

## **Desvendando interfaces fluído-fluído através de simulações moleculares e aprendizado de máquina**

Relatório de Iniciação Científica

Bolsa Fapesp

Orientador: Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda

Colaborador: Dr. Alexsandro Kirch

**Dan Ni Lin**

01 de março de 2021 - 30 de novembro de 2021

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>2</b>
<b>Objetivos</b>	<b>3</b>
<b>Introdução</b>	<b>3</b>
<b>Fundamentação teórica</b>	<b>5</b>
<b>Metodologia</b>	<b>8</b>
<b>Resultados</b>	<b>10</b>
<b>Conclusões</b>	<b>14</b>
<b>Referências</b>	<b>16</b>
<b>Anexo</b>	<b>17</b>

# Resumo

Dentre os desafios atuais na indústria de petróleo e gás está o controle das propriedades interfaciais com o objetivo de promover o aumento da produção de poços maduros e de fontes não convencionais. Recentemente, a injeção de salmoura de baixa salinidade vêm se destacando dentre as técnicas de recuperação melhorada de petróleo (EOR), tanto pelo apelo econômico quanto ambiental. Neste trabalho investigamos a relação entre propriedades estruturais dos fluidos e a tensão interfacial do sistema óleo/salmoura. Esse estudo é baseado em pós-processamento de simulações de dinâmica molecular e análises de dados usando aprendizado de máquina a fim de extrair tendências e correlações. A partir das trajetórias obtidas através de simulações prévias de dinâmica molecular, aplicamos um código próprio de pós-processamento para analisar parâmetros de ordem da interface, como curtoze dos ângulos de orientação das moléculas na interface e na fase bulk. Com base no ranqueamento das características estruturais que mais influenciam a tensão interfacial, percebemos que dentre as famílias de moléculas, a densidade de aromáticos e parafínicos despontou na lista de classificação. Além disso, percebemos que o sistema possui uma anisotropia, sendo que os anéis aromáticos apresentam um alto ordenamento na interface com orientação preferencial paralela ao plano. Também mostramos que a tensão interfacial e a largura da interface óleo-salmoura podem ser representados por um modelo linear. Por fim, criamos dois modelos de regressão linear, com erro inferior a 1,1 e R<sup>2</sup> superior a 0,85, indicando que os modelos de aprendizado de máquina construídos conseguiram capturar com bons resultados as informações da dinâmica molecular, cujos dados foram testados experimentalmente, garantindo a qualidade dos resultados obtidos.

**Palavras-chaves:** Aprendizado de Máquina, dinâmica molecular, tensão interfacial, óleo, salmoura.

# 1. Objetivos

O objetivo do trabalho foi relacionar propriedades estruturais da interface óleo/salmoura com a tensão interfacial. Para isso, criamos modelos de aprendizado de máquina capazes de prever a tensão interfacial em termos das propriedades estruturais utilizando dados do estudo prévio [1].

# 2. Introdução

Dentre os desafios atuais na indústria de petróleo e gás está o controle das propriedades interfaciais, favorecendo a mobilidade do fluido de interesse para aumentar o fator de recuperação de óleo. Técnicas de recuperação avançada de petróleo (EOR) visam a aumentar a produção de petróleo bruto dos reservatórios. Tais métodos são importantes para a segurança energética, pois as reservas são limitadas. Dentre as técnicas de EOR, a injeção de fluidos inteligentes busca diminuir a tensão interfacial óleo/salmoura, ou diminuir o valor da viscosidade do óleo.[2]

Sendo assim, entendimento dos fenômenos interfaciais é de suma importância para a indústria do petróleo uma vez que isso pode levar a um aumento na produção de petróleo. Em especial, uma diminuição na tensão interfacial entre o fluido injetado e o óleo aprisionado na rocha favorecendo a sua desorção e o seu deslocamento, o que pode levar a um aumento do fator de recuperação de óleo. Esta propriedade pode ser modificada através da manipulação do fluido injetado. Recentemente, a injeção de salmoura de baixa salinidade vêm se tornando uma interessante possibilidade dentre as técnicas de recuperação melhorada de petróleo, tanto pelo apelo econômico quanto ambiental e também pelas suas propriedades surfactantes.[1]

Num estudo prévio liderado pelo Prof. Caetano Miranda (Alexsandro Kirch et al. [1]), foi combinado técnicas de aprendizado de máquina (ML) com simulações de dinâmica molecular (MD) para prever o valor da tensão interfacial entre óleo/salmoura (IFT), utilizando o *Gradient Boosting* (GB) e o método de regressão linear. Com base em algoritmos do GB, os autores observaram que o IFT está relacionado aos atributos do óleo e a concentração de salinidade, e nenhum íon específico domina as alterações de IFT. Quanto ao modelo de LR obtido foi validado contra MD e dados experimentais da literatura, o erro variou até 2% e 9%, respectivamente, mostrando uma robusta e consistente transferibilidade de dados. A combinação de simulações de MD e técnicas de ML pode fornecer uma determinação de IFT rápida e econômica ao longo múltiplas e complexas interfaces fluido – fluido e fluido – sólido. [1]

Em outro estudo feito por Makoto Kunieda et al. [2], foi investigado a interface água e óleo leve usando a dinâmica molecular. Verificou-se que a classe de moléculas aromáticas concentra-se na região de interface, enquanto os demais hidrocarbonetos foram distribuídos uniformemente por toda a fase oleosa. A pesquisa mostrou que a auto-acumulação de aromáticos na interface óleo-água é explicada pela formação dos assim chamados "weak hydrogen bonds" entre as moléculas aromáticas e a água, o que leva a obtenção de um valor menor de IFT quando comparada com outras interfaces água-óleo. As formações de camadas ricas em aromáticos na interface podem ser um fator determinante nos processos de EOR [2].

