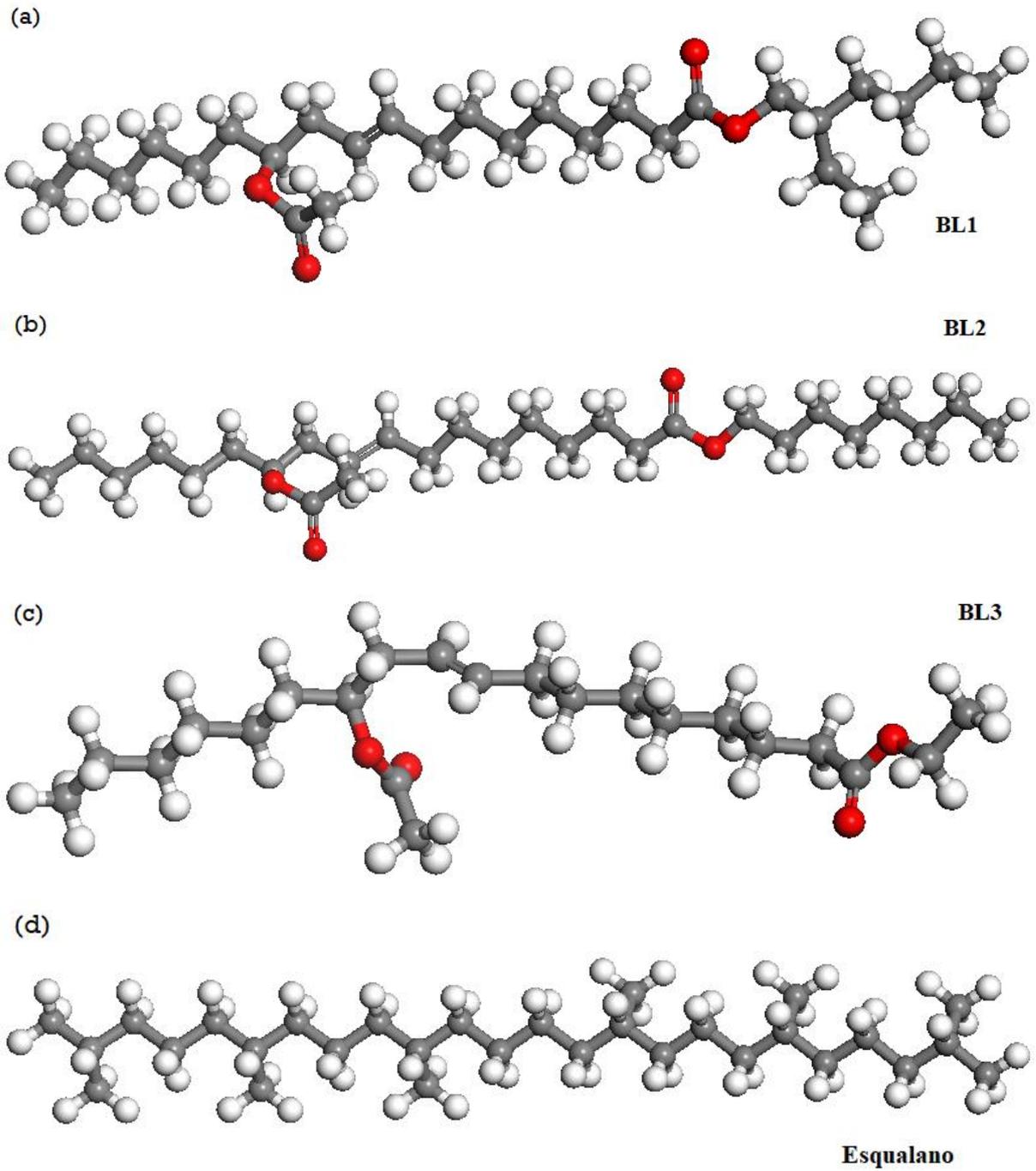
Os lubrificantes estudados foram o esqualano (2,6,10,15,19,23-hexametiltricosano) e o 9-octilheptadecano. Já os biolubrificantes foram o BL1, BL2 e BL3, sintetizados por Luna *et al* (2015). A Tabela 4 mostra a estrutura química e a fórmula molecular dos biolubrificantes e lubrificantes estudados. Para todos os fluidos utilizou-se o mesmo método de simulação. O modelo átomo-átomo foi escolhido para representar a molécula, como mostra a Figura 10, incorporando o termostato de Nosé-Hoover-Langevin (NHL). As caixas de simulação foram construída com 60 moléculas, raios de corte de 18,5 Å, e formato cúbico, como mostra a Figura 11.

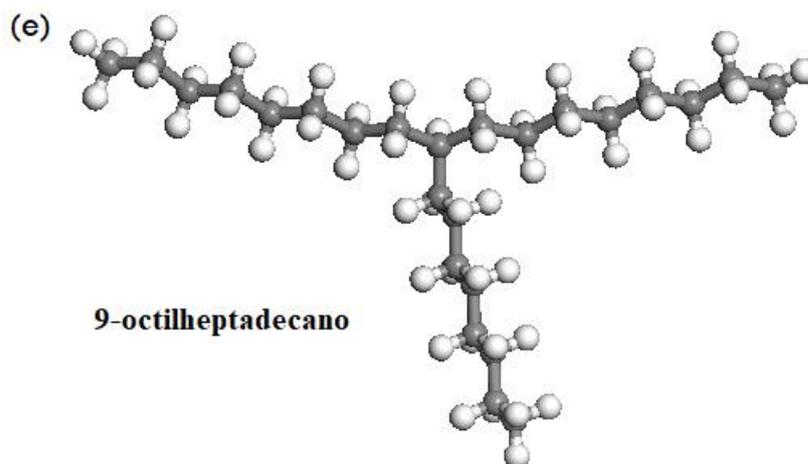
Tabela 4 – Biolubrificantes e Lubrificantes Simulados

Estrutura Química	Fórmula Molecular
 <p style="text-align: center;"><b>Biolubrificante 1 (BL1)</b></p>	$C_{28}H_{52}O_4$
 <p style="text-align: center;"><b>Biolubrificante 2 (BL2)</b></p>	$C_{28}H_{52}O_4$
 <p style="text-align: center;"><b>Biolubrificante 3 (BL3)</b></p>	$C_{22}H_{40}O_4$
 <p style="text-align: center;"><b>Esqualano</b></p>	$C_{30}H_{62}$
 <p style="text-align: center;"><b>9-octilheptadecano</b></p>	$C_{25}H_{52}$

Fonte: Elaborada pelo Autor.

