

IFUSP - Instituto de Física da USP

RELATÓRIO FINAL DA INICIAÇÃO CIENTÍFICA:

**Estudos de interfaces surfactantes-salmoura-óleo:
introdução à simulação molecular e sonificação**

ALUNA: Dan Ni Lin

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda

ANO 2020

PROGRAMA PIBIC

SUMÁRIO

SUMÁRIO	2
AGRADECIMENTOS	3
RESUMO	4
INTRODUÇÃO	4
METODOLOGIA	5
RESULTADOS	10
CONCLUSÃO	12
REFERÊNCIAS	12

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr Caetano Rodrigues Mirando por ser meu primeiro mestre de pesquisa e também pelas orientações.

Ao Dr Alessandro Kirch pelo grande apoio e paciência nesta iniciação científica.

À bolsa PIBIC pelo financiamento da pesquisa, tornando possível a produção deste trabalho.

RESUMO

As técnicas de recuperação melhorada (EOR-Enhanced Oil Recovery) estão relacionadas com o conhecimento das composições da interface óleo/salmoura. Desse modo é importante estudar os parâmetros que influenciam as propriedades interfaciais e para isso tem-se utilizado a dinâmica molecular e a sonificação. Nesta iniciação científica tem-se como objeto de estudo as interfaces do heptano/salmoura e tolueno/salmoura em que se investigará a formação ou não dos diferentes tipos de oligômeros da água nas suas interfaces e vizinhanças. Como resultado verificou-se que a formação de oligômeros é influenciada pela interação com o óleo na interface, podendo-se avaliar a extensão desse efeito na fase aquosa. Além disso os principais oligômeros formados em ambas as interfaces foram os tipos pentâmeros, boats, books, bags, tetramers e chairs. Finalmente, com técnicas de sonificação, pôde-se ter uma percepção mais abrangente do efeito da interface na formação dos diferentes oligômeros na fase aquosa. Essa abordagem pode ser importante na disseminação do conhecimento ao promover a inclusão de pessoas com deficiência visual à ciência das interfaces e engenharia do petróleo.

Palavras chaves: Dinâmica molecular, interface, petróleo, sonificação, ligação de hidrogênio e oligômeros.

INTRODUÇÃO

O processo de extração do petróleo são dividido em 3 fases: a extração primária que ocorre naturalmente devido ao gradiente de pressão entre o reservatório e a superfície depois de perfurado; a extração secundária que consiste na injeção de fluido e finalmente o terceiro tipo de recuperação conhecido como recuperação melhorada (EOR na sigla em inglês) que consiste na injeção de componentes químicos como salmoura para aumentar a molhabilidade do reservatório e assim otimizar a sua extração. Entretanto, com as técnicas atuais de EOR, geralmente mais de 60% do volume total do óleo permanece no reservatório, sendo assim é necessário aprimorar ainda mais tal método de extração[1].

Atualmente é possível melhorar o processo de extração por meio da manipulação química das propriedades dos componentes da interface óleo/salmoura. Com o objetivo de obter bons fluidos de injeção manipulam-se as propriedades química e a composição da salmoura. Como consequência, o desenvolvimento da salmoura de baixa salinidade que é muito utilizado como fluido de injeção no EOR para óleos leves, cujo produto tem diminuído a tensão interfacial (IFT) do óleo/salmoura/rocha, aprimorando a extração de petróleo dos reservatórios. Entretanto, tal aplicação depende da composição do óleo e das condições das rochas reservatórios, sendo assim de modo a desenvolver um fluido de injeção de salmoura ideal para o EOR é interessante estudar os parâmetros que influenciam os fenômenos interfaciais[1].

As ligações de hidrogênio desempenham um papel importante nas propriedades interfaciais e por isso é essencial investigar sua estrutura na interface óleo/salmoura. Elas são consequência da interação dos dipolos elétricos da água. Deste modo cada hidrogênio adquire uma carga parcialmente positiva, enquanto o oxigênio passa a possuir uma carga parcial negativa. Como consequência haverá uma atração eletrostática entre o oxigênio, mais negativo, de uma molécula e o hidrogênio, mais positivo, de outra molécula de água, unindo fortemente estas moléculas. Esta é a chamada ponte de hidrogênio. Tais ligações podem formar padrões geométricos conhecidos como oligômeros. Na fase bulk da água diversos padrões geométricos podem ser formados, sendo os principais mostrados na figura 4 [2].