O presente trabalho tem como base o estudo precedente [1] em que foi investigada a relação entre a tensão interfacial e a composição dos fluidos. Utilizando os dados de tensão interfacial e a composição dos fluidos deste estudo, agora buscamos compreender como a tensão interfacial está relacionada com características estruturais das moléculas dos fluidos na interface. Buscamos entender mais a fundo sobre os parâmetros estruturais na interface óleo-salmoura de baixa salinidade. Em particular, buscamos relacionar parâmetros de ordem com a tensão interfacial a fim de propor melhorias nos processos de EOR.

### 3. Fundamentação teórica

Nesta seção será apresentado sobre a Tensão Interfacial e alguns parâmetros de ordem (Curtose, Entropia de Shannon e Tortuosidade) para fornecer embasamento teórico ao leitor de modo a compreender este trabalho de iniciação científica.

A tensão interfacial está relacionada com a molhabilidade, pressão capilar, permeabilidade relativa, sendo importante para entender as características do reservatório, simular cenários de produção e por fim analisar a viabilidade do projeto. Junto a isso, dado a relevância da tensão interfacial para o processo de extração de petróleo, buscamos relacionar parâmetros de ordem com a tensão interfacial a fim de propor melhorias nos processos de EOR e também dar uma visão inovadora no âmbito acadêmico sobre essa relação.

#### TENSÃO INTERFACIAL

No livro “*Petroleum Reservoir fluid and rock properties*” de Abhijith Y.Dandekar, ele descreve que quando mais de uma fase fluida está presente, pelo menos três conjuntos de forças ativas precisam ser considerados; assim, para um sistema de dois fluidos, as forças a serem consideradas são as forças entre o Fluido 1  $\leftrightarrow$  Fluido 2; Fluido 1  $\leftrightarrow$  Rocha e Fluido 2  $\leftrightarrow$  Rocha. Segundo o pesquisador, é na existência dessas forças que se dá origem a propriedades fundamentais como tensão interfacial e molhabilidade, possibilitando consequentemente na obtenção da pressão capilar e da permeabilidade relativa (veja Figura 1).[3]

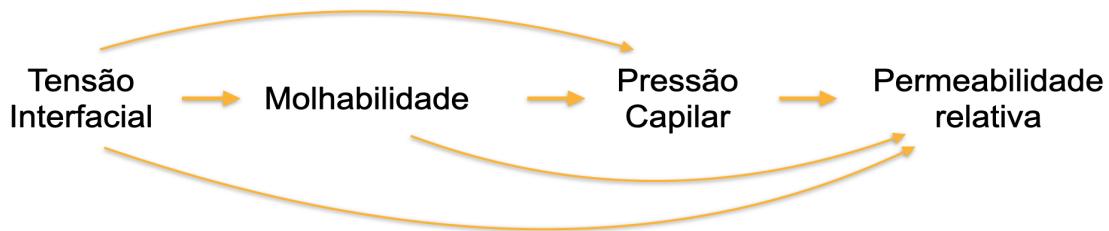


Figura 1. Diagrama das propriedades que a tensão interfacial influencia [3]

Para entender o conceito de tensão interfacial, Abhijith Y.Dandekart em seu livro escreve para considerar um sistema de dois fluidos imiscíveis, óleo e água, conforme mostrado na Figura 2. Segundo ele, as moléculas de óleo ou água, distante da interface, é cercada por outras moléculas de óleo ou água, tendo assim uma força atrativa resultante sobre a molécula de zero. No entanto, uma molécula na interface tem uma força agindo sobre ela do óleo que se encontra imediatamente acima da interface e das moléculas de água que se encontram abaixo da interface. As forças resultantes não são equilibradas porque a magnitude das forças é diferente (ou seja, forças de cima e de baixo) e dando origem à tensão interfacial. [3]

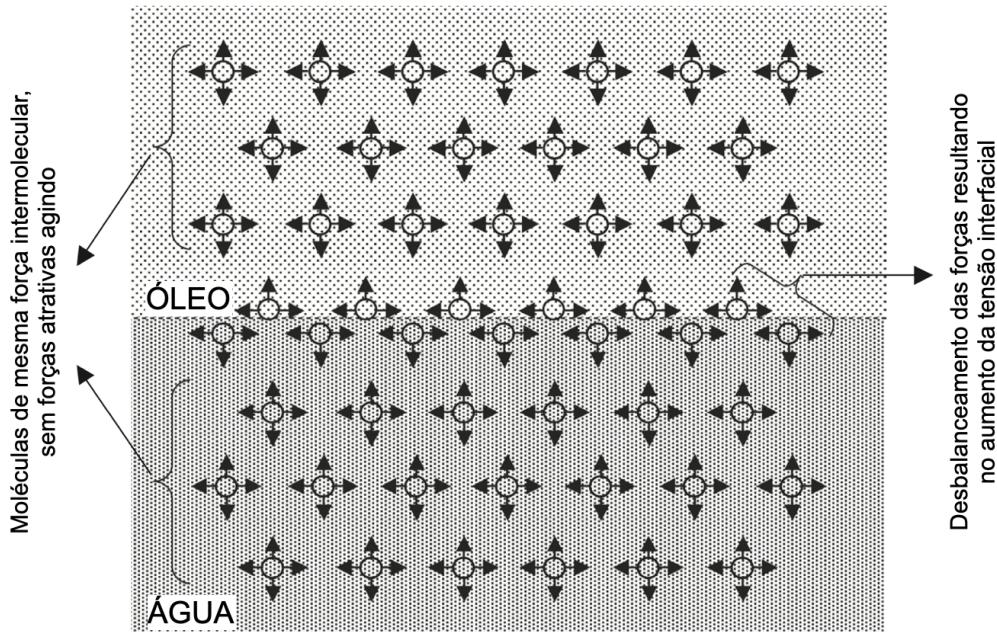


Figura 2. Diagrama de 2 fluidos imiscíveis e da tensão interfacial [3].

