



Fundação Universidade Federal do ABC

Pró-reitoria de pesquisa

Av. dos Estados, 5001, Santa Terezinha, Santo André/SP, CEP 09210-580

Bloco L, 3ºAndar, Fone (11) 3356-7617

iniciacao@ufabc.edu.br

Estudos das interações de surfactantes com ácidos naftênicos

Projeto de Iniciação Científica submetido
para avaliação no Edital: 04/2022

Palavras-chave do projeto: ácidos naftênicos, petróleo,
sistemas micelares, interface, surfactantes

Área do conhecimento do projeto: química computacional
(mecânica quântica e dinâmica molecular), estrutura da matéria

Santo André - SP

2022

Sumário

1. Resumo.....	3
2. Introdução e Justificativa.....	3
3. Objetivos.....	7
4. Metodologia.....	7
5. Viabilidade.....	8
6. Cronograma de atividades.....	8
7. Referências.....	10

Resumo

Neste projeto, a aluna ampliará seus conhecimentos sobre química computacional realizando um estudo sobre a interação entre ácidos naftênicos, surfactantes e sistemas micelares. Estes sistemas podem ser uma estratégia para despoluição de águas de produção petrolífera. Assim, neste projeto, serão avaliados diferentes ácidos naftênicos que são majoritariamente encontrados na água de produção do petróleo nacional, notadamente com cadeias de 9 a 14 carbonos. Para tanto, serão realizados cálculos computacionais, tanto baseados na mecânica quântica, quanto em dinâmica molecular. No primeiro caso, serão determinadas geometrias e cargas dos ácidos naftênicos e de diferentes surfactantes. Já no segundo caso, serão realizadas simulações em soluções salinas, procurando modelar o sistema real, de forma a verificar a agregação dos ácidos e sua interação com o surfactante, inclusive em sua forma micelar.

1. Introdução e Justificativa

O uso de computadores nos ambientes escolares e empresariais se tornou algo cada vez mais comum, já que visa facilitar a maneira de lidar com novas informações. A evolução desta tecnologia tem atingido inúmeras áreas científicas, dentre elas a Química. Ainda no século XX, estudos acerca da química computacional já eram realizados pela Universidade de Lancaster, na Inglaterra, quando o químico B. Duke preparou um curso de Química Quântica a fim de motivar alguns alunos a introduzirem técnicas computacionais às aulas. Dessa maneira, em seus experimentos, Duke utilizou um programa para calcular as propriedades de compostos aromáticos pelo método dos orbitais moleculares, superando o quadro de insatisfação dos estudantes. Anos mais tarde, a Real Academia de Ciências da Suécia outorgou o Prêmio Nobel de Química de 1998 aos pesquisadores Walter Kohn (Universidade da Califórnia, Santa Barbara, Califórnia, EUA), por sua contribuição ao desenvolvimento da Teoria do Funcional de Densidade e John A. Pople (Universidade Northwestern, Evanston, Illinois, EUA), por sua contribuição ao desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica. Com a potencial participação desta tecnologia no âmbito da química, esta ciência foi reafirmada como exata e computável, sendo definida pela IUPAC como “aspectos da

pesquisa molecular que são tornados práticos pelo uso de computadores” (IUPAC, 2008).

Inúmeras análises químicas com procedimentos extensos e complexos podem ser simuladas através de softwares específicos, facilitando muitas das vezes estudos que, realizados de maneira integralmente empírica, levariam meses.

Por outro lado, pelos dados recentes publicados pela International Energy Agency (IEA), agência ligada à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), que monitora a produção e consumo de energia mundial indicam que a produção de energia oriunda do petróleo está na casa dos 4,570 milhões de toneladas anuais, o que significa 32% de toda energia produzida no mundo.

O petróleo é formado por dois grupos de compostos: os hidrocarbonetos e os heterocompostos, sendo os primeiros mais encontrados com frações que chegam até a 90% do óleo em alguns casos. Os hidrocarbonetos são divididos em alcanos ou parafinas, com cadeia alquílica comum, os alcanos cíclicos, que são conhecidos como naftenos e quando ligados a uma carboxila se tornam os ácidos naftênicos, os alcenos e os benzênicos, que são hidrocarbonetos que também podem formar tipos de naftênicos. Sendo assim, o petróleo é formado por carbono majoritariamente (cerca de 80%), hidrogênio (cerca de 10%), enxofre (até 5%), oxigênio (até 4%), nitrogênio (até 2%) e metais de transição em menor quantidade. (GRUBER, 2009)