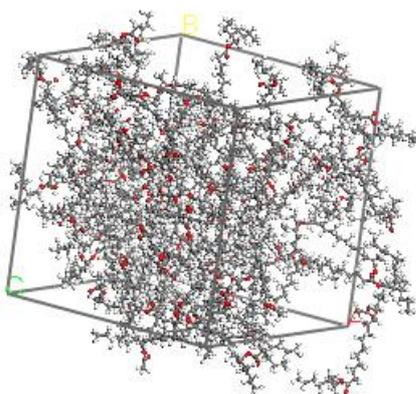
Figura 10 – Modelo Átomo-Átomo das moléculas de biolubrificantes e lubrificantes (a) BL1; (b) BL2; (c) BL3; (d) Esqualano; (e) 9-octilheptadecano.





Fonte: Elaborada pelo Autor. Legenda: Carbono em cinza, Oxigênio em vermelho, e Hidrogênio em branco.

Figura 11 – Caixa de Simulação de formato cúbico



Fonte: Elaborada pelo Autor. Legenda: Carbono em cinza, Oxigênio em vermelho, e Hidrogênio em branco.

As interações intramoleculares e intermoleculares foram obtidas a um passo de tempo de 1 fs. CVFF (Consistent Valence Force Field) foi o campo de força que descreveu as interações intramoleculares do sistema molecular. As interações eletrostáticas foram descritas pela soma de Ewald, e as interações de Van der Waals pelo método *Atom Based*. Todas as simulações NEMD foram performadas no módulo Forcite do Software Materials Studio (Accelrys Inc.). A tabela 5 mostra um resumo dos detalhes de simulação.

A otimização da geometria molecular foi realizada através de um módulo do Forcite (Geometry Optimization). Inicialmente, o número máximo de ciclos utilizado foi de 500 ciclos, mas quando se observou a não minimização da energia total da estrutura molecular de alguma das estruturas estudadas, houve a necessidade de aumentar o número de ciclos para 10.000.

Para o cálculo da densidade da molécula performou-se NEMD, no *ensemble* estatístico NPT, incorporando o barostato de Berendsen para controle de pressão e o termostato de NHL para controle de temperatura. O módulo do Forcite de *Dynamics* foi utilizado nessa etapa. O tempo de simulação foi de 100 a 200 ps. As temperaturas de 293, 313 e 373 K foram simuladas para posterior comparação com resultados experimentais obtidos anteriormente pela literatura. Além disso, no fim dessa etapa as moléculas se encontram em posições mais estáveis e equilibradas.

Em sequência, outra dinâmica molecular é performada utilizando a mesma molécula resultante da simulação NPT, porém no *ensemble* estatístico NVT. Com isso é possível determinar a viscosidade cinemática variando a taxa de cisalhamento e a temperatura, para comparar com as viscosidades obtidas através de experimentos. As temperaturas simuladas foram de 313 e 373 K, pois com elas é possível obter o índice de viscosidade de um óleo lubrificante. O módulo do Forcite chamado *Shear* foi escolhido para performar essa simulação de dinâmica molecular. O tempo de simulação utilizado foi de 100 ps para taxas de cisalhamento maiores que 0,01/ps, caso contrário utilizou-se 200 ps.

Tabela 5 – Resumo dos Detalhes de Simulação

	<b>Método Escolhido</b>
Campo de Força	CVFF
Termos Eletrostáticos	Ewald
Interações de Van der Waals	Atom based
Raio de Corte	18,5 Å
Caixa de Simulação	36,7 Å
Termostato	NHL
Barostato	Berendsen

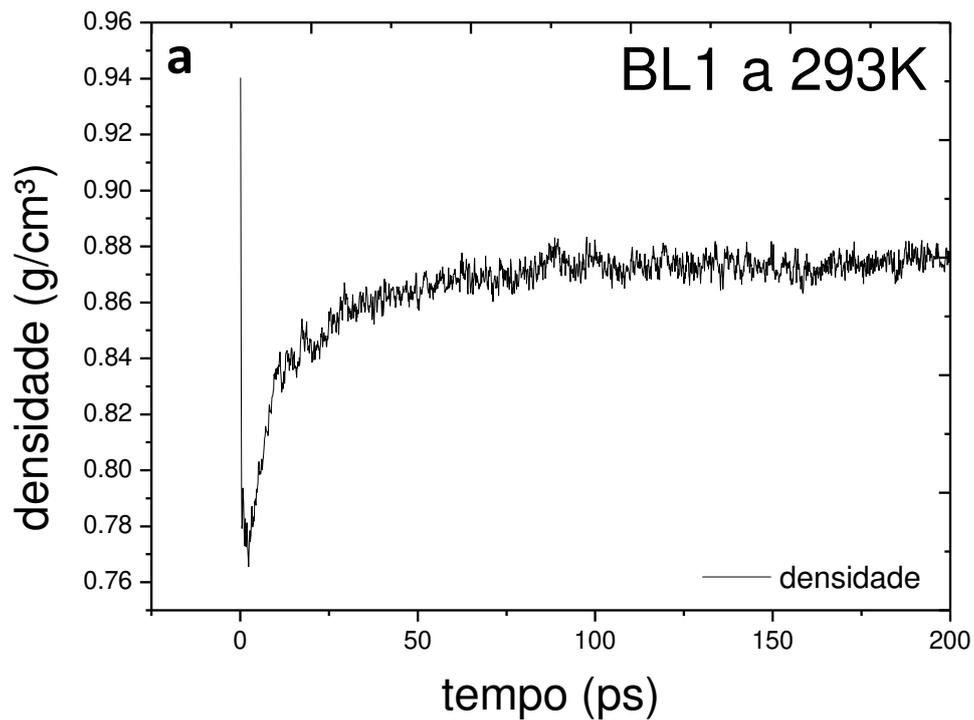
Fonte: Elaborada pelo Autor.