## CURTOSE E ENTROPIA DE SHANNON

A entropia configuracional (de Shannon) e a curtose são duas propriedades estatísticas que dizem respeito ao ordenamento das moléculas na interface. Quando temos uma alta curtose e baixa entropia, isso significa que as moléculas estão mais ordenadas, já quando temos uma baixa curtose e alta entropia, significa que as moléculas estão menos ordenadas.

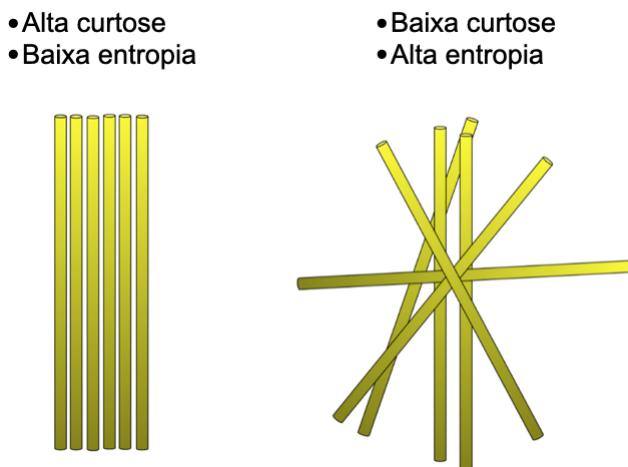


Figura 3. Esquema explicativo da curtose e entropia representando a orientação das moléculas.[4]

A curtose é calculada pela seguinte fórmula:

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n (xi - \mu)^4}{n\sigma^4}$$

, onde  $\mu$  é a média,  $\sigma$  é a variância,  $n$  é a quantidade de amostra e  $K$  é o valor da curtose.

E a entropia de Shannon é calculada por:

$$H = -\sum p_i \log_2 (p_i) [\text{bits}]$$

, onde  $p$  refere-se a uma dada distribuição de probabilidade.

- Quanto maior o valor de  $H$ , indica mais quantidade de informações em um sistema, tendo que fazer uma maior quantidade de perguntas para se chegar na resposta.
- Quanto menor o valor de  $H$ , indica menos quantidade de informações em um sistema, tendo que fazer menos quantidade de perguntas para se chegar na resposta.

Trazendo para o âmbito desta pesquisa, o cálculo da curtose e da entropia de Shannon pode ser uma forma inovadora de interpretar o ordenamento das moléculas na interface quando relacionado a tensão interfacial, contribuindo com novo conhecimento para o mundo acadêmico.

## TORTUOSIDADE

Matematicamente a tortuosidade caracteriza a sinuosidade de um filamento e ela é calculada pela seguinte equação:

$$T = \frac{\sum_{i=0}^n l_i}{L}$$

, onde  $\sum l_i$  representa o comprimento total do filamento e  $L$  é a distância do ponto inicial e final do filamento.

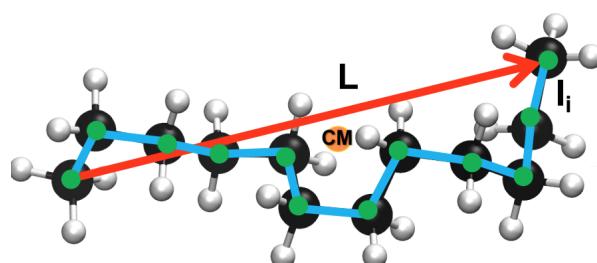


Figura 4. Imagem que permite a visualização da fórmula da tortuosidade. [4]

## 4. Metodologia

Simulações prévias de dinâmica molecular liderado pelo Prof. Caetano R. Miranda (Alexsandro Kirch et al. [1]) envolveram as condições normais de temperatura e pressão, salmouras com diferentes composições e concentrações interfaciadas com 5 modelos de óleo, sendo eles, o heptano, o tolueno, heptol, leve e médio que, por sua vez, apresentam densidades que variam de 0.72 á 0.95 g/cm<sup>3</sup> (veja Figura 5).