Esse estudo pode ser beneficiado ao aliar-se dados estatísticos com técnicas de sonificação. A sonificação pode ser entendida como a utilização de ‘sentença não falada’ para passar informação. Em outras palavras, ela é a transformação dos dados em um sinal acústico, para facilitar a comunicação ou interpretação. Ela é interdisciplinar, integrando conceitos de percepção humana, acústica, ‘design’, artes, e engenharia[3]. Além disso, pode ser utilizada como uma ferramenta de acessibilidade para as pessoas cegas.

Nesta iniciação científica é utilizado a dinâmica molecular (MD) para gerar dados consistentes para o IFT do óleo/salmoura com condições termodinâmicas pré-estabelecidas como descrito na referência [1]. Com a ajuda do ChemNetwork foi possível identificar os tipos e quantidades de oligômeros formados. Além disso, desenvolvemos ferramentas de pós-processamento para extrair dados estatísticos sobre a formação de oligômeros na fase aquosa. Esse dados foram posteriormente convertidos em frequências audíveis através de técnicas de sonificação. Essa técnica permite analisar diversos oligômeros e a influência da interface nessas estruturas em virtude da grande capacidade auditiva de diferenciar sons compostos por várias frequências e timbres.

METODOLOGIA

Modelo molecular

Foi investigado o fluido salmoura das interfaces heptano/salmoura e tolueno/salmoura obtidos por meio da MD que tem uma composição aproximada de Na^+ (30.59%), K^+ (1.11%), Ca^{+2} (1.28%), Mg^{+2} (3.88%) e SO_4^{-2} (7.89%).

O modelo da interface óleo/salmoura foi criado colocando junto a salmoura e o óleo ambas com mesmas dimensões de uma caixa de simulação de 80x80x160 (Å^3). Para a obtenção das densidades de cada fase, todas as moléculas e íons foram adicionados aleatoriamente e orientados utilizando o pacote PACKMOL. O número total de átomos no sistema está em torno de 95,000 à 110,000.

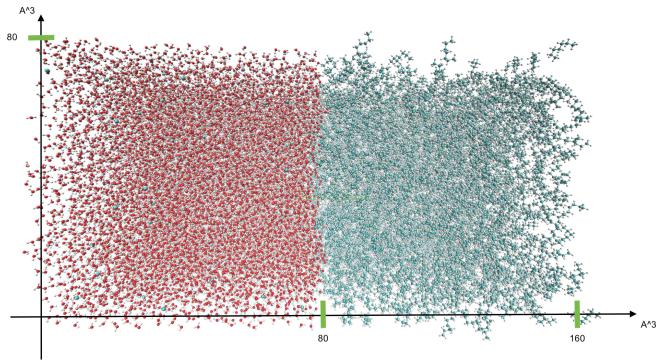


Figura 1. Modelo molecular utilizado, onde a parte vermelha é a salmoura e o azul é o óleo (esquema válido para heptano/salmoura e tolueno/salmoura).

Dinâmica Molecular

A simulação da dinâmica molecular foi feita com a utilização do *Large Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) software* [8]. Foi utilizado o seguinte campo de forças para a simulação da água contida na salmoura em contato com o óleo: SPCE-FH. Além disso, a simulação MD é realizada com a utilização de condição de contorno periódico e nas condições NPT com 300 k e 1 atm [4]. Indicar o modelo do potencial interatômico dos hidrocarbonetos.

Uma vez com todos esses dados em mão, o LAMMPS resolve as equações de Newton em função do tempo. Como resultado obtém-se a evolução temporal da posição e velocidade dos átomos (trajetória) que é o conjunto de posições e velocidades de cada partícula ao longo do tempo t.

$$\begin{aligned}
 & \boxed{\begin{array}{l} \downarrow \\ F(t) = f(x) \\ a(t) = F(t)/m \\ v(t+\Delta t) = v(t)+a(t)\Delta t \\ x(t+\Delta t) = x(t)+v(t)\Delta t+a(t)\frac{\Delta t^2}{2} \end{array}}
 \end{aligned}$$

Figura 2. Conjunto de equações utilizados na MD para obtenção da trajetória dos átomos.

