

NANOBASTÔES TENSOATIVOS NA INTERFACE ÁGUA-ÓLEO: UM ESTUDO COMPUTACIONAL

ALEXSANDRA PEREIRA DOS SANTOS¹; CAROLINA F. DE MATOS JAURIS²,
JOSÉ RAFAEL BORDIN³

¹*Universidade Federal de Pelotas – xapereira09@gmail.com*

²*Universidade Federal de Santa Maria – carolina.matos@uol.com.br*

³*Universidade Federal de Pelotas – jr.bordin@ufpel.edu.br*

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é um problema urgente da nossa sociedade. Com a cada vez maior escassez de recursos naturais essenciais à vida, como água, e com as previsões dos principais cenários das Mudanças Climáticas para as próximas décadas é essencial buscarmos alternativas para remediar a contaminação das nossas principais fontes de água. No cenário atual de poluição ambiental, uma significativa quantidade de contaminantes emergentes vem poluindo solo e água, implicando diretamente na vida e qualidade de vida (SCHRIKS et al., 2010). Tais contaminantes não possuem legislação específica, escapando assim dos órgãos de fiscalização, e não se tem ainda conhecimento aprofundado dos efeitos destes a longo prazo por serem, em sua maioria, frutos do consumo exacerbado das últimas décadas. Por esse motivo, eles têm se tornado o alvo de grande preocupação e também o foco de inúmeros trabalhos de prevenção, mitigação e remediação da contaminação ambiental (GEISSEN et al., 2015). São considerados contaminantes emergentes pesticidas, fertilizantes, fármacos, produtos de cuidados pessoais e limpeza, petróleo e derivados, materiais biológicos e químicos, nano – materiais e compostos, óleos, entre outros. Devido a grande variedade de tipos de materiais e de diversidade de ambientes contaminados são necessárias abordagens muito individuais, o que deixa mais lento o desenvolvimento dos trabalhos referentes à prevenção, mitigação e remediação de solo e água contaminados (SHAHID et al., 2021).

É inegável que contaminantes emergentes do tipo óleos, como petróleo e seus combustíveis e óleos derivados, óleos de cozinha residuais e de cuidados pessoais, são uma crescente preocupação, devido ao grande aumento no consumo relacionado às demandas geradas principalmente pelo crescimento populacional e os modelos culturais e econômicos vigentes na maior parte dos países. Além, de alguns destes materiais estarem envolvidos em grandes desastres ambientais (GAO et al., 2022 e BEYER et al., 2015), o descarte após o uso destes em local impróprio e/ou de maneira indevida gera inúmeros focos de contaminação de solo, água e vida (ZAHRI et al., 2021). Dentro desse contexto, o presente trabalho busca analisar uma forma de remediação da contaminação ambiental através da utilização de nanobastões na separação da água e óleo.

2. METODOLOGIA

Estudos teóricos são de grande auxílio no design de nanomateriais com características específicas (LEÃO et al, 2023) acelerando processos, reduzindo custos e diminuindo a poluição. Neste trabalho, empregamos a dinâmica dissipativa de partículas ou DPD - do inglês “*dissipative particle dynamics*”,

elaborada por HOOGERBRUGGE e KOELMA (1992) e descrita a partir da mecânica estatística por ESPAÑOL e WARREN (1995). Na DPD a força que atua em cada partícula do sistema é dada por:

$$F_i = \sum_{j \neq i} F_{ij}^C + \sum_{j \neq i} F_{ij}^D + \sum_{j \neq i} F_{ij}^R, \quad (1)$$

onde a força atuando na partícula i é a resultante do somatório das interações entre os pares ij , nos quais atua uma força conservativa derivada do potencial de interação externo, uma força dissipativa, e um último termo relacionado a forças aleatórias. A DPD utilizada no presente trabalho leva em conta uma aproximação do tipo “coarse-grained”, que é uma descrição simplificada das moléculas presentes em um sistema complexo. Neste caso, cada x ou nx moléculas são representadas por uma única partícula i do sistema. Neste trabalho, nossos nanobastões são inspirados no modelo de surfactantes proposto por KHEDR e STRIOLO, (2018), assim como os parâmetros para o campo de forças. O modelo foi implementado no pacote ESPResSO - “Extensible Simulation Package for Research on Soft Matter”, um software computacional aberto dedicado a dinâmicas de sistema de matéria mole (LIMBACH et al., 2006). Análises de pós-processamentos foram realizadas com programas construídos pelo grupo de pesquisa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caixa de simulação na figura 1, é formada pelos elementos do sistema de interesse água+óleo+nanobastões, levando em consideração a aproximação do tipo “coarse-grained” as moléculas de água e óleo serão representadas por partículas únicas de água e óleo, as quais se diferenciam através de parâmetros interação da DPD. Os nanobastões são compostos por uma fração igual de monômeros hidrofílicos e hidrofóbicos - recriando assim, parte das características de um surfactante, cada uma destas partes também se diferencia das demais partes e partículas na caixa através dos parâmetros de interação.