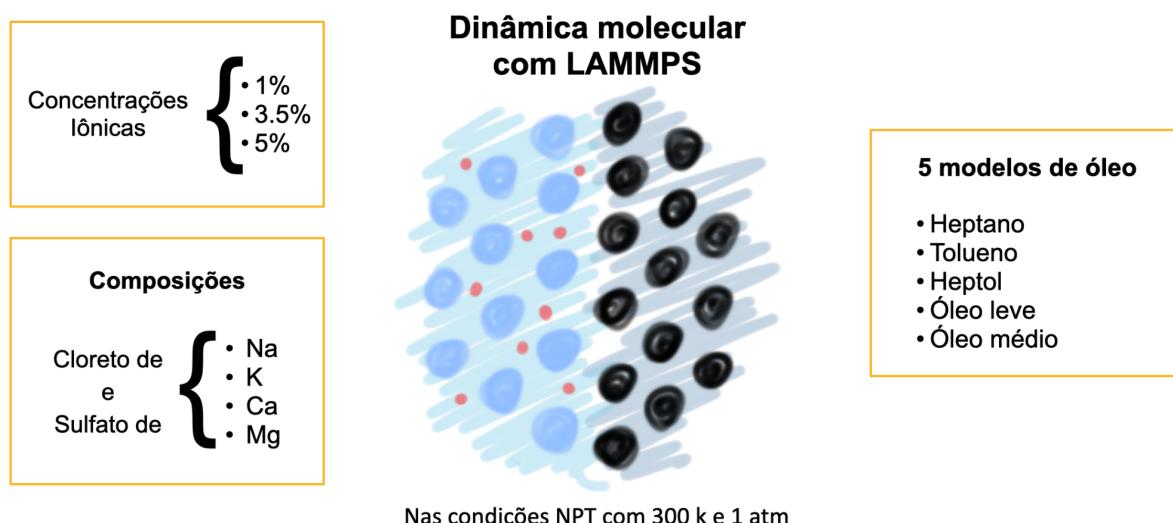


Figura 5. Composição dos fluidos utilizados nas simulações de dinâmica molecular para a obtenção das tensões interfaciais.

Neste projeto utilizamos dados prévios obtidos a partir de simulações de dinâmica molecular da interface óleo-salmoura do estudo liderado pelo Prof. Caetano R. Miranda (Alexsandro Kirch et al. [1]). Esse banco de dados contém informações sobre a estruturação das moléculas na interface e diversos parâmetros de ordem, como a orientação média das moléculas em relação à interface. Esses dados foram usados para criar nosso modelo de aprendizado de máquina que relaciona as características estruturais do sistema com a tensão interfacial.

Para construção do modelo de análise, primeiramente obtivemos dados das simulações prévias, logo inserimos tais dados no modelo de aprendizado de máquina que foi obtida por meio da criação de um código utilizando a linguagem de programação *Python* e finalmente com os dados processados, foi possível correlacionar os dados estruturais com a tensão interfacial (veja Figura 6).

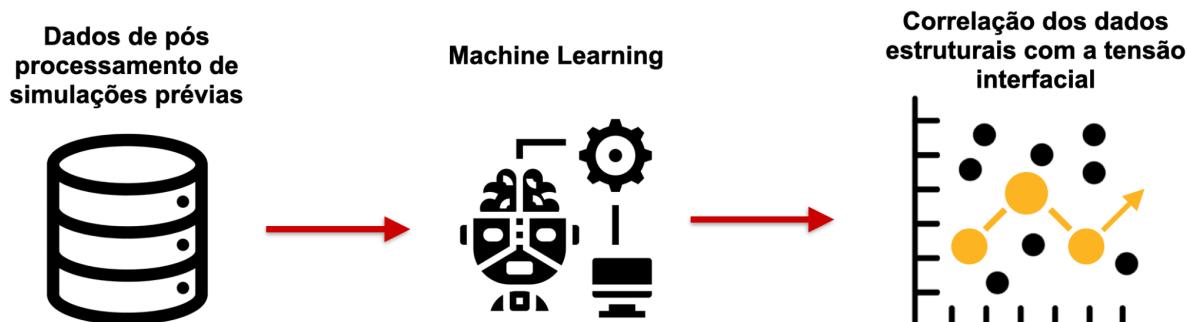


Figura 6. Esquema do protocolo computacional utilizado no projeto

O modelo de aprendizado de máquina usado foi o *Feature Importance XG Boost*, que é uma técnica que busca ranquear as características estruturais que mais influenciam a tensão interfacial . Na figura 7, temos um esquema do funcionamento dessa metodologia em que as caixas amarelas seriam os parâmetros de ordenamento e aqueles que estiverem mais no topo da hierarquia, significa que estão mais correlacionadas com a tensão interfacial.

## XGBoost

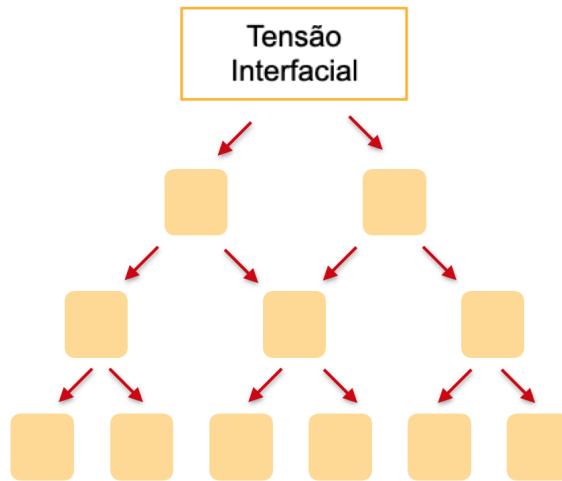


Figura 7. Esquema de ordenamento e classificação do XG Boost.

## 5. Resultados

Com a utilização do *XG Boost*, obtivemos uma tabela (ver figura 8) que visa ranquear as propriedades que mais influenciam a tensão interfacial. Como principais resultados, notamos que as características estruturais que mais influenciam a tensão interfacial são o tipo de densidade de carbono dos hidrocarbonetos, a entropia, a largura da interface e por fim a curtose.