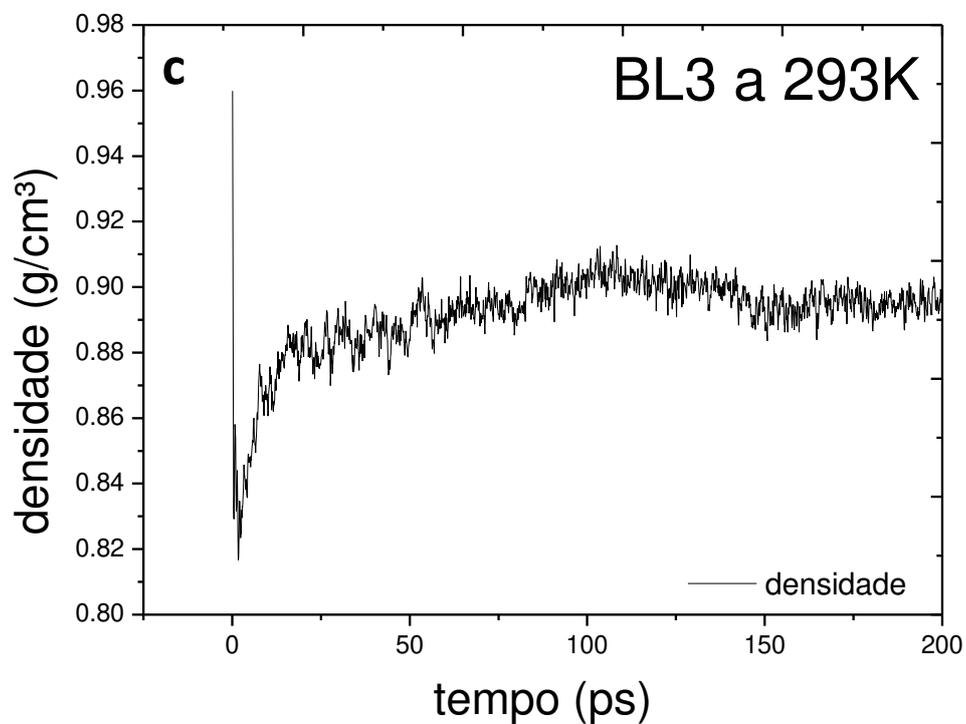
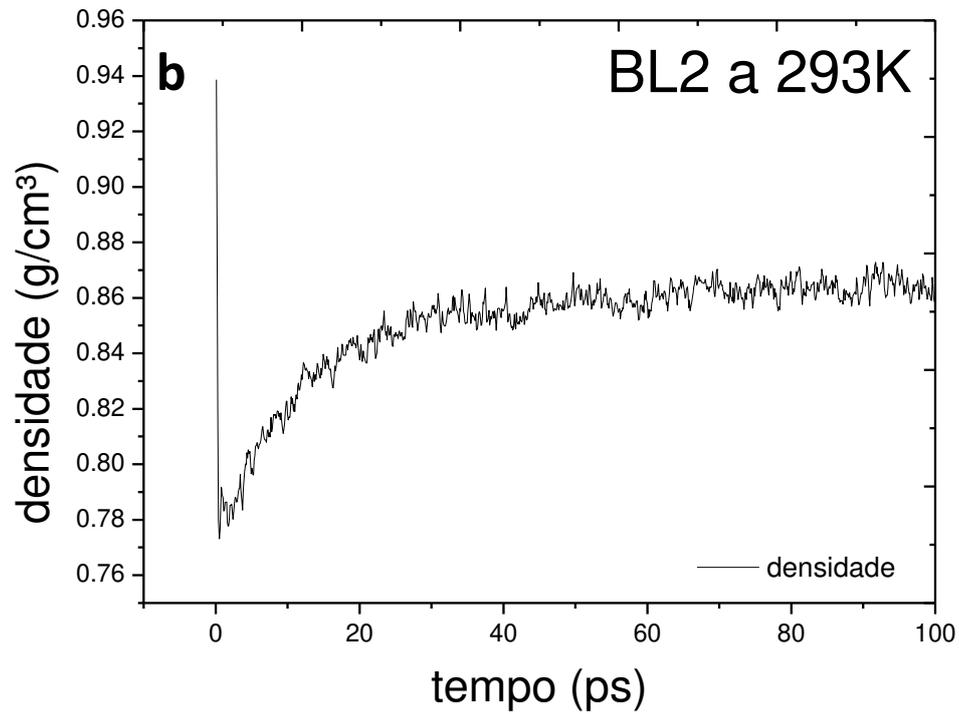
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Densidade

Através da simulação molecular NEMD usando o *ensemble* NPT foi possível determinar a densidade ou massa específica dos lubrificantes e biolubrificantes. A dinâmica molecular possibilita a análise da mudança da densidade com o tempo de simulação, como mostra a Figura 12. Logo, para calcular o resultado da simulação deve-se fazer uma média aritmética da densidade a partir do tempo em que se percebe a tendência desta a um valor constante, os resultados estão contidos na Tabela 6.

Figura 12 – Densidade vs. Tempo para os Biolubrificantes (a) BL1; (b) BL2 e (c) BL3.





Fonte: Elaborada pelo Autor.

Comparando os valores obtidos experimentalmente com os valores obtidos através da simulação NEMD observa-se que há um erro percentual menor que 7% para todos os casos.