Dois dos grandes problemas da produção do petróleo é a corrosão dos equipamentos utilizados na extração do óleo cru na subsuperfície, sendo os ácidos naftênicos um dos grandes responsáveis, e o outro sendo a poluição pelos vazamentos que ocorrem no mar. O ambiente marinho é frequentemente afetado pela poluição por hidrocarbonetos do petróleo vindo das atividades industriais e derramamentos. Essa poluição carrega compostos persistentes que representam um alto risco para os ecossistemas e a saúde humana. (GRUBER, 2009)

Em 2018, o petroleiro iraniano Sanchi colidiu com um graneleiro chinês. Como resultado da colisão, centenas de toneladas métricas de petróleo bruto foram derramadas no mar. Ondas, correntes e ventos transportaram o petróleo para o Japão, criando uma crosta de óleo lisa e, pela composição deste produto mudar ao longo do tempo devido a vários fatores, incluindo evaporação, emulsificação, biológica e química, degradação, dissolução e foto oxidação, vários tipos de contaminação física e química têm sido

relatadas a partir de derramamentos de óleo no ambiente marinho. (HAZAIMEH & AHMED, 2021)

Os compostos tóxicos podem causar enormes perdas na biodiversidade e conservação marinha, além de ter impactos severos nos recifes de corais e nos animais. Os óleos persistem nas plantas aquáticas por muito tempo, afetando os animais que se alimentam delas. Além disso, a poluição por petróleo tem efeitos letais ou subletais em larvas e ovos de peixes, e vários estudos relataram que ocorreu uma redução de movimento, perda de estabilidade e nado inconsistente em peixes contaminados. Além de causar alterações nas populações de peixes e anfípodes, causando morte. Este fato é muito preocupante, pois esses organismos são essenciais para o transporte de nutrientes no ambiente marinho. (HAZAIMEH & AHMED, 2021)

Por este motivo, o mundo necessita de formas de limpeza desses contaminantes, então, neste contexto, a biorremediação é considerada uma alternativa bastante atrativa para remoção do petróleo por ser considerada de baixo custo em relação a outros métodos, alta eficiência e pequenos efeitos adversos, comparada às abordagens físicas e químicas. Isso depende da capacidade metabólica dos microrganismos envolvidos no processo de degradação de hidrocarbonetos por meio de reações enzimáticas. As atividades de biorremediação são altamente dependentes das condições ambientais, como temperatura, pH, salinidade, pressão e disponibilidade de nutrientes. (HAZAIMEH & AHMED, 2021)

Uma outra estratégia viável envolve o uso de surfactantes para a extração de compostos pouco polares. Cabe destacar que essa classe de ácidos possui uma gama de aplicações tecnológicas, como, por exemplo, biomarcadores para reservatórios de água ou serem usados para a conversão em ácidos metálicos, que podem ser usados em diferentes tipos de indústrias, como a têxtil, a de tintas etc. Assim, recuperar parte dos ácidos naftênicos é uma possibilidade que pode ser até mais rentável que a degradação dos compostos. (GRUBER, 2009)

Os surfactantes, e ou tensoativos, são compostos orgânicos anfífilos que possuem porções polares e não polares (apolar) em suas moléculas. A porção apolar, também chamada de cauda, consiste em uma ou duas cadeias de carbono, cadeias de fluorocarbono ou cadeias de siloxano. Enquanto porções ou cabeças polares podem ter grupos iônicos (catiônicos ou aniônicos), não iônicos e anfotéricos, seu comportamento depende do pH do meio. Os surfactantes são classificados como aniônicos, catiônicos,

não iônicos e anfotéricos de acordo com os grupos presentes na porção polar. (DIAS & FELIPE, 2016)