**Propriedades interfaciais mais correlacionados com a Tensão Interfacial**

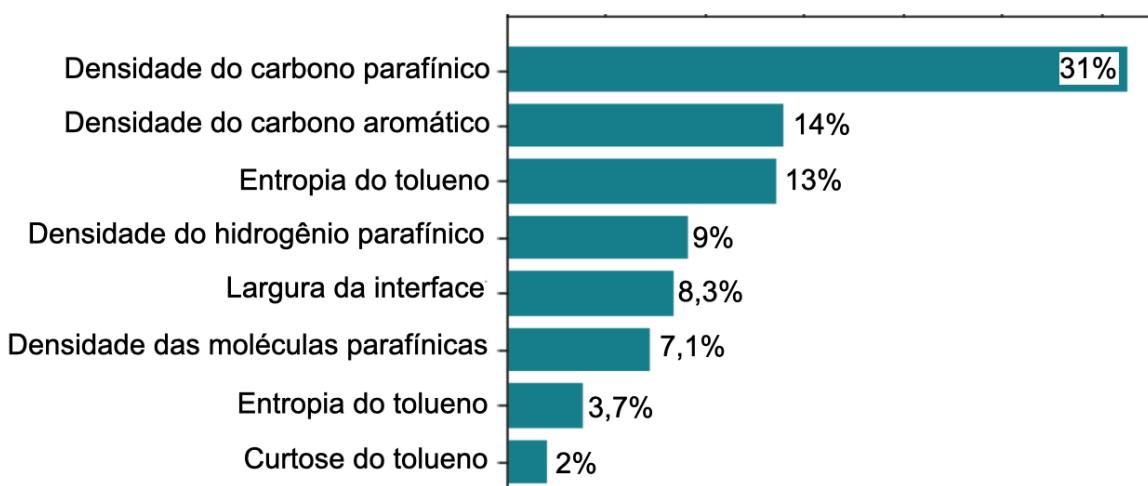


Figura 8. Tabela com o ranqueamento das propriedades que mais influenciam a tensão interfacial.

A tabela presente na Figura 9 mostra que o tipo de molécula de óleo que está na interface influencia significativamente a tensão interfacial. Em particular, modelos de óleo que possuem aromáticos na sua composição, como é o caso do tolueno, apresentam um acúmulo dessas moléculas na interface, favorecendo a interação com a água através de um tipo especial de ligações de hidrogênio conhecidas como “weak hydrogen bonds” [2].

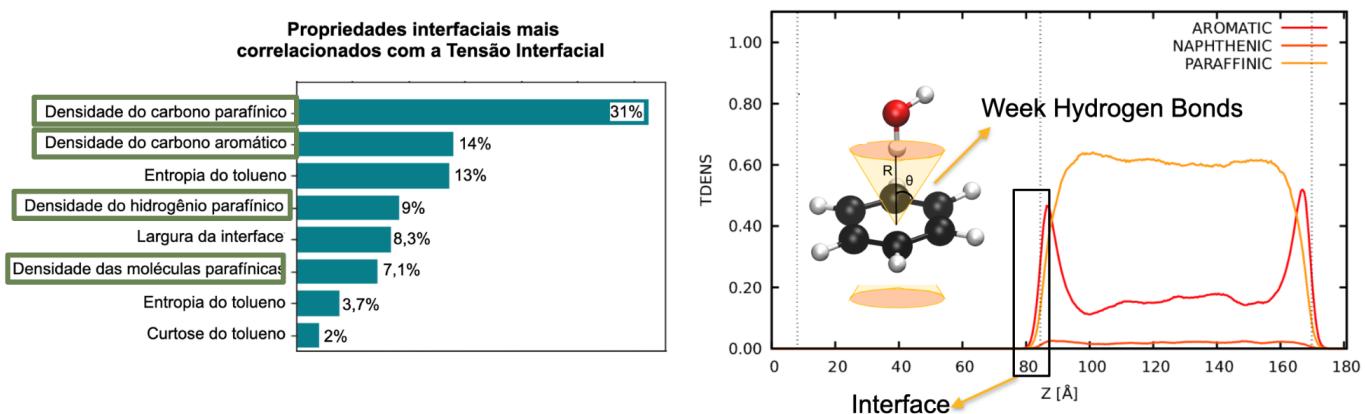


Figura 9. Propriedades que mais influenciam a tensão interfacial, levando a entender a influência dos “weak hydrogen bonds”.

O ranking acima mostra também que, além do tipo de molécula do óleo na interface, devemos prestar atenção também em como moléculas na interface estão ordenadas, a fim de entender os fenômenos interfaciais.

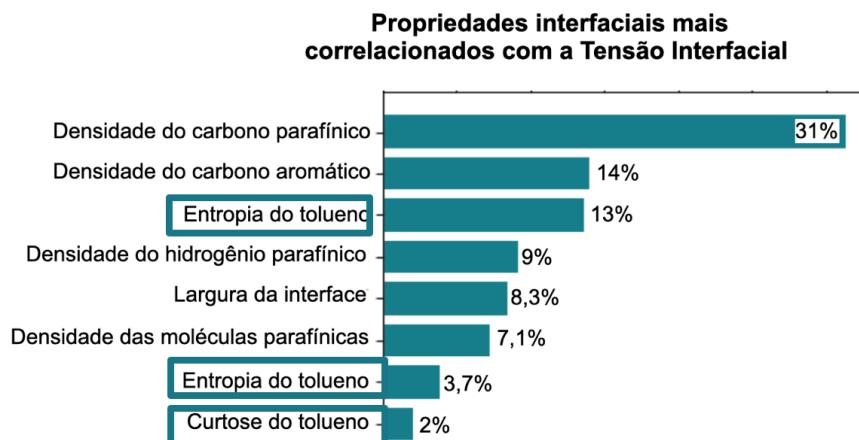


Figura 10. O ordenamento das moléculas na interface também influencia na tensão interfacial

Neste trabalho vamos enfatizar os resultados da curtose e observamos que a curtose dos aromáticos calculada referente ao plano paralela a interface (plano y) possuem um valor mais alto que a fase bulk, indicando um alto ordenamento das moléculas naquela direção. Já em relação ao plano perpendicular à interface (plano z), os anéis aromáticos possuem um valor similar à fase bulk.