Esse erro é aceitável e indica que o método de simulação apresentado é aplicável quando deseja-se prever essa propriedade física de moléculas conhecendo apenas sua estrutura molecular, assim como quando não há disponibilidade de equipamentos para uso experimental. Além disso, após essa etapa de simulação a molécula se encontra na temperatura, na densidade e na pressão desejadas para posterior determinação da viscosidade.

Tabela 6 – Resultados da Simulação Molecular da densidade de lubrificantes e de biolubrificantes

Molécula	T (K)	Densidade	
		Experimental (g/cm <sup>3</sup> )	Simulada (g/cm <sup>3</sup> )
Esqualano	313	0.798 <sup>a</sup>	0.752
	373	0.759 <sup>a</sup>	0.726
9-octilheptadecano	313	0.791 <sup>b</sup>	0.742
	373	0.751 <sup>b</sup>	0.711
BL1	293	0.903 <sup>c</sup>	0.873
	313	-	0.862
	373	-	0.831
BL2	293	0.914 <sup>c</sup>	0.860
	313	-	0.850
	373	-	0.830
BL3	293	0.969 <sup>c</sup>	0.898
	313	-	0.882
	373	-	0.848

<sup>a</sup> Moore *et al.* (2000)

<sup>b</sup> McCabe, Cui e Cummings. (2001)

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

Fonte: Elaborada pelo Autor.

## 4.2 Viscosidade

As moléculas e condições de estado na qual foram realizadas as simulações NVT estão na Tabela 6, e incluem as densidades simuladas pelo *ensemble* NPT e suas respectivas temperaturas. Os resultados da simulação NEMD da viscosidade cinemática

versus taxa de cisalhamento a 313 e 373 K estão nas Figuras 13, 14, 15 e 16. O gráfico está em escala logarítmica e envolve uma grande variação de taxas de cisalhamento.

Figura 13 – Viscosidade Cinemática vs. Taxa de Cisalhamento para o 9-octilheptadecano (a) 313 K; (b) 373 K.

