



DESENVOLVIMENTO DE MODELOS DE INTERFACE ÓLEO-ÁGUA PARA SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR NO CONTEXTO DE TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA

Leandro S. Perini^{1,2}; Giani V. Brião²; Henrique A. Oliveira²; André R. Muniz¹; André C. de Azevedo²

¹*Departamento de Engenharia Química (DEQUI), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Luiz Englert s/n, 90040-040 Porto Alegre, RS, Brasil*

²*Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), Departamento de Engenharia de Minas, PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil*

leandro.segat@ufrgs.br

Palavras-Chave: emulsões óleo em água, petróleo, simulações de dinâmica molecular.

Introdução

A crescente demanda global por energia mantém a indústria de petróleo e gás como um dos pilares da matriz energética mundial. Contudo, a exploração e a produção de hidrocarbonetos geram significativos volumes de água produzida (AP) (AMAKIRI et al., 2022; JUDD et al., 2014), efluente composto por uma mistura complexa de sais dissolvidos, hidrocarbonetos dispersos, ácidos orgânicos e compostos pesados. Diante dos rigorosos padrões regulatórios e da necessidade de otimização dos recursos hídricos na indústria, o descarte seguro ou a reutilização desse efluente exige processos avançados de purificação, alinhados às legislações vigentes e aos critérios de eficiência da engenharia de processos (FAKHRI-LRAZI et al., 2009; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011; VEIL et al., 2004).

O principal desafio técnico no tratamento da água produzida reside na estabilidade das emulsões do tipo óleo em água ou água em óleo, formadas espontaneamente durante os processos de cisalhamento nas etapas de extração (MIADONYE; AMADU, 2023). Essa estabilização é fortemente influenciada pela presença de tensoativos naturais do petróleo, dentre os quais se destacam os asfaltenos (UMAR et al., 2018). Os asfaltenos são a fração mais pesada, polar e quimicamente complexa do óleo bruto, caracterizados por núcleos aromáticos policíclicos condensados, cadeias alquílicas e heteroátomos (como nitrogênio, oxigênio e enxofre). Devido ao seu caráter anfifílico, asfaltenos migram para a interface óleo/água, onde se agregam e formam um filme interfacial rígido, viscoelástico e mecanicamente resistente. Esse filme atua como uma barreira física e estérica que impede a coalescência das gotículas de óleo dispersas, perpetuando a estabilidade da emulsão e reduzindo drasticamente a eficiência dos métodos de separação convencionais (CHERNEY et al., 2015; KILPATRICK, 2012; WU et al., 2022).



Para transpor essa barreira, o desenvolvimento de estratégias de desestabilização e floculação eficiente requer uma compreensão fundamental, em nível molecular, dos fenômenos que ocorrem na interface óleo-água. Nesse cenário, as simulações por Dinâmica Molecular (DM) consolidaram-se como uma ferramenta computacional de grande utilidade quando aplicada de forma complementar aos ensaios experimentais. A DM permite investigar em nível microscópico as propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas de sistemas interfaciais complexos, fornecendo *insights* detalhados sobre o comportamento conformacional e as energias de interação na interface.

Para que tais investigações computacionais forneçam previsões realistas, a construção e a validação de um modelo de interface representativo são etapas críticas. Modelar adequadamente a fase *bulk* orgânica e o comportamento interfacial dos tensoativos naturais viabiliza a realização de simulações preditivas subsequentes, como a triagem de novos reagentes e agentes desemulsificantes mais sustentáveis e eficientes para o tratamento de águas residuais de plataformas de petróleo. Dentre as diversas opções sustentáveis e bio-baseadas, os taninos têm se destacado pela alta eficiência como coagulante/floculante no tratamento de água produzida (OLIVEIRA et al., 2025). Taninos são metabólitos secundários polifenólicos de plantas superiores (ésteres de galoíla ou proantocianidinas poliméricas e oligoméricas), solúveis em água e de origem renovável. Além disso, taninos apresentam vantagens quanto à biodegradabilidade, baixa toxicidade, alta reatividade química, e compatibilidade ambiental (IBRAHIM; YASER; LAMAMING, 2021; PIZZI, 2008).

