

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DA TENSÃO INTERFACIAL ÁGUA-ÓLEO NA PRESENÇA DE NANOBASTÕES EM CASO BULK E NANOCONFINADO

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

¹Universidade Federal de Pelotas – xapereira09@gmail.com

²Universidade Federal de Santa Maria – carolina.matos@ufsm.br

³Universidade Federal de Pelotas – jrbordin@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a contaminação ambiental e da água, as quais implicam diretamente na vida e qualidade de vida humana e do meio ambiente, é um dos principais problemas que a sociedade moderna enfrenta (SANTOS et al., 2025). Dentre os diferentes tipos de poluentes, as águas residuais oleosas formadas por hidrocarbonetos oleosos são produzidas de forma extensiva, advindas de toda a cadeia produtiva, de utilização e descarte, além de derramamentos, de óleos vegetais, petróleo e derivados. As chamadas águas inteligentes - águas com surfactantes e outros químicos, utilizadas em técnicas de recuperação avançada de petróleo, também são uma outra categoria similar de poluentes. Estes dois grupos de águas contaminadas e contaminantes, em sua grande maioria, além de não possuírem legislação de uso e consumo, não apresentam grande quantidade de estudos a respeito dos efeitos destes sobre espécies específicas de fauna e flora a curto, médio e longo prazo. Sendo os contaminantes presentes nestas águas ainda não retirados totalmente através dos meios tradicionais de purificação e descontaminação de água (GAO et al., 2015 e YU et al., 2017, SHAHID et al. 2021, SANTOS et al. 2025). O presente trabalho, dentro deste contexto, busca investigar uma forma de remediação da contaminação ambiental através da utilização de nanobastões aplicados na separação da água e óleo. Além de propor uma investigação sobre uma possível utilização de nanobastões na substituição dos surfactantes tradicionais na recuperação avançada de petróleo.

2. METODOLOGIA

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. Os

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 gratuito e livre 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

O objetivo do presente trabalho é investigar o comportamento de nanobastões di tipo Janus (NBs) - meio hidrofílico e meio hidrofóbico, na interface de separação água-óleo sob duas condições distintas: (i) sistema bulk - filmes finos de água e óleo com NBs, sob condições de contorno totalmente periódicas e (ii) um sistema nanoconfinado onde a mistura fluida de água e óleo estava confinada entre duas placas puramente repulsivas. A utilização de DPD busca analisar e comparar o efeito do comprimento e do confinamento dos NBs com 2,4 e 6 monômeros na tensão interfacial, automontagem e adsorção na interface óleo-água.

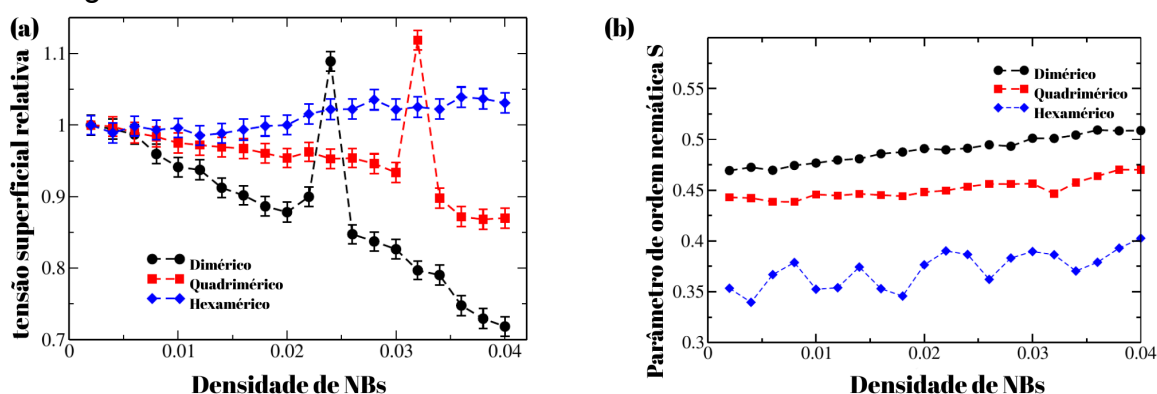


Figura 1: (a) Tensão de interface relativa em função da densidade dos nanobastões para o sistema bulk. Os valores são normalizados pela tensão superficial do sistema na ausência de nanobarras ($\rho_{NR} = 0,0$). (b) Parâmetro de ordem nemático S para NRs nas interfaces óleo-água.