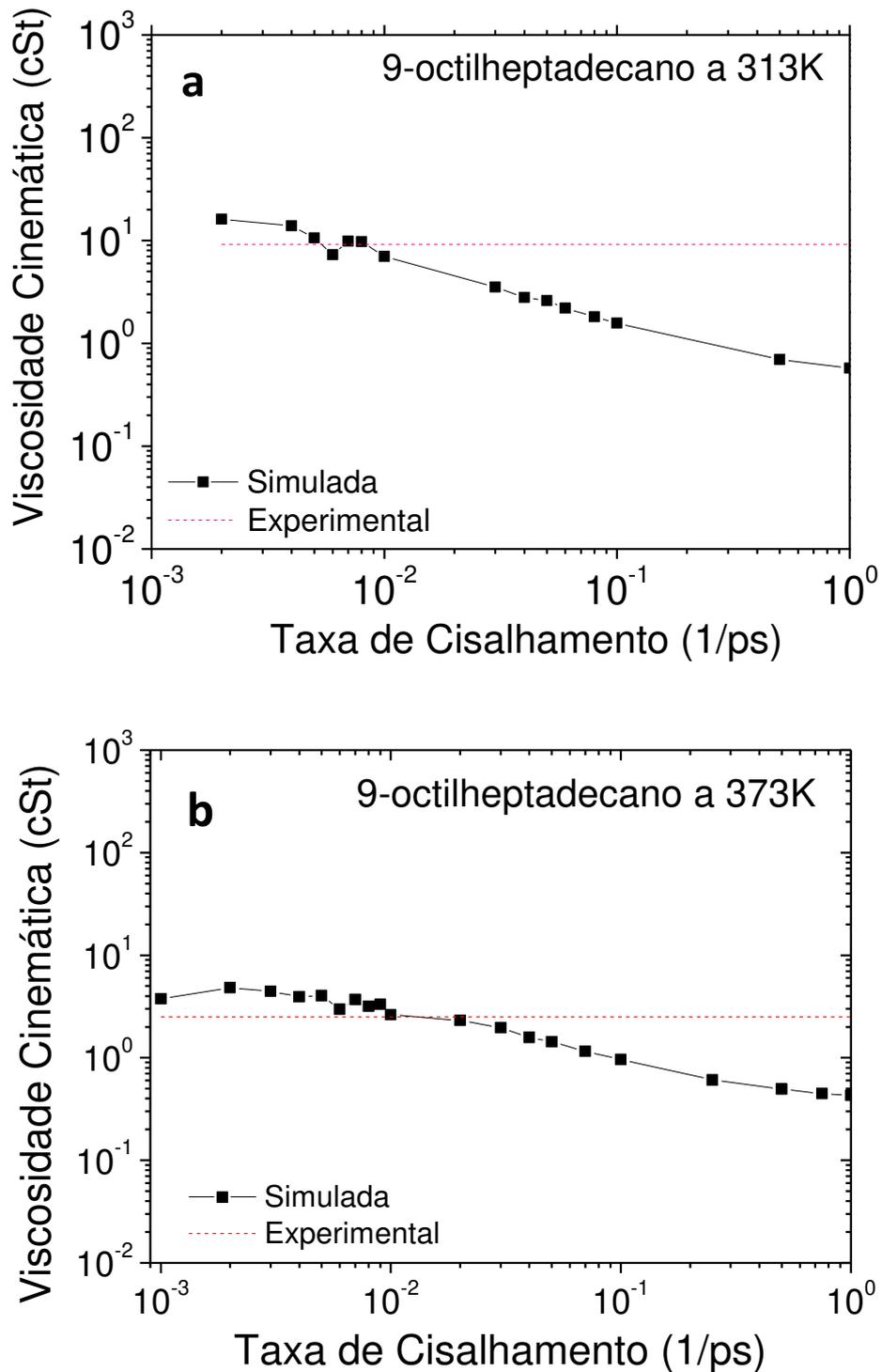
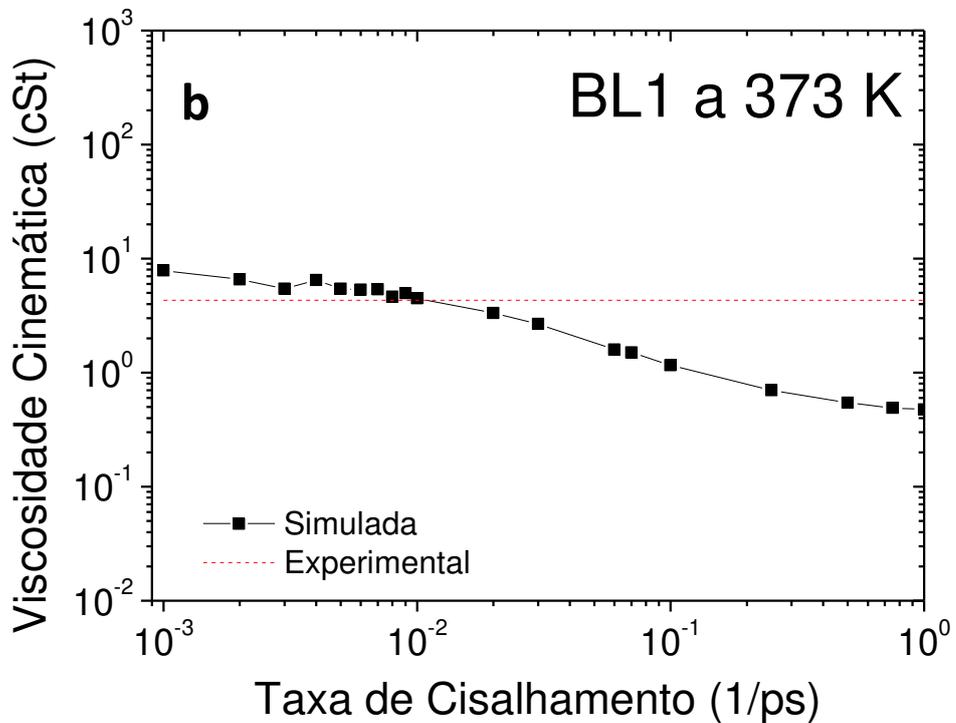
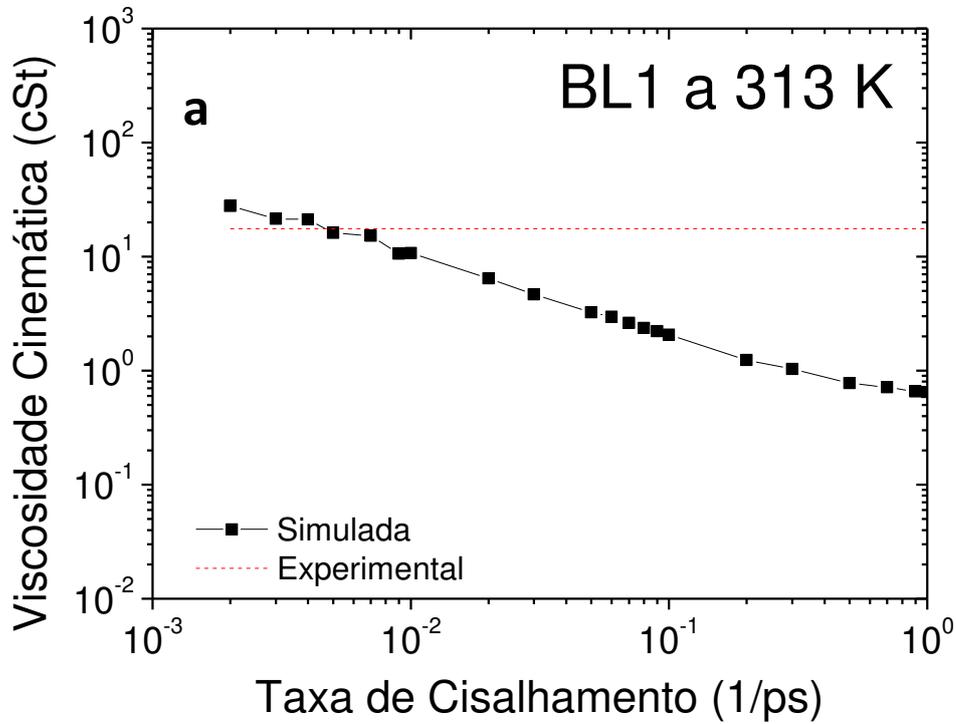
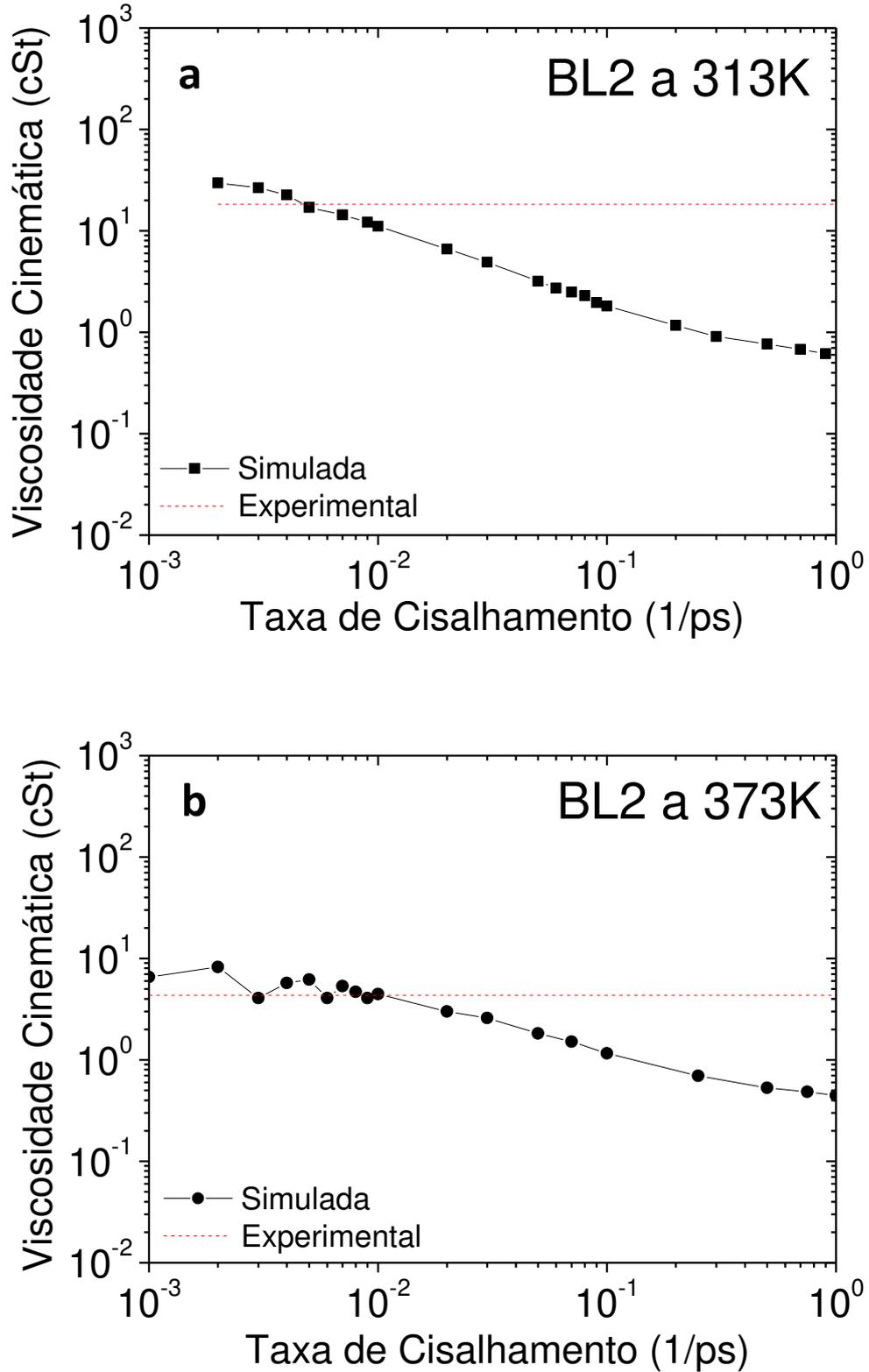