Oligômeros

As propriedades dos fluidos são em geral determinados pelas interações intermoleculares locais como as ligações de hidrogênio. Apesar de uma única molécula H₂O possuir uma estrutura geométrica simples, a água líquida apresenta a formação de diversos oligômeros (ver figura 4) como resultado das ligações de hidrogênio. É esperado que na interface óleo/salmoura tenha uma significativa mudança com relação ao fenômeno anteriormente descrito, já que o óleo possui propriedades intermoleculares diferentes da água. Diante disso, é importante determinar a dinâmica da água relacionada a formação de oligômeros ou em outras palavras: formação de estruturas geométricas na água causada pelas interações intermoleculares.

Para a verificação de quais oligômeros são formados é utilizado o ChemNetworks [6], cujo método de análise é baseado em critérios geométricos: a ligação de hidrogênio formado entre as moléculas da água são convertidos num objeto de análise formado por vértices e arestas (ver figura 3). Por meio desse objeto é possível acessar as informações da rede formada por água, como a rede está distribuída no líquido e o ângulo de conexão formada em cada 'node'. Com essas informações é possível analisar o padrão de rede, identificando os tipos de oligômeros como hexâmeros, pentâmeros, entre outros (ver figura 3)[4].

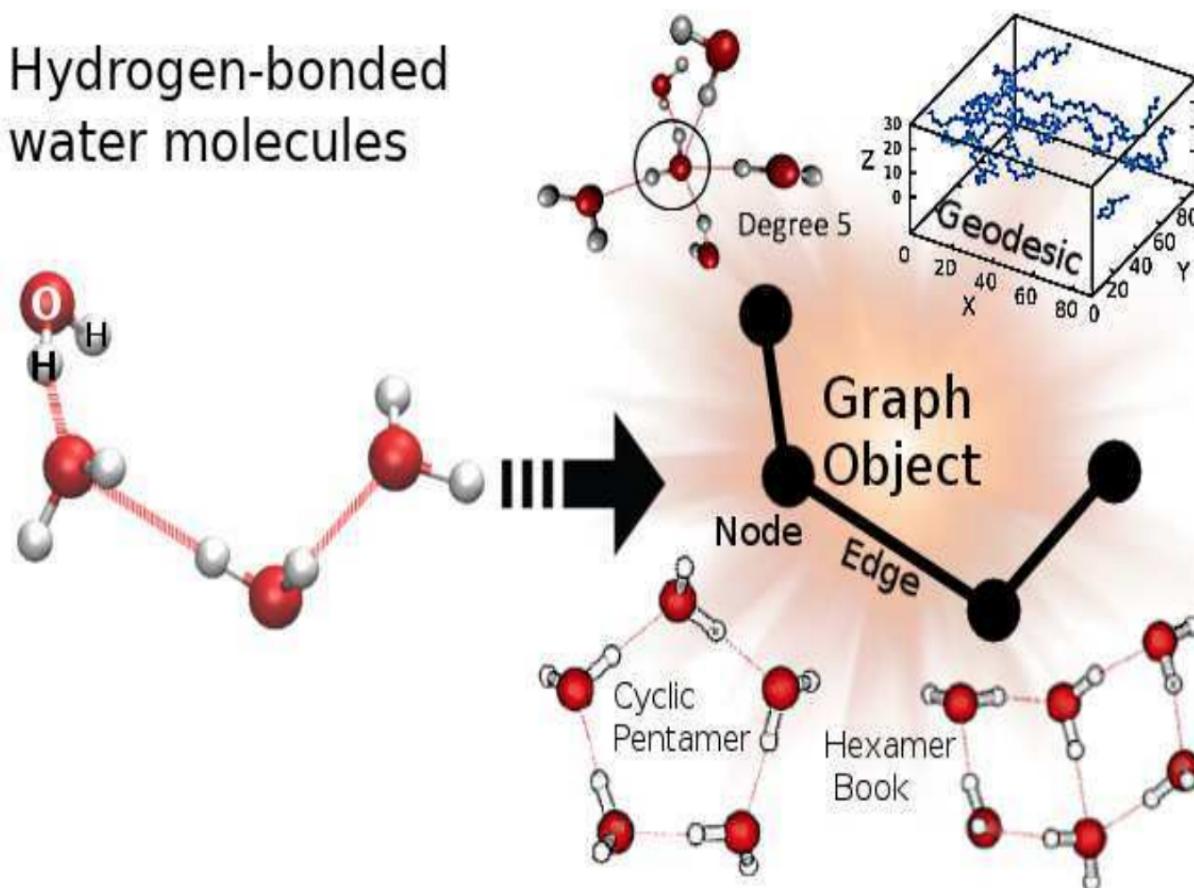


Figura 3. Identificação dos tipos de oligômeros [5].

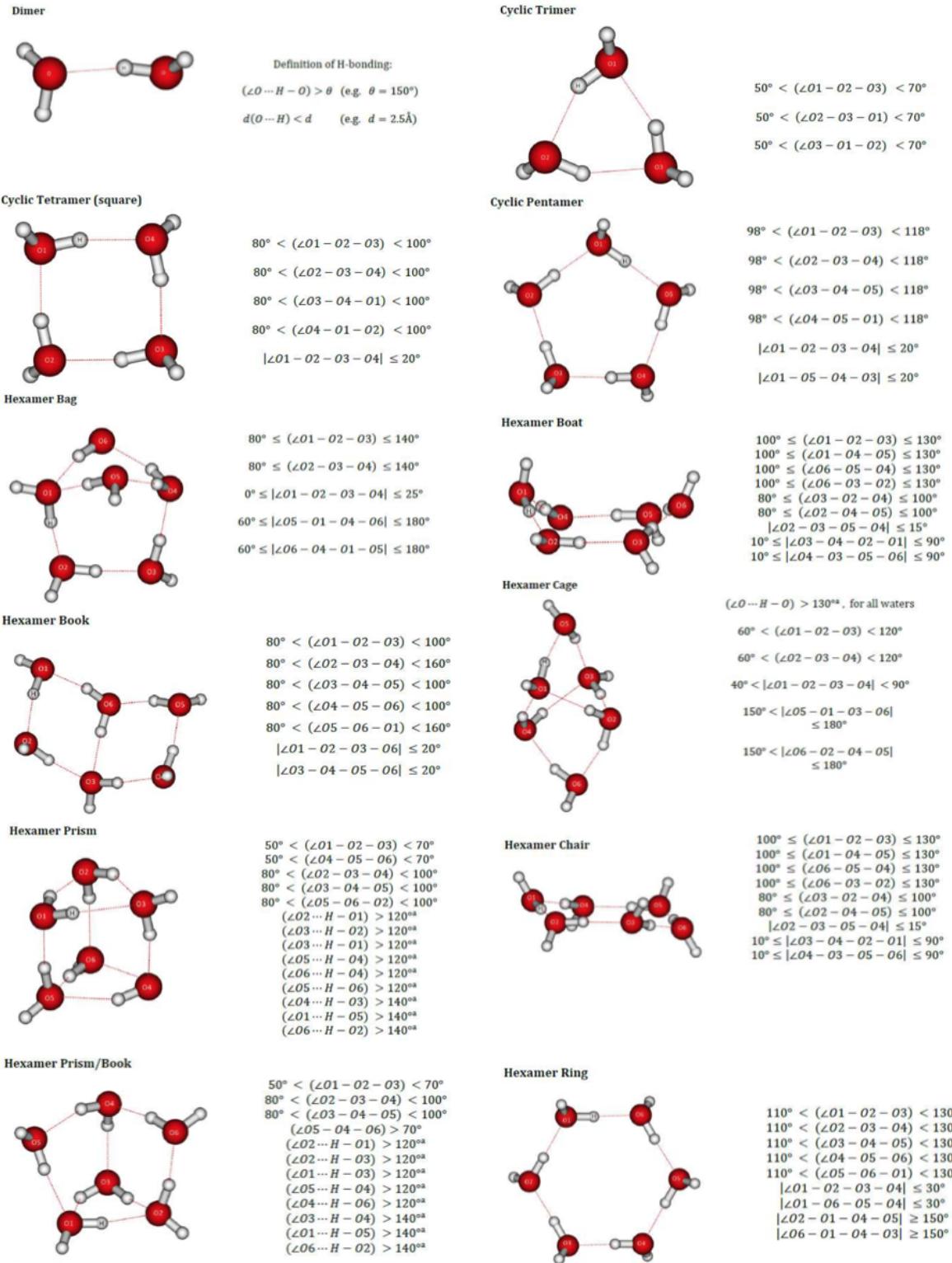


Figura 4. Critério geométrico dos tipos de oligômeros que pode ser encontrados na água [6].