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um modelo computacional de interface óleo/água termodinamicamente estável, composto por uma fase orgânica (*bulk* de moléculas de decano) e moléculas de asfalto na região interfacial com a fase aquosa. Neste modelo, o decano atuaria como o hidrocarboneto leve representativo, enquanto os asfaltenos representam a fração pesada interfacialmente ativa. Ademais, busca-se investigar a interação entre a interface e moléculas representativas de taninos, como forma de vislumbrar possíveis mecanismos da sua atuação como agente floculante. Assim, a caracterização sistemática dessa interface estabeleceria a base molecular necessária para avaliar, em estudos futuros, o mecanismo de ação de agentes floculantes verdes como o tanino e o colapso da barreira interfacial, contribuindo diretamente para o avanço de tecnologias mais limpas e eficientes no tratamento de água produzida.

Métodos

Criação e caracterização da interface

Os modelos moleculares que compuseram a fase oleosa foram o decano ($C_{10}H_{22}$), e o asfalto C5Pe ($C_{42}H_{56}O_6N_2$). O meio aquoso foi retratado por água (H_2O) no modelo TIP3P (modelo de água de 3 sítios), e íons sódio (Na^+) e cloreto (Cl^-), representando NaCl (1 mol/L) tipicamente encontrado em AP.

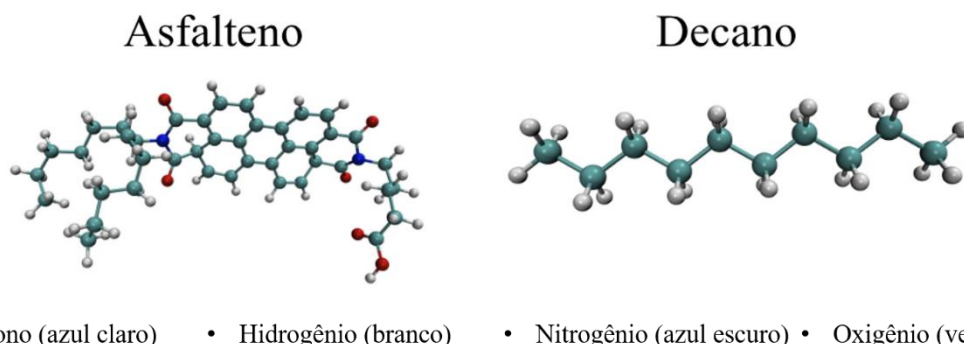


Figura 1. Representação estrutural dos componentes da fase oleosa.

O sistema proposto foi modelado por uma caixa de simulação periódica de 7 nm nos eixos x e y e 23 nm no eixo z. O modelo fornece duas interfaces, sendo composto por uma fase oleosa central (decano), dois filmes interfaciais de asfalteno, e uma fase aquosa salina (Figura 2).

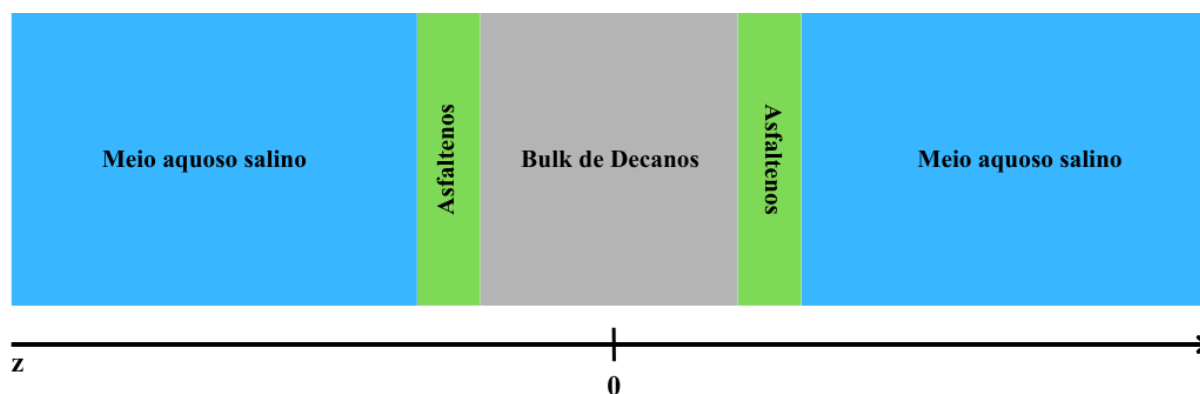


Figura 2. Representação esquemática do modelo de interface óleo-água.