Figura 14 – Viscosidade Cinemática vs. Taxa de Cisalhamento para o BL1 (a) 313 K; (b) 373 K.



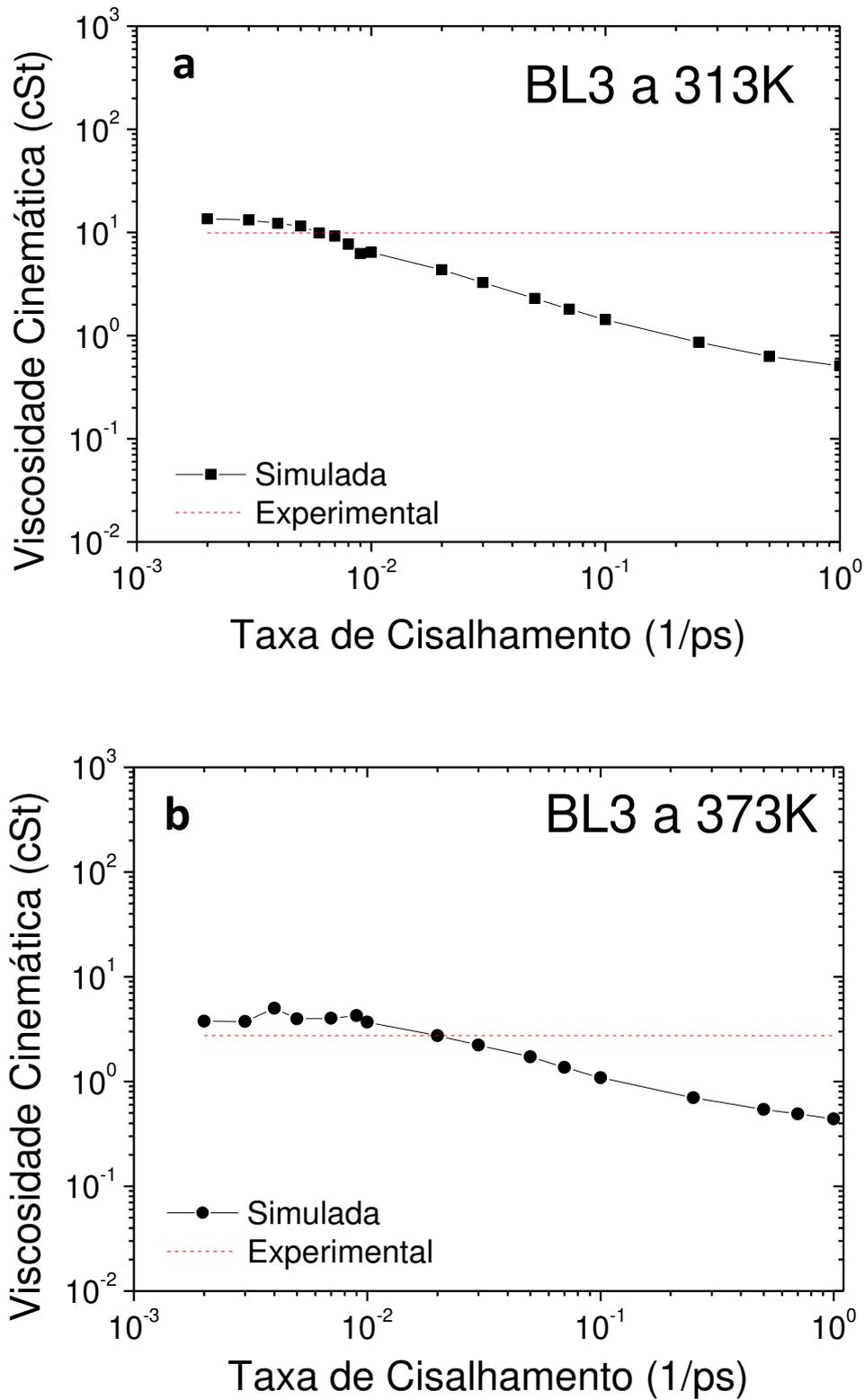
Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 15 – Viscosidade Cinemática vs. Taxa de Cisalhamento para o BL2 (a) 313 K; (b) 373 K.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 16 – Viscosidade Cinemática vs. Taxa de Cisalhamento para o BL3 (a) 313 K; (b) 373 K.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Estudos anteriores do esqualano e do 9-octilheptadecano utilizaram longos tempos de simulação para determinar a viscosidade cinemática através do NEMD (MOORE et al, 1997; MCCABE, CUI e CUMMINGS, 2001). Nesse trabalho, utilizou-se menores tempos de simulação para simulação de valores baixos de taxas de cisalhamento, como 0,001/ps, que são mais propensas a grandes taxas de erros. Maiores tempos de simulação foram testados, como 3 ns, mas não se observou mudança significativa nos resultados. Então, a taxas de cisalhamento maiores que 0,01/ps utilizou-se tempo de simulação de 100 ps. Caso contrário, o tempo de simulação foi de 200 ps.