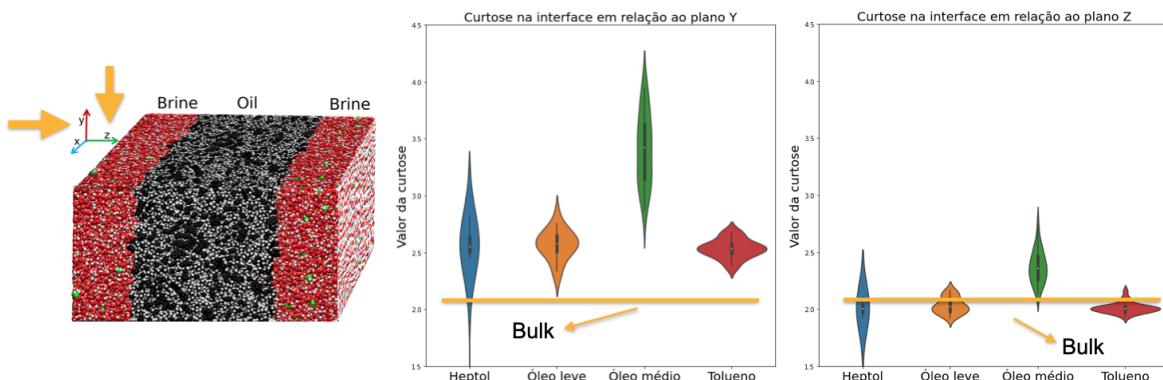


Figura 12. Valores da curtose da distribuição dos ângulos de orientação em relação aos eixos y e z. Os valores extraídos da interface foram comparados com os da fase bulk

Deste modo, percebemos que existe uma anisotropia no sistema com relação ao ordenamento das moléculas aromáticas. De fato, a análise do ângulo médio de orientação dessas moléculas revelou que elas preferem dispor-se paralelamente ao plano da interface para aumentar a área de contato, ocasionando uma diminuição da tensão interfacial.

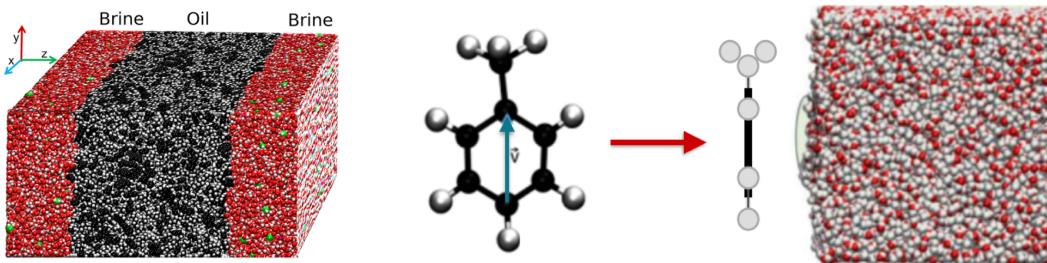


Figura 13. Esquema explicativo da anisotropia do sistema com relação ao ordenamento das moléculas aromáticas

Em nossa análise da classificação da importância dos atributos utilizados em nosso modelo de aprendizado de máquina, observamos que a largura da interface também é um atributo altamente relacionado com a tensão interfacial. Utilizamos a técnica de regressão linear simples para relacionar a largura da interface com a tensão interfacial. Observamos que estas propriedades estão intimamente relacionadas com o modelo de óleo. Além disso, a largura da interface está inversamente relacionada com a tensão interfacial..

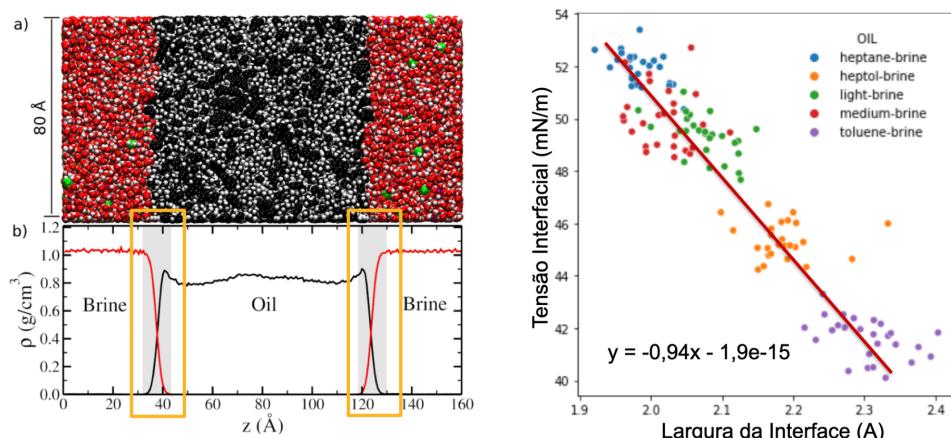


Figura 14. Relação linear entre a tensão interfacial e a largura da interface

Com o ranqueamento resultado do *XG Boost*, aplicamos mais uma vez a técnica de regressão linear e conseguimos obter mais uma equação matemática para previsão do valor da tensão interfacial só que com mais parâmetros envolvidos.

Tensão Interfacial (mN/m)						
<b>0,30</b>	Densidade do carbono parafínico	<b>- 0,21</b>	Entropia do tolueno (direção v2 z)	<b>- 0,13</b>	Densidade do carbono aromático	<b>+ 9,9e-5</b>
<b>+ 0,26</b>	Curtose do tolueno (direção v1 y)	<b>- 8,2e-2</b>	Entropia do tolueno (direção v1 z)	<b>- 6,8e-2</b>	Densidade das moléculas parafínicas	<b>- 6,9e-2</b>
					Curtose do aromático (direção v1 y)	<b>- 3,1e-15</b>
					Largura da interface	<b>-0,24</b>

Figura 15. Relação linear com múltiplas variáveis da tensão interfacial com as propriedades estruturais

Comparando as equações matemáticas para previsão da tensão interfacial obtidas pela regressão linear, percebemos que a regressão de múltiplas variáveis apresenta um erro menor que o modelo de regressão simples, cujo erro seria a diferença entre o valor esperado e calculado.