Organização de dados e representação gráfica dos oligômeros

A organização dos dados é uma parte crucial desta iniciação científica, pois devido à dinâmica molecular e o ChemNetworks são gerados vários arquivos que contém as posições dos oligômeros formados e é com elas que iremos fazer os gráficos e a sonificação.

Foram desenvolvidas ferramentas de análise (pós-processamento) para extrair grandezas estatísticas, como a média e desvio padrão, a partir do arquivo de trajetórias provenientes de simulações de dinâmica molecular da interface óleo/salmoura [7] e também códigos que criam os gráficos para cada tipo de oligômero nas interfaces de heptano.

Sonificação

Na parte da sonificação utilizou-se o python e o supercollider em que foram elaborados um código em python, empregando o módulo Pyaudio e 4 códigos no supercollider, empregando as funções Pbind e Synthdef.

A sonificação se baseia em multiplicar os valores dos eixos x e y dos gráficos de cada tipo de oligômero e somar por 440 para obter um valor de frequência audível. Feito isso, obtém-se uma lista de frequências e é feita a sonificação no programa que tem como input essa lista e o output é o som.

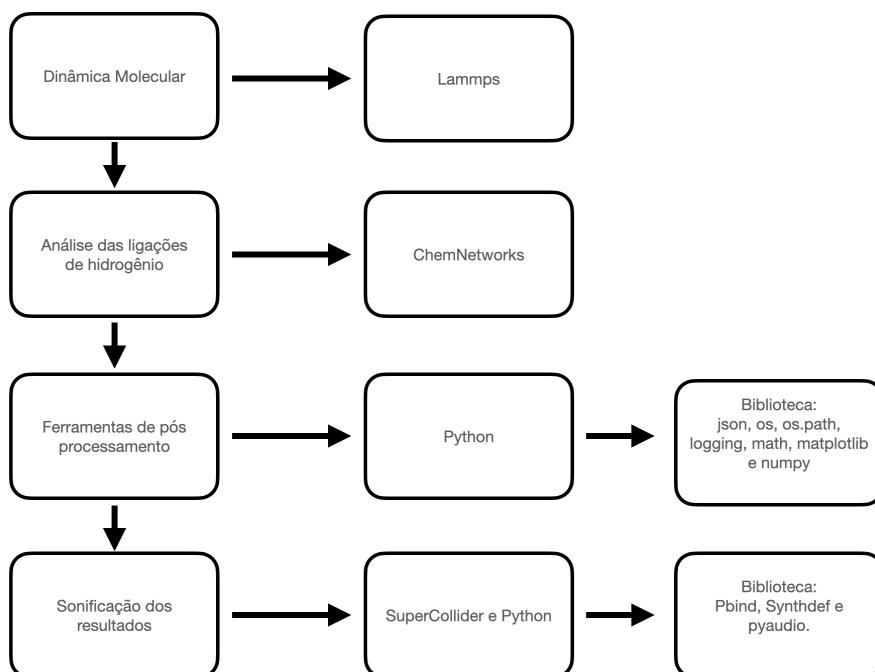
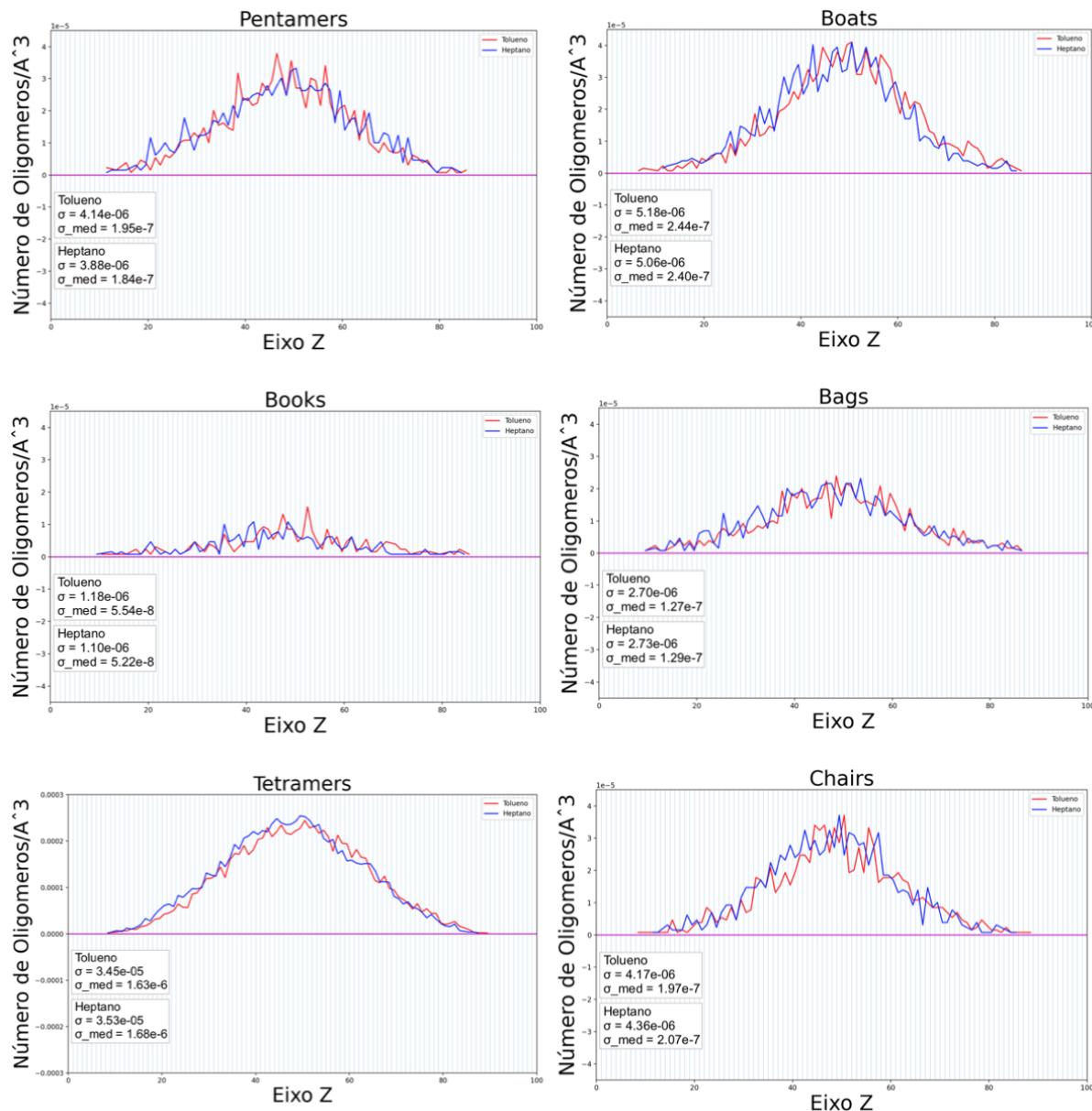


Figura 5. Esquema dos processos de obtenção de dados e da sonificação.

RESULTADOS

Como resultado da dinâmica molecular e do programa ChemNetworks obtivemos os seguintes oligômeros:



Perceba que a formação dos tipos de oligômeros foi a mesma para os dois sistemas de interfaces estudados e as suas quantidades também foram semelhantes. Além disso, percebe-se que a medida nos aproximamos dos extremos a quantidade de oligômero vai diminuindo. Uma explicação seria devido à interação da água com o óleo o que ocasionou a quebra das interações intermoleculares, não ocorrendo a formação dos oligômeros.

Com base nos gráficos foi feito as sonificações dos tipos de oligômeros:
O Python gera som mais discreto e o Superollider gera um som mais orgânico.

1)Utilizando-se python para o heptano:

- Bag: [Bags - hep.m4a](#)
- Boat: [Boats - hep.m4a](#)
- Book: [book - hep.m4a](#)
- Chair: [Chair - hep.m4a](#)
- Pentamer: [pentamers - hep.m4a](#)
- Tetramer: [tetramers -hep.m4a](#)

2)Utilizando-se python para o tolueno:

- Bag: [Boat - tol.m4a](#)
- Boat: [Boat - tol.m4a](#)
- Book: [book - tol.m4a](#)
- Chair: [Chair - tol.m4a](#)
- Pentamer: [pentamers - tol.m4a](#)
- Tetramer: [tetramers - tol.m4a](#)

3)Utilizando-se SuperCollider para o heptano:

- Bag: [Bag - hep.m4a](#)
- Boat: [Boat - hep.m4a](#)
- Book: [Book - hep.m4a](#)
- Chair: [Chair - hep.m4a](#)
- Pentamer: [Pentamer - hep.m4a](#)
- Tetramer: [Tetramers - hep.m4a](#)
- Junto: [Tudo - hep.m4a](#)
- Junto_versão2: [Tudo - orquestra - hep.m4a](#)

4)Utilizando-se SuperCollider para o tolueno:

- Bag: [Bag - tol.m4a](#)
- Boat: [Boat - tol.m4a](#)
- Book: [Book - tol.m4a](#)
- Chair: [Chair - tol.m4a](#)
- Pentamer: [Pentamer - tol.m4a](#)
- Tetramer: [Tetramers - tol.m4a](#)
- Todos os oligômeros: [Tudo - tol.m4a](#)
- Todos os oligômeros_versão2: [Tudo - variação ritmica - tol.m4](#)

Abaixo seguem vídeos demonstrativos da sonificação:

1)Python: <https://youtu.be/aNpsmwI7vDw>

2)SuperCollider: <https://youtu.be/8WILGPNrMGk>

Como resultado da sonificação, percebe-se que é possível diferenciar cada tipo de oligômero do outro, entretanto não é possível diferenciar o som das interfaces heptano e tolueno.

CONCLUSÃO

Nesta iniciação científica utilizou-se a dinâmica molecular, Chemnetworks para análise das ligações de hidrogênio e a sonificação para estudar as interfaces salmoura e óleo. Em particular, analisamos a formação de oligômeros na fase aquosa da interface óleo/salmoura e como os diferentes modelos de óleo (heptano e tolueno) influenciam essa propriedade. Finalmente, a combinação de técnicas de sonificação com análise da rede de ligações de hidrogênio tem se mostrado útil para a diferenciação dos tipos de oligômeros e também pode-se tornar uma nova forma de acessibilidade para pessoas que não conseguem enxergar e também uma maneira criativa de interpretar dados.

REFERÊNCIAS

- [1] Brine–Oil Interfacial Tension Modeling: Assessment of Machine Learning Techniques Combined with Molecular Dynamics; Aleksandro Kirch, Yuri M. Celaschi, James M. de Almeida, and Caetano R. Miranda.
- [2] IMPORTÂNCIA DA ÁGUA E SUAS PROPRIEDADES PARA A VIDA Eleonora Cano Carmona¹, Cárol Cabral Terrone², Juliana Montesino de Freitas Nascimento³, Dejanira Franceschi de Angelis⁴.
- [3] FRYISINGER, Steven P. A Brief History of Auditory Data Representation to the 1980s. First Symposium on Auditory Graphs, Limerick, Ireland, 10 july 2005. Limerick:Ireland,2005.
- [4] Design and Characterization of Nanofluidic-Based Systems by Multiscale Molecular Simulations, [Kirch, Aleksandro](#).
- [5] Figura retirada de 10.11606/T.43.2018.tde-28092018-152059
- [6] ChemNetworks A Complex Network Analysis Tool For Chemical Systems, User's Manual, Version 1.0, November 2013.
- [7] Brine–Oil Interfacial Tension Modeling: Assessment of Machine Learning Techniques Combined with Molecular Dynamics.
- [8] <https://lammps.sandia.gov/doc/Manual.pdf> , acessado em 29 de agosto de 2020.