Pelos gráficos anteriores, há uma área em que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento para todas as moléculas estudadas, mas apenas quando o valor da taxa é muito alto. Sob a influência da taxa de cisalhamento, as moléculas mostram um maior grau de alinhamento e assim a viscosidade é reduzida. Esse comportamento confirma que lubrificantes podem ter sua performance alterada caso estejam em ambientes críticos, pois a viscosidades muito baixas o lubrificante opera no limite do regime de lubrificação e leva ao desgaste das peças de forma mais rápida.

Diminuindo a taxa de cisalhamento, observa-se uma área em que a viscosidade tem valores quase constantes e independentes desta, assim o fluido se comporta como Newtoniano. Esse valor pode ser extrapolado para valores de taxas de cisalhamento próximos de zero para determinar a viscosidade cinemática de lubrificantes nas condições de sua operação ( $10^7 \text{ s}^{-1}$ ) (MOORE *et al*, 2000). Experimentalmente utilizam-se baixíssimas taxas de cisalhamento para determinação da viscosidade. Então, pode-se comparar os valores encontrados pela simulação NEMD com os valores experimentais obtidos pela literatura.

Baseado nos valores de viscosidade cinemática da região Newtoniana das Figuras 13, 14, 15 e 16, extrapola-se o valor da viscosidade Newtoniana de cada molécula utilizando a média aritmética dos pontos que estão nessa área, nas temperaturas de 313 e 373 K, como mostra a Tabela 7. Comparando os valores obtidos nesse trabalho com os de trabalhos anteriores do 9-octilheptadecano, o modelo átomo-átomo prevê a viscosidade Newtoniana com um erro aceitável e tem melhor precisão do que o modelo átomo-unitário utilizado por McCabe, Cui e Cummings (2001), como mostra a Tabela 8. Os resultados mostram que a simulação NEMD é um bom método para determinar a viscosidade cinemática

de biolubrificantes, pois resultou em valores próximos aos experimentais obtidos pelo método ASTM D445.

Tabela 7 – Resultados da Viscosidade Cinemática de Lubrificantes e Biolubrificantes

Molécula	T (K)	Viscosidade	
		Experimental (cSt)	Simulada (cSt)
9-octilheptadecano	313	9.2 <sup>b</sup>	9.7
	373	2.5 <sup>b</sup>	3.2
BL1	313	17.6 <sup>c</sup>	16.0
	373	4.3 <sup>c</sup>	5.2
BL2	313	18.3 <sup>c</sup>	17.3
	373	4.3 <sup>c</sup>	4.2
BL3	313	9.9 <sup>c</sup>	11.0
	373	2.8 <sup>c</sup>	4.1

<sup>b</sup> McCabe, Cui e Cummings. (2001)

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

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Tabela 8 – Comparação dos resultados de viscosidade cinemática com os obtidos pela literatura

Molécula	T (K)	Viscosidade		
		Experimental (cSt)	Modelo Átomo-Unitário (cSt)	Modelo Átomo-Átomo (cSt)
9-octilheptadecano	313	9.2 <sup>b</sup>	5.5 <sup>b</sup>	9.7
	373	2.5 <sup>b</sup>	1.8 <sup>b</sup>	3.2

<sup>b</sup> McCabe, Cui e Cummings. (2001)

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Uma grande faixa de taxas de cisalhamento ( $10^9$ - $10^{12}$   $s^{-1}$ ) foi utilizada para apresentar os resultados da simulação de viscosidade cinemática nesse trabalho. As operações críticas de lubrificação geralmente ocorrem a  $10^9$   $s^{-1}$  (MOORE *et al.*, 1997). Para a menor temperatura estudada, observou-se que o comportamento Newtoniano começou a ocorrer a menores taxas de cisalhamento, assim como a área em que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Isso indica que diminuindo a temperatura o fluido torna-se mais sensível a mudanças críticas de cisalhamento e é importante estudar como isso influencia a viscosidade e a performance do lubrificante.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, apresenta-se um método de simulação molecular em estado de não-equilíbrio (NEMD) que possibilita determinar a densidade e a viscosidade cinemática de lubrificantes e de biolubrificantes a diferentes temperaturas. As moléculas de lubrificantes estudadas foram o esqualano (2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano) e o 9-octilheptadecano; de biolubrificantes foram BL1, BL2 e BL3.