Na figura 1(a) pode ser observado o comportamento da tensão superficial relativa de acordo com a variação da densidade de nanobastões presentes no sistema, para três casos distintos de tamanhos dos NBs. No caso dos NBs diméricos há uma redução na tensão interfacial e uma descontinuidade para uma densidade de $\rho_{NR} = 0,024$. De maneira semelhante para o caso dos NBs quadriméricos, a descontinuidade ocorre para $\rho_{NR} = 0,032$. Esse comportamento decrescente é característico de surfactantes, que tipicamente reduzem a tensão interfacial. No entanto, os NBs hexaméricos exibem um comportamento diferente. Em vez de diminuir a tensão interfacial, eles a aumentam ligeiramente em comparação com o caso sem NBS, e nenhuma descontinuidade é observada. Este fenômeno pode ser atribuído a dois fatores principais. Primeiro, à medida que o comprimento do NBs aumenta, restrições geométricas podem dificultar sua ida e permanência na interface. De forma que, os nanobastões mais longos podem apresentar uma dificuldade para se alinhar de forma ideal na interface, reduzindo assim seu efeito semelhante ao surfactante. Segundo, as interações interpartículas tornam-se mais pronunciadas com o aumento do comprimento do NBs potencialmente levando à agregação ou desalinhamento. Para corroborar

essa interpretação a Figura 1.(b) mostra o comportamento do parâmetro de ordem nemática S para NBs adsorvidos nas duas interfaces presentes na caixa de simulação, localizadas em $z \approx 17,0$ e $z \approx 47,0$ visualizados nos perfis de densidade que foram montados mas não apresentados neste resumo. Os NBs diméricos e quadriméricos apresentam valores mais elevados de S em comparação aos hexaméricos, indicando um maior grau de ordem orientacional na interface, o que justifica a obtenção de comportamentos semelhantes aos surfactantes.