O software utilizado para simulações foi o GROMACS versão 2024.5, com o campo de força CHARMM (*Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics*), versão CGenFF. As estruturas moleculares da fase oleosa foram parametrizadas na plataforma CHARMM-GUI. Os íons Na^+ e Cl^- foram fornecidos pelo GROMACS.

O sistema foi criado com decanos em uma caixa cúbica de 7x7x7 nm, contendo os filmes de asfalteno posicionados em ambas as extremidades da caixa ao longo de z. Após minimização, a caixa foi expandida até 23 nm no eixo z e preenchida com o meio aquoso salino. Então, foi realizada nova minimização energética no algoritmo *steepest descent*, equilíbrio da temperatura no NVT, e equilíbrio de pressão no NPT.

A simulação de produção ocorreu por 100 ns no NVT a 303 K, com o algoritmo *leap-frog*, a um passo de 2 fs. O termostato e barostato utilizado foi o *C-rescale*. O tratamento de interações de longo alcance foi feito pelo método PME (*Particle Mesh Ewald*) e todas as ligações atômicas dos componentes do sistema foram mantidas pelo algoritmo LINCS.

Três modelos de fase oleosa foram propostos, classificados como “leve”, “médio” e “pesado”, onde o número de moléculas de asfalto na interface define a característica do óleo (Tabela 1).

Tabela 1. Composição da fase oleosa usada nas simulações

Classificação	Nº de decanos	Nº de asfaltenos
Leve	1240	0
Médio	1240	60
Pesado	1240	120

As interações interfaciais foram avaliadas conforme as energias de interação, quantidade de ligações de hidrogênio, perfis de densidade mássica e de carga, e tensão interfacial (IFT).

Aplicação da interface em um cenário de tratamento de AP

Com o intuito de verificar a interação entre a interface proposta e um flocculante avançado, em um contexto de tratamento de AP, simulou-se a interação entre o modelo de óleo pesado (Tabela 1) e uma molécula de tanino. A molécula utilizada para representar o tanino foi um dímero de galocatequina e robinetinidol (Figura 3 (a)) (OLIVEIRA et al., 2025). A Figura 3 (b) mostra a configuração inicial do sistema simulado, contendo o tanino. As etapas de montagem do sistema, minimização e equilíbrio seguiram o mesmo protocolo das etapas de caracterização da interface.

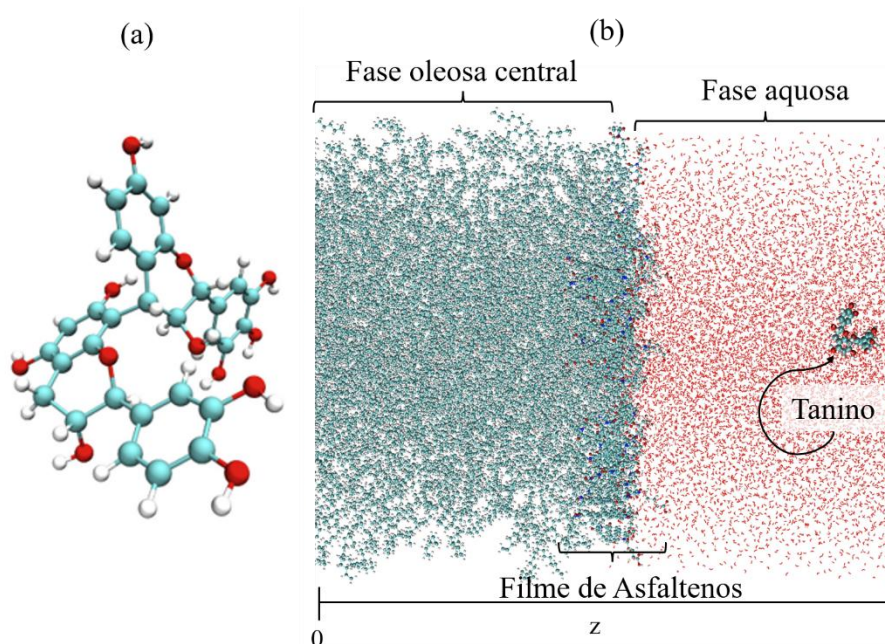


Figura 3. (a) Modelo da molécula de tanino e (b) configuração inicial do sistema.