Comparando os dados simulados com os experimentais, observa-se que o modelo átomo-átomo é eficiente para prever propriedades físicas de moléculas, como a densidade, com um bom percentual de erro, menor que 7%. Então apenas com dados como a estrutura molecular, temperatura e pressão, é possível prever a densidade de substâncias de grande valor comercial, como os lubrificantes, sem utilizar experimentos.

Além disso, a viscosidade cinemática pôde ser estimada utilizando os valores que estavam inclusos na área Newtoniana do gráfico viscosidade versus taxa de cisalhamento, e usualmente isso ocorre a baixos valores de cisalhamento. Observou-se que menores temperaturas prejudicam a performance de lubrificantes, pois a viscosidade destes diminui com o aumento da taxa de cisalhamento mais facilmente, e com isso pode causar menor eficiência de lubrificação.

A extrapolação da viscosidade Newtoniana ao ser comparada com valores obtidos experimentalmente, apresentou uma boa aproximação. Assim como o modelo átomo-átomo provou ser mais eficiente que o modelo átomo-unitário. Portanto, esse método representa um bom modelo de previsão de propriedades físicas de lubrificantes e de biolubrificantes, e no futuro pode ser usado para guiar o design de novas moléculas de lubrificantes a base de óleo vegetal.

## REFERÊNCIAS

CLOWER, James I. **Lubricants and lubrication**. New York: McGraw-Hill, 1939. 464p.

HSU, Stephen M.; GATES, Richard S.. Boundary Lubrication and Boundary Lubricating Films. In: BHUSHAN, Bharat. **Modern Tribology Handbook**. CRC Press, 2000. Cap. 12.

BART, Jan; GUCCIARDI, Emanuele; CAVALLARO, Stefano. **Biolubricants: Science and Technology**. Woodhead Publishing Limited, 2013.

SEQUEIRA JR, Avilino. A . **Lubricant base oil and wax processing**. Chemical Series, v. 60, Marcel Dekker, Inc., 1994.

M. P. ALLEN; D. J. TILDESLEY. **Computer simulation of liquids**, Oxford University Press, New York, 1987.

ABDULLAH, A.; DYE, S.; POLEY, J. **Viscosity : A lubricant's most important characteristic**, 2012.

COUTINHO, K. Método Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos. **Livro de Resumos da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica**, p. 48–73, 2000.

FOX, N. J.; STACHOWIAK, G. W. **Vegetable oil-based lubricants - A review of oxidation**. Tribology International, 40(7), 1035–1046, 2007.

FRENKEL, Daan; SMIT, Berend. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**. San Diego: Academic Press, 2002.

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.

MCCABE, C.; CUI, S.; CUMMINGS, P. T. **Characterizing the viscosity – temperature dependence of lubricants by molecular simulation.** Fluid Phase Equilibria, 184, 363–370, 2001.

MOORE, J. D.; CUI, S. T.; COCHRAN, H. D.; CUMMINGS, P. T. **Rheology of lubricant basestocks: A molecular dynamics study of C30 isomers.** Journal of Chemical Physics, 113(19), 8833–8840, 2000.

MOORE, J. D.; CUI, S. T.; CUMMINGS, P. T.; COCHRAN, H. D. **Lubricant characterization by molecular simulation.** AIChE Journal v 43 N 12 Dec 1997.p 3260-3263, 1997.

PEREZ, Henderson Ivan Quintero. **PRODUÇÃO DE BIOLUBRIFICANTE PARA USOS ESPECIAIS.** 2009. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. **Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits.** European Journal of Lipid Science and Technology, 112(5), 519–530, 2010.

SILVA, José André Cavalcanti da. **Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidades oxidativa e térmica.** 188 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Ufrj, Rio de Janeiro, 2012.

RIZZO, Guilherme Augusto. **Simulações de Dinâmica Molecular Aplicadas à Combustão de Biodiesel.** 2013. 31 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2013.

ARAUJO, Gabriel Jordy Cascardo; LIMA, Pedro Augusto Valbusa. **Avaliação das propriedades físico-químicas do líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometanosulfonil)imida ([bmim][tfsi]) puro e em solução aquosa.** 2015. 67 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, UFF, Niterói, 2015.

COSTA, Luciano Tavares da. **Simulação Computacional de Eletrólitos Poliméricos baseados em Poli (oxietileno) e Líquidos Iônicos**. 2007. 146 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Usp, São Paulo, 2007.

REIZNAUTT, Quelen Bulow. **Oligômeros de Ésteres e Poliésteres derivados de Epóxi-Ésteres do Óleo de Girassol: Preparação e Caracterização Química e Físico-Química**. 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Ufrgs, Porto Alegre, 2008.

LYNCH, Thomas R.. **Process Chemistry of Lubricant Base Stocks**. Ontario: CRC Press, 2008.

CHAVARRÍA, Helmut Isaac Padilla. **Dinâmica Molecular da Interação de Dibenzo [a,h]antraceno e de seu Metabólito com Modelos de Membrana Celular e Surfactante Pulmonar**. 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Puc - Rio, Rio de Janeiro, 2014.

M. A. RAO, **Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods**, Food Engineering Series, Springer Science+Business Media New York, 2014.

CHEN, Chunxia et al. **A comparison of united atom, explicit atom, and coarse-grained simulation models for poly (ethylene oxide)**. The Journal Of Chemical Physics, jun. 2006.

EVANS, Denis J.; MORRISS, Gary P.. **Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids**. Canberra: Anu e Press, 2007.

PEDRO, Ricardo. **Reologia e modificadores reológicos**. São Paulo: Freedom Comunicações, 2017.

ASTM D2270-10(2016), **Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 °C and 100 °C**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, [www.astm.org](http://www.astm.org)

ASTM D445-17a, **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids** (and Calculation of Dynamic Viscosity), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, [www.astm.org](http://www.astm.org)