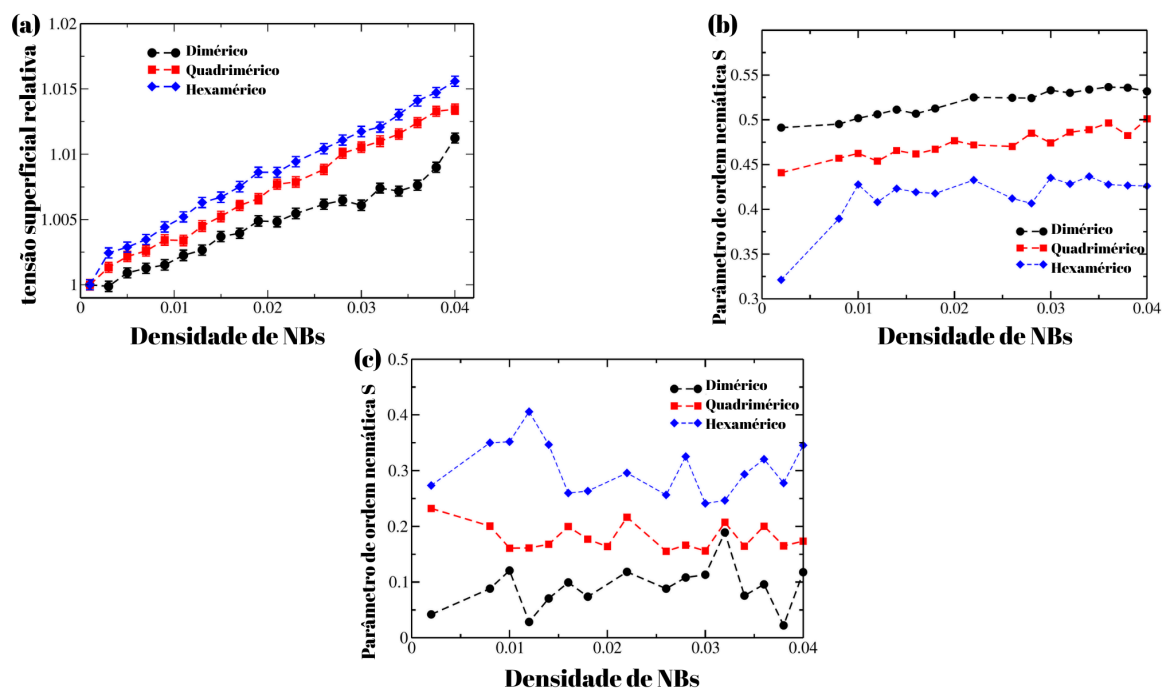


Figura (2): (a) Tensão da interface relativa em função da densidade de nanobastões para o sistema nanoconfinado. Os valores são normalizados pela tensão superficial do sistema na ausência de nanobastões ($pNR = 0,0$). (b) Parâmetro de ordem nemático para nanobastões na interface óleo-água no centro da caixa, $z = 25,0$, e (c) para nanobastões nas interfaces líquido-sólido, $z < 5,0$ ou $z > 45,0$.

No caso da figura 2(a) pode ser observado o comportamento da tensão superficial relativa de acordo com a variação da densidade de nanobastões para o caso nanoconfinado, podemos notar que para todos os tamanho de NBs a tensão aumenta. Com um aumento mais notável no caso de NBs hexaméricos. Esses resultados indicam que no confinamento até mesmo os NBs menores sofrem restrições estéricas que dificultam sua adsorção na interface, reduzindo sua atuação como uma estrutura com comportamento semelhante ao dos surfactantes. Já na Figura 2(b) o parâmetro de ordem nemática S na interface óleo-água sob confinamento segue uma tendência semelhante ao caso não confinado. Onde os nanobastões diméricos exibem o maior grau de alinhamento, e S diminui progressivamente com o aumento do comprimento dos nanobastões. Isso confirma que a ordenação orientacional na interface líquido-líquido é mais favorável para nanobastões mais curtos. No entanto, nas interfaces líquido-sólido, a tendência se inverte, como pode ser observado na figura 2(c). A qual revela que os NBs hexaméricos apresentam um grau significativamente maior de ordenação nemática. Isso sugere que, sob forte confinamento próximo das paredes sólidas, os NBs mais longos se alinham preferencialmente devido a restrições

geométricas, levando a um ordenamento aprimorado apesar de apresentarem uma menor atividade na interface.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que no caso bulk os nanobastões do tipo diméricos (dois monômeros) reduzem efetivamente a tensão interfacial, alinhando-se eficientemente na interface líquido-líquido óleo-água. Porém no caso nanoconfinado os nanobastões não apresentam redução da tensão interfacial água-óleo. Já a análise do parâmetro de ordem nemático no caso bulk mostrou uma maior facilidade de organização na interface para os nanobastões menores com 2 e 4 monômeros o que justifica os NBs com 6 monômeros não apresentarem uma redução significativa da tensão interfacial - já que estes não apresentam grande presença organizacional na interface. Esse comportamento de S na interface líquido-líquido se mantém para o caso nanoconfinado. Já na interface líquido-sólido o comportamento de S é totalmente ao contrário, mostrando que os NBs com 6 monômeros apresentam uma organização orientacional relativamente maior nesta interface que os demais tipos de nanobastões. Contudo, no caso nanoconfinado não foi observado diminuição na tensão interfacial, comportamentos semelhantes ao de surfactantes para nenhum dos tipos de nanobastões estudados. Os resultados obtidos nesta investigação pavimentam o caminho para o design racional de materiais nanoestruturados tanto no caso de tratamento de águas residuais oleosas, quanto na possibilidade de utilização de nanomateriais na recuperação avançada de petróleo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SANTOS, A. P.; JAURIS, C. F. M.; BORDIN, J.R. Interfacial Behavior of Janus Nanorods: A Dissipative Particle Dynamics (DPD) Study on Water–Oil Systems and Nanoconfinement. **Water** 17(8), 1128, 2025.
- 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.
- LI YU; MEI HAN; FANG HE. A review of treating oily wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, p.S1913-S1922, 2017
- 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.