Resultados e Discussão

Caracterização da interface

A Figura 4 mostra uma representação visual dos sistemas equilibrados, mostrando a formação do filme interfacial de asfalto (destacados em verde), recobrindo a fase composta por decano.

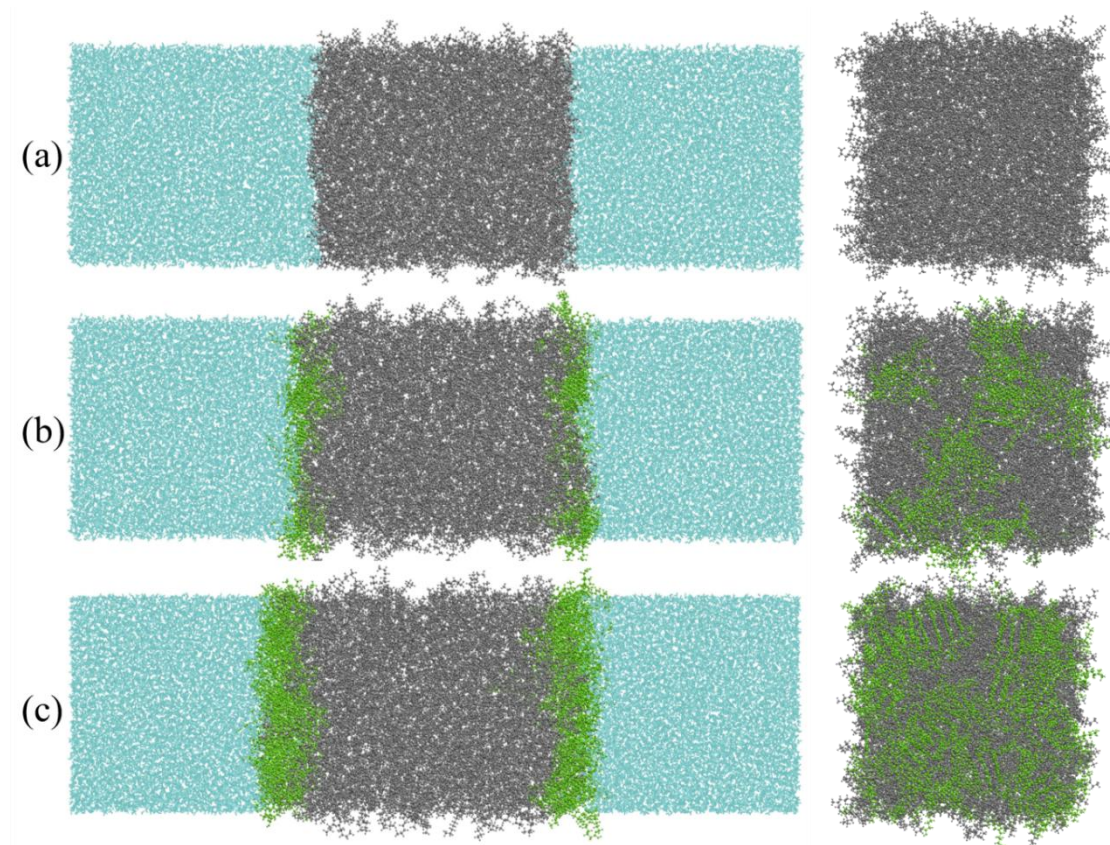


Figura 4 Imagens da configuração final das interfaces óleo água para os modelos de óleo leve (a), médio (b) e pesado (c). Moléculas de asfalto, decano e água estão destacadas em verde, cinza e azul respectivamente.