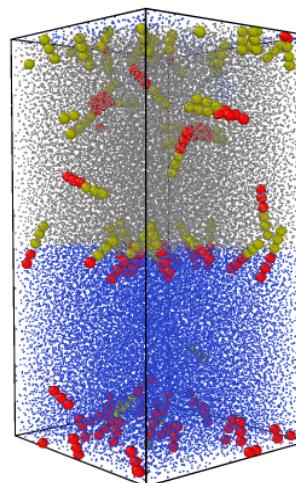


Figura 1: Caixa de simulação do sistema termalizado, com 50 nanobastões com 6 monômeros cada. O tamanho em unidades do diâmetro dos monômeros é de 40x40x80, nas direções x, y e z, respectivamente. As partículas de água na cor azul, óleo em cinza, nanobastões amarelo/vermelho - partes hidrofílicas/hidrofóbicas, respectivamente.

As partículas são inicialmente colocadas aleatoriamente na caixa de simulação. O sistema é termalizado até que se atinja o equilíbrio e a separação água-óleo, e logo após é feita a etapa de produção dos resultados. Nosso interesse é observar o papel dos nanobastões como tensoativos.

Na figura 1 podemos observar uma foto do sistema para um caso específico, onde temos 50 nanobastões dentro da caixa, cada um tem 6 monômeros, dos quais 3 são hidrofílicos e 3 hidrofóbicos, para além de um exemplo da construção do sistema, essa foto é o resultado de como o sistema se encontra ao fim da dinâmica. A água e o óleo se separam, e em relação aos nanobastões podemos observar que há um acúmulo deles na interface entre os fluidos, e alguns daqueles que não estão na interface estão formando aglomerados (micelas) nos *bulks* de água ou óleo.

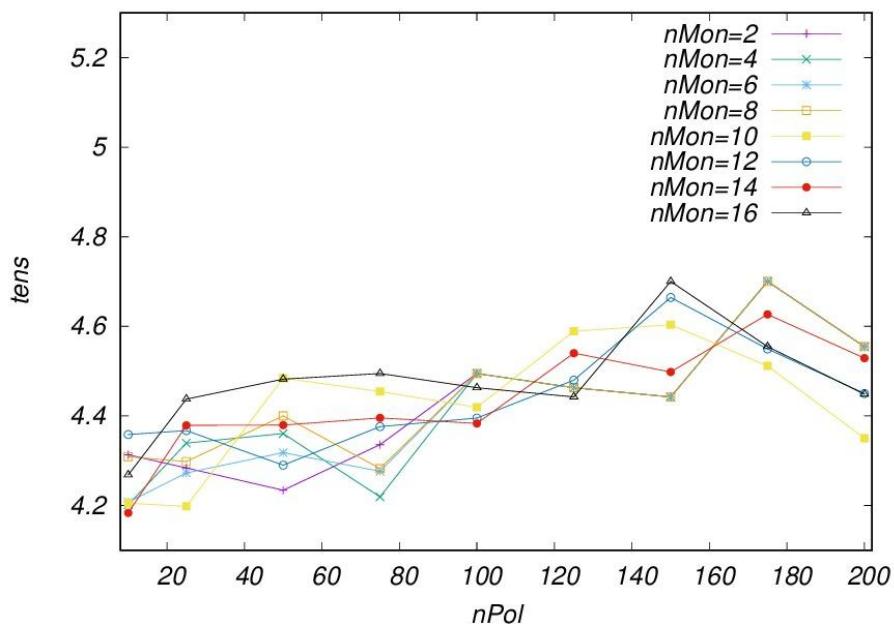


Figura 2: Gráfico da tensão superficial da interface versus número de nanobastões no sistema, cada linha colorida representa um número de monômeros em cada nanobastão.