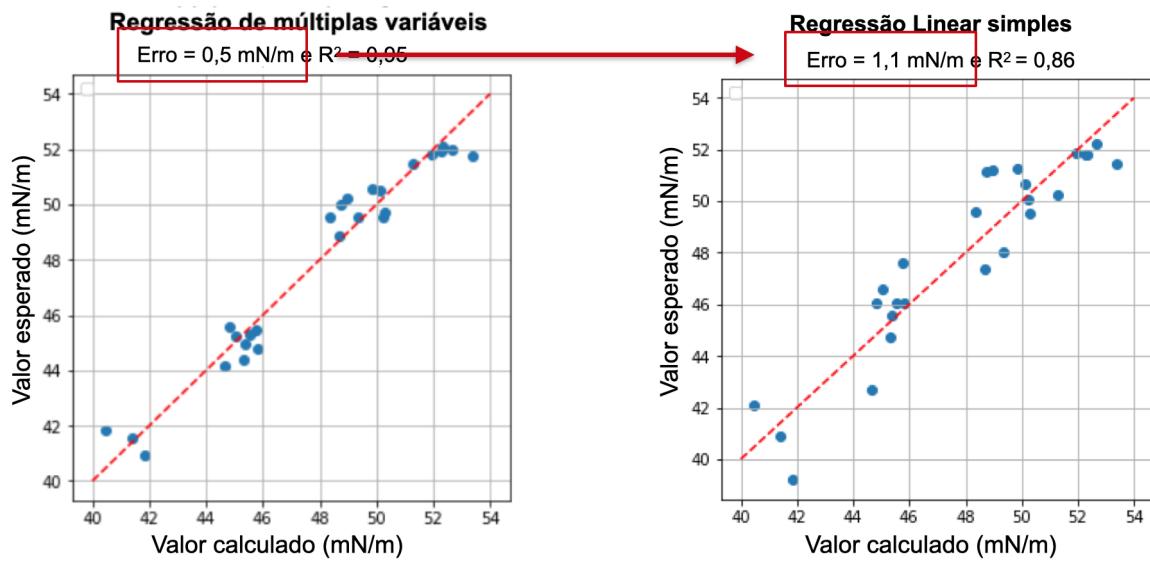


Figura 16. Análise do erro do modelo de regressão linear simples e de múltiplas variáveis

Já observando para o  $R^2$  dos dois modelos, percebemos que a regressão de múltiplas variáveis apresenta uma menor variância dos valores dos dados previstos em relação a equação matemática obtida, já no caso da regressão simples temos uma maior variação. E no geral para ambos modelos, percebemos que obtivemos erro consideravelmente baixo e  $R^2$  alto, indicando que a técnica de regressão linear, conseguiu correlacionar com bons resultados as informações da dinâmica molecular.

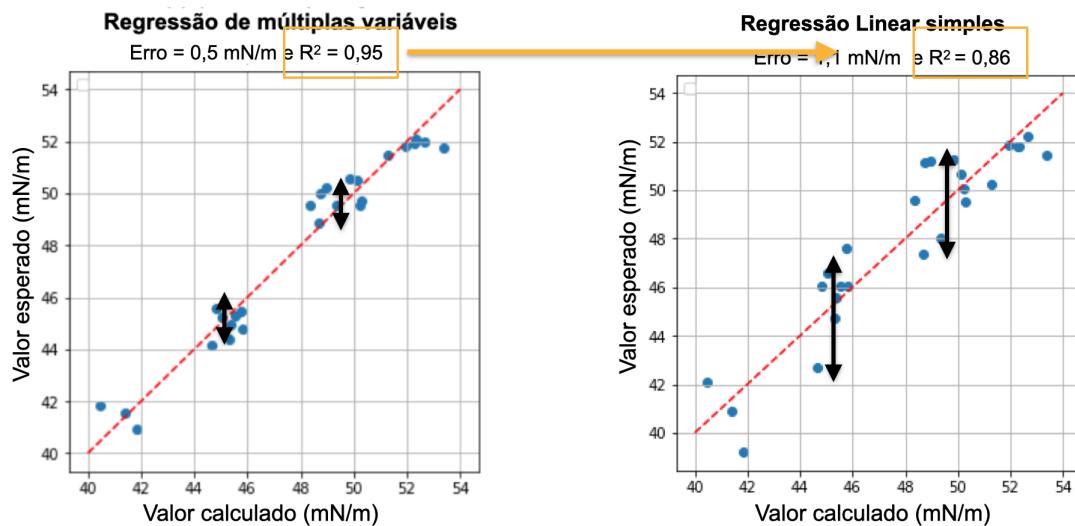


Figura 17. Análise do  $R^2$  do modelo de regressão linear simples e de múltiplas variáveis

E no geral para ambos modelos, percebemos que obtivemos erro consideravelmente baixo e  $R^2$  alto, indicando que a técnica de regressão linear conseguiu correlacionar satisfatoriamente as informações da dinâmica molecular.