A Figura 5 mostra a energia de interação, soma das contribuições das interações de Van der Waals e Coulomb, para os diferentes modelos de óleo testados. O aumento da presença de asfalto na interface e consequentemente o recobrimento promovido no decano resulta na redução da interação desta fase com o meio aquoso, fazendo com que o filme de asfalto governe as interações interfaciais. Esse resultado é esperado uma vez que a literatura relata o posicionamento interfacial dominante das moléculas de asfalto nesse tipo de sistema, mantendo a fração de hidrocarbonetos mais leves na parte mais interna da fase orgânica e as moléculas de asfalto na parte mais externa, podendo apresentar outros componentes, como resinas na região interfacial intermediária (LIAN et al., 2021).

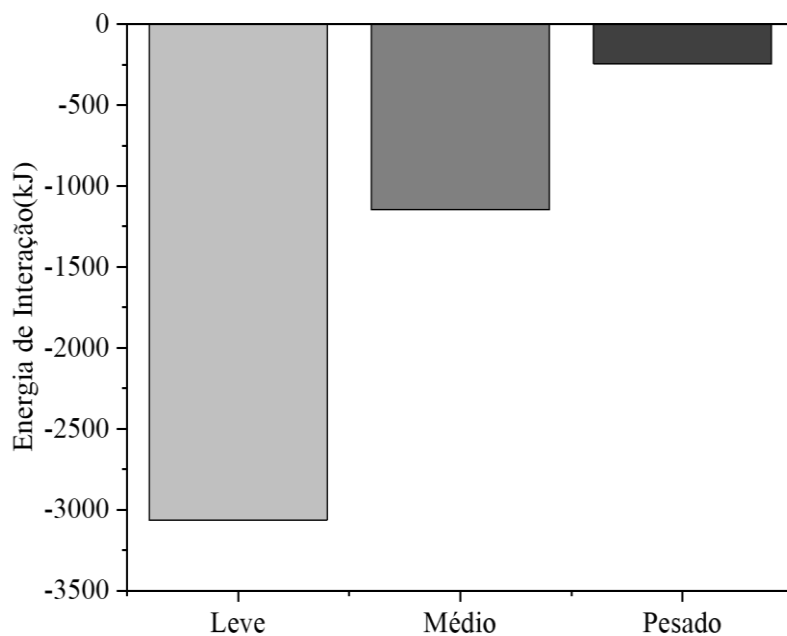


Figura 5. Energia de interação entre a fase composta por decano e meio aquoso para os três modelos de óleo propostos.

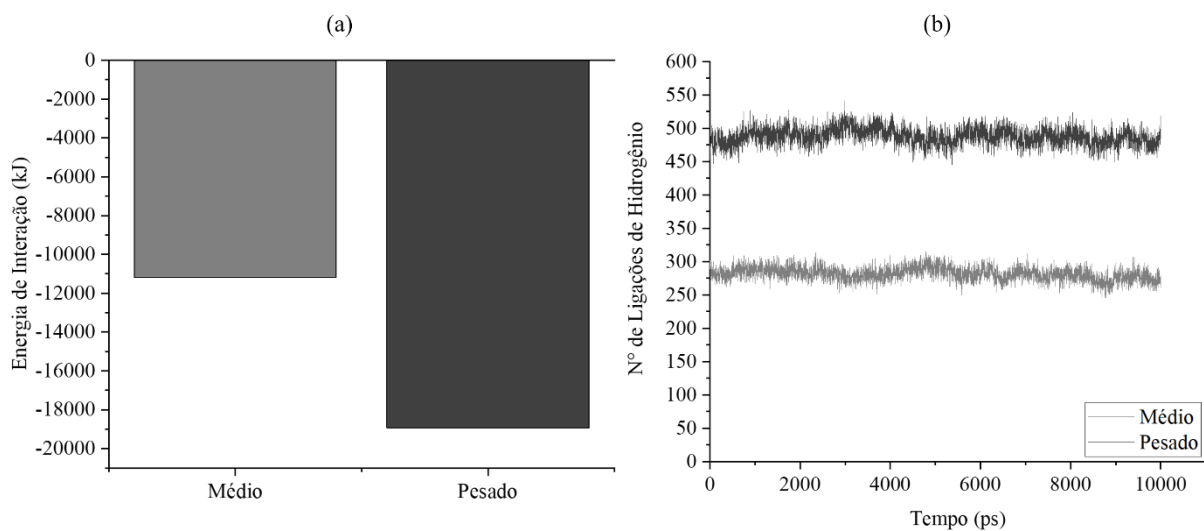


Figura 6. (a) Energia de interação entre filme interfacial de asfalto e fase aquosa e (b) número de ligações de hidrogênio formadas entre moléculas de asfalto e água, para os modelos de óleo médio e pesado.

Na Figura 6 observou-se que as moléculas de asfaltenos mostraram um aumento progressivo da energia de interação (Figura 6(a)) acrescido da formação de ligações de hidrogênio com o meio aquoso (Figura 6 (b)), reforçando seu papel de dominância interfacial e governando as interações entre meio aquoso e meio oleoso.

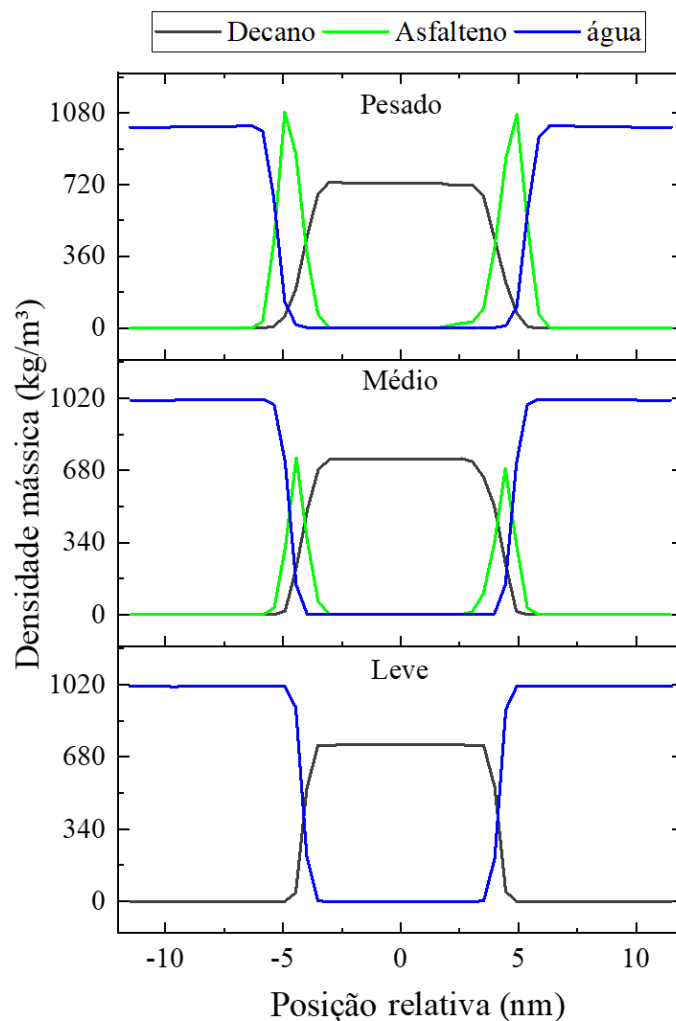


Figura 7. Perfil de densidade mássica ao longo da direção axial (eixo z).

Os perfis de densidade apresentados na Figura 7 mostram o estabelecimento do filme de asfaltano na região interfacial, delimitando a transição entre a fração de hidrocarbonetos leves e o filme de asfaltano na fase oleosa, e dominando o comportamento de transição entre meio aquoso e oleoso. A Figura 8 mostra a característica eletrostática da fase oleosa na região interfacial, em que, nota-se que há uma variação bastante significativa do perfil de cargas à medida que mais moléculas de asfaltano estão presentes no sistema. No modelo de óleo leve, há a predominância de cargas positivas na extremidade da interface, seguidas por cargas negativas, ambas variando em módulo em torno de 0.1 e/nm^3 . Já para o óleo médio, ambos

componentes (decanos e asfaltenos) contribuem na carga positiva mais externa, no entanto a carga negativa conferida pelos asfaltenos dominam ligeiramente o perfil de carga da interface. No óleo pesado, há uma dominância significativa dos asfaltenos sobre o perfil de cargas da interface, corroborando os resultados apontados pela Figura 7.