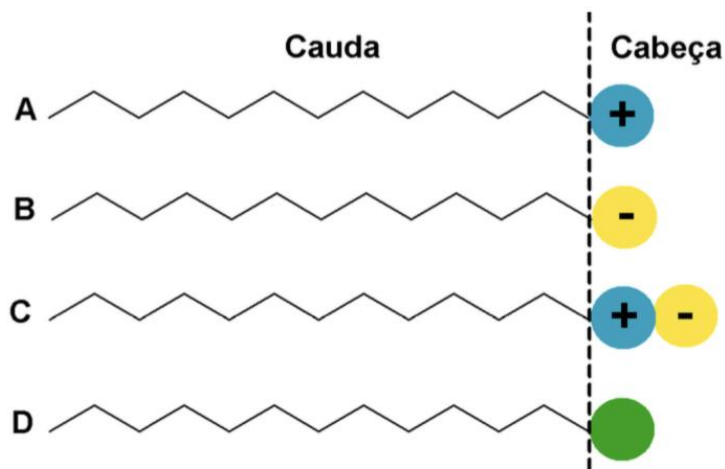


Figura 1: Representação esquemática dos surfactantes catiônicos (A), aniônicos (B), anfóteros (C) e não iônicos (D). A cauda corresponde à porção apolar e a cabeça à porção polar.

Fonte: Quím. nova esc. São Paulo-SP, BR. - Surfactantes sintéticos e biossurfactantes Vol. 39, N° 3, p. 228-236, AGOSTO 2017

Devido ao seu caráter anfifílico, quando é adicionado a um solvente polar, eles se acumulam na superfície do solvente, ou seja, na camada solvente/ar. As moléculas de surfactantes presentes diminuem a força de coesão entre as moléculas do solvente, reduzindo a tensão superficial. (DIAS & FELIPE, 2016)

Os surfactantes são utilizados em diferentes áreas como, a industrial, doméstica e biológica, exerce, também, funções como emulsificante, de suspensão ou agente molhante ou de suspensão, dispersão de fases e lubrificantes. (DIAS & FELIPE, 2016)

Os sistemas micelares, baseados em surfactantes, mostraram-se bastante eficientes na remoção de ácidos naftênicos, mas não é claro o porquê do desempenho ser afetado dependendo da composição da amostra. (DERISZADEH *et al.*, 2008)

Sendo as primeiras bibliografias utilizadas para o início da pesquisa referente aos surfactantes as seguintes:

- Biodegradation of petroleum by bacteria isolated from fishes of Indian Ocean - <https://doi.org/10.1590/1519-6984.244703>
- The effect of SDS surfactant on surface reaeration coefficient: a laboratory scale approach - <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2536>

Assim, este projeto prevê a continuação do projeto anterior, aumentando os tipos de ácidos naftênicos e incluindo a simulação de diferentes surfactantes, incluindo biosurfactantes. Esta temática tem alta correlação com a disciplina Estrutura da Matéria, que a candidata já cursou, e com as disciplinas Física Quântica e Interações Atômicas e Moleculares, que a candidata estudará durante o desenvolvimento do projeto. Os estudos sobre os métodos computacionais serão realizados na forma de estudo dirigido no grupo de pesquisa.

2. Objetivos

Os objetivos principais deste trabalho são:

- Entendimento do comportamento de partição de ácidos naftênicos (AN), de forma a auxiliar no desenvolvimento de técnicas melhoradas de extração de petróleo, ajudando a diminuir os impactos ambientais do processo.
- Entender como os AN se comportam na presença de micelas de surfactante.
- Estudo de conceitos iniciais de Mecânica Quântica, Física Quântica e Dinâmica Molecular.
- Integrar a aluna de graduação ao ambiente de pesquisas científicas voltadas a solucionar problemáticas sócio-ambientais.
- Despertar interesse pela área de pesquisa científica.
- Promover aprendizados extracurriculares dentro da Universidade.

3. Metodologia

O projeto apresenta como principal proposta a utilização de softwares utilizados na área de química computacional para simulação de moléculas e suas propriedades. Atuando juntamente aos supercomputadores presentes na Universidade Federal do ABC, a graduanda utilizará o software Gaussview para construção de estruturas químicas dos AN e dos surfactantes e os *softwares* Gaussian e Orca para a otimização de geometrias, cálculo de frequências e cálculo de cargas, de forma a auxiliar na construção do campo de força para as simulações de dinâmica molecular.

A candidata realizará inicialmente cálculos computacionais baseados na DFT para obter a geometria e as cargas atômicas de NA com 9 a 14 carbonos, alifáticos lineares, alicíclicos (com 1 a 2 anéis - a depender da possibilidade permitida pelo número de carbonos) e aromáticos (com 1 a 2 anéis - a depender da possibilidade permitida pelo número de carbonos), de forma a ter uma amostragem dos NAs utilizados no trabalho experimental (Deriszadeh *et al.*, 2008). A seguir, serão realizadas simulações de Dinâmica Molecular, utilizando o software Amber) . As simulações serão realizadas em água e em solução salina. Será então avaliada a formação de agregados via $g(r)$. A seguir, serão realizadas simulações de NAs no sistema micelar do surfactante CPC (cloreto de cetilpiridínio) e de outros (bio)surfactantes.