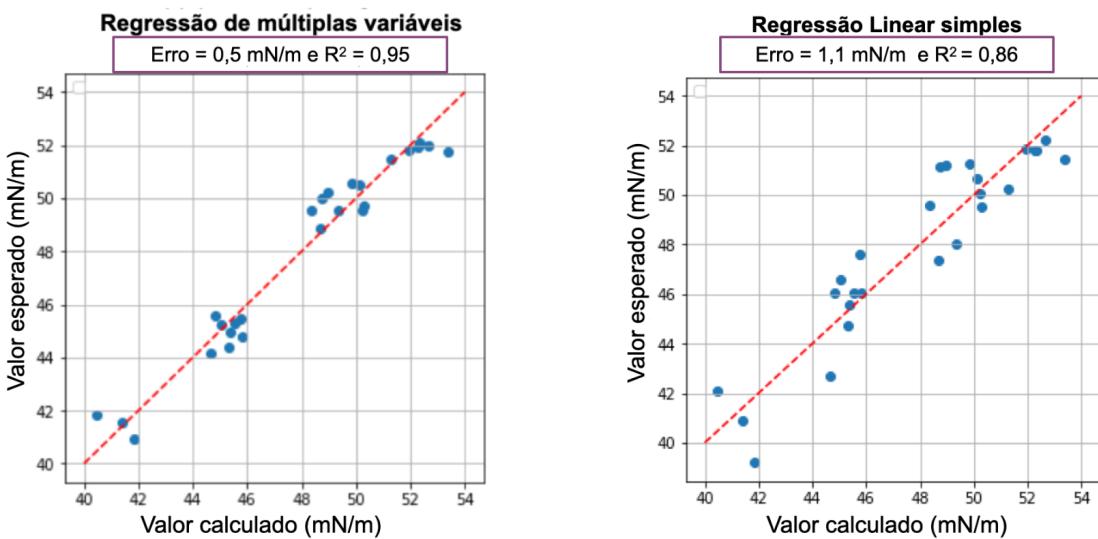


Figura 18. Análise do erro e R<sup>2</sup> do modelo de regressão linear simples e de múltiplas variáveis

## 6. Conclusões

Neste trabalho buscamos desvendar a interface óleo-salmoura através de técnicas de aprendizado de máquina aplicado a dados de simulações de dinâmica molecular. Obtivemos relações entre a tensão interfacial e as características estruturais do sistema que podem ser resumidas em cinco tópicos:

### 1) Feature Importance

Através da técnica xg boost ordenamos as características estruturais que mais influenciam a tensão interfacial. Mostramos que o tipo de molécula presente na interface (representado pelo perfil de densidade), bem como seu ordenamento são as características mais relevantes.

### 2) Densidade de aromáticos e parafínicos

Percebemos que dentre as classes de moléculas, a densidade de aromáticos e parafínicos tem aparecido no topo do ranking mostrando que essas classes de moléculas são determinantes no resultado da tensão interfacial.

### 3) Parâmetros de ordem

Mostramos que o sistema possui uma anisotropia, sendo que os anéis aromáticos apresentam um alto ordenamento na interface com orientação preferencial paralela ao plano da interface. Essa orientação busca maximizar a área de contato para diminuir a tensão interfacial. Esse resultado pode ajudar a propor novos fluidos de injeção para diminuir a tensão interfacial, uma vez que agora sabemos que os átomos de carbono do óleo são os que estão mais expostos à interface.

### 4) Largura da interface x tensão interfacial

Apresentamos que a tensão interfacial e a largura da interface óleo-salmoura podem ser representados por um modelo linear. Com isso temos agora uma

ferramenta que permite predizer a tensão interfacial apenas com informações da largura da interface.

5) Regressão linear para previsão da tensão interfacial

Por fim, criamos dois modelos de regressão linear, com erro inferior a 1,1 e R<sup>2</sup> superior a 0,85, indicando que os modelos de aprendizado de máquina construídos conseguiram capturar satisfatoriamente informações da dinâmica molecular, cujos dados foram testados experimentalmente, garantindo a qualidade dos resultados obtidos

Além dos aspectos fundamentais dos fenômenos interfaciais, este estudo pode contribuir para o desenvolvimento de fluidos de injeção mais eficazes no processo de EOR. De fato, o estudo revelou detalhes únicos sobre a interface óleo/salmoura que são difíceis de serem acessados através de técnicas experimentais.

## 7. Referências

- [1] Kirch, A., Celaschi, Y., Almeida, J., & Miranda, C. (2020). Brine–Oil Interfacial Tension Modeling: Assessment of Machine Learning Techniques Combined with Molecular Dynamics. *ACS applied materials & interfaces*, 12(13), 15837–15843.
- [2] Kunieda, M., Nakaoka, K., Liang, Y., Miranda, C., Ueda, A., Takahashi, S., Okabe, H., & Matsuoka, T. (2010). Self-accumulation of aromatics at the oil- water interface through weak hydrogen bonding. *Journal of the American Chemical Society*, 132(51), 18281–18286.
- [3] *Petroleum Reservoir fluid and rock properties - Abhijith Y.Dandekar*
- [4] *Unraveling brine-oil interface PPT presentation by Alessandro Kirch*, acessado em 29 de janeiro de 2022,  
<https://docs.google.com/presentation/d/1K3z4yzbldhFqkwooCJ538HEFZfu1IO9k/edit#slide=id.p1>

## **8. Anexo**

### **EVENTOS PARTICIPADO**

1. Nome: SICUUSP 29 - Etapa Nacional  
Local: Virtual  
Data: 18 a 20/10/2021  
Autor: Dan Ni Lin  
Orientador: Prof. Dr. Caetano R. Miranda  
Colaborador: Alexsandro Kirch
  
2. Nome: SICUUSP 29 - Etapa Internacional  
Local: Virtual  
Data: 29/11/2021 a 02/12/2021  
Autor: Dan Ni Lin  
Orientador: Prof. Dr. Caetano R. Miranda  
Colaborador: Alexsandro Kirch