Podemos observar na figura 2, que para uma mesma quantidade de monômeros necessitamos de uma quantidade maior de nanobastões dentro da caixa de simulação para que a tensão superficial atinja o seu máximo e depois decaia, comportamento esse característico (e esperado) dos surfactantes - diminuição da tensão superficial. Tal comportamento se assemelha ao observado na concentração micelar crítica de surfactantes. A diminuição da tensão superficial e após o máximo está relacionada com a agregação dos nanobastões em micelas.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos até o presente momento e mostrados aqui são apenas uma pequena prévia de análises muito iniciais ainda sobre o sistema apresentado. Até o presente momento, conseguimos apenas traçar uma simples relação entre o aumento da tensão superficial até seu valor máximo, conhecida como tensão superficial crítica, e sua diminuição, em relação à quantidade de nanobastões no sistema. Onde, para a mesma quantidade de monômeros em

cada nanobastões necessita-se de uma quantidade maior de nanobastões no sistema para que ocorra esse aumento/queda no valor da tensão superficial.

Contudo, análises mais específicas são necessárias e estão sendo realizadas, como quais as relações entre a quantidade de monômeros em cada nanobastão e de nanobastões no sistema, e a saturação de nanobastões na interface, na formação de agregados, e no tamanho e geometria desses agregados. Também precisamos verificar as distribuições de densidade em relação aos tipos de partículas na caixa (tipos: água, óleo, hidrofílicas e hidrofóbicas), para poder compreender como se dá a separação água e óleo neste sistema, se é total ou parcial, buscando analisar a eficiência da utilização dos nanobastões neste problema específico

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SCHRIKS, M.; HERINGA, M. B.; VAN DER KOOI, M. M. E.; VOOGT, P.; VAN WEZEL, A. P. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. **Water Research**, v.44, p.461-476, 2010.
- GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; VAN DER PLOEG, M.; VAN DE ZEE, S. E.A.T.M.; RITSEMA, C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v.3, p. 57-65, 2015.
- SHAHID, M. S.; KASHIF, A.; FUWARD, A.; CHOI, Y. Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water – A critical review. **Coordination Chemistry Reviews**, v.442, p. 213993-214009, 2021.
- GAO, H.; WU, M.; LIU, H.; XU Y.; LIU, Z. Effect of petroleum hydrocarbon pollution levels on the soil microecosystem and ecological function. **Environmental Pollution**, v.293, p.118511, 2022.
- BEYER, J.; TRANNUM, H. C.; BAKKE, T.; HODSON, P. V.; COLLIER, T. K. Environmental effects of the Deepwater Horizon oil spill: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v.110, p. 28-51, 2016.
- ZAHRI, K.N.M.; ZULKHARNAIN, A.; SABRI, S.; GOMEZ-FUENTES, C.; AHMAD, S.A. Research Trends of Biodegradation of Cooking Oil in Antarctica from 2001 to 2021: A Bibliometric Analysis Based on the Scopus Database. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v.18, n.4, p.2050, 2021.
- LEÃO, M. F; VENDRAME, L F. O.; FAGAN, S. B.; DA SILVA, I. Z.; JAURIS, I. M.; BORDIN, J. R.; DE MATOS, C. F. . Combining multi-scale simulations and experiments to unveil the adsorption of blue methylene in graphene tridimensional based materials. **Molecular Systems Design and Engineering**, v.8, p.666, 2023.
- HOOGERBRUGE, P.J.; KOELMA, J.M.V. Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics. **Europhys. Lett.**, v.19, n.3, p. 155-160, 1992.
- ESPAÑOL P.; WARREN, P. Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics. **Europhys. Lett.**, v.30, n.4, p. 191-196, 1995.
- KHEDR, A.; STRIOLO, A. DPD Parameters Estimation for Simultaneously Simulating Water–Oil Interfaces and Aqueous Nonionic Surfactants. **J. Chem. Theory Comput.**, v.14, p.6460–6471, 2018.
- LIMBACH, H.J.; ARNOLD, A.; MANN, B.A.; HOLM, C. ESPResSo—an extensible simulation package for research on soft matter systems. **Computer Physics Communications**, v. 174, p. 704-727, 2006.