4. Viabilidade

Agora que a universidade voltou ao seu formato presencial, as reuniões serão realizadas presencialmente uma vez por semana, para o desenvolvimento do projeto, com tutoriais, discussões e estudos. Todos os softwares a serem utilizados são de acesso livre ou instalados no sistema de HPC da UFABC e poderão ser acessados de maneira remota ou nos computadores do próprio laboratório. Para as pesquisas bibliográficas, a aluna tem utilizado a plataforma Google acadêmico, bem como o acesso ao Scielo e revistas científicas financiadas pelo Periódicos Capes para complementação dos conhecimentos sobre o tema, além dos artigos disponibilizados pelo grupo de pesquisa.

5. Cronograma de atividades

Etapa 1 - Set/2022 a Dez/2022:

- Etapa 1.a. Pesquisa bibliográfica.
- Etapa 1.b. Estabelecimento dos surfactantes de interesse.

Etapa 2 - Jan/2023 a Maio/2023:

- Etapa 2.a. Levantamento de dados experimentais
- Etapa 2.b. Cálculos quânticos para os ácidos e os surfactantes
- Etapa 2.c. Simulações de Dinâmica Molecular

Etapa 3 - Jun/2023 a Set/2023:

- Etapa 3.a. Redação do projeto.
- Etapa 3.b. Redação do relatório final.
- Etapa 3.c. Participação de congresso de IC.

Tabela 1 – Cronograma de atividades previstas de Set/2022 a Set/2023

Etapa	Mês												
	09	10	11	12	01	02	03	04	05	06	07	08	09
1.a.													
1.b.													
2.a.													
2.b.													
2.c.													
3.a.													
3.b.													
3.c.													

Referências

- DERISZADEH, A., Harding, T. G., & Husein, M. M. (2008). **Role of naphthenic acid contaminants in the removal of p-xylene from synthetic produced water by MEUF.** *Process Safety and Environmental Protection*, 86(4), 244–251.
- DERISZADEH, A., Harding, T. G., & Husein, M. M. (2009). **Improved MEUF removal of naphthenic acids from produced water.** *Journal of Membrane Science*, 326(1), 161–167.
- FELIPE, L. O., Dias, S. C., (2016). **Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens.** *Quím. nova esc. – São Paulo-SP, BR.* Sociedade Brasileira de Química. <http://dx.doi.org/10.21577/0104-8899.20160079>
- GRUBER, Liliane Dailei Almeida. **Estudos de Ácidos Naftênicos em Petróleo Brasileiro: Métodos de extração e análise cromatográfica.** Orientador: Profa. Dra. Elina Bastos Caramão. 2009. 88 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2009.
- GRUBER, L. D. A., Damasceno, F. C., Caramão, E. B., Jacques, R. A., Geller, A. M., & De Campos, M. C. V. **Ácidos Naftênicos No Petróleo.** *Química Nova*, 35(7), 1423–1433. 2012.
- HAZAIMEH, M. D., & Ahmed, E. S. (2021). **Bioremediation perspectives and progress in petroleum pollution in the marine environment: a review.** *Environmental Science and Pollution Research*. doi:10.1007/s11356-021-15598-4.
- OCDE (Paris). International Energy Agency. **Total primary energy supply (TPES) by source, World 1990-2017.** [S. l.] 5 maio de 2020. Disponível em: [https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20primary%20energy%20supply%20\(TPES\)%20by%20source](https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20primary%20energy%20supply%20(TPES)%20by%20source).
- RAUPP, Daniele; SERRANO, Agostinho; MARTINS, Tales Leandro Costa. **A evolução da química computacional e sua contribuição para a educação em Química.** *Revista Liberato*, Novo Hamburgo, v. 9, n. 12, p. 13-22, jul./dez. 2008.
- SANTOS, Hélio F. dos; ALMEIDA, Wagner B.de. **Modelos Teóricos para compreensão da estrutura da matéria.** *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*. Edição número 4, Maio de 2001.
- TERRA, Luciana Assis. **Estudos sobre a qualidade de petróleo por FT-ICR ms e metodologias quimiométricas.** Orientador: Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi. 2017. 110 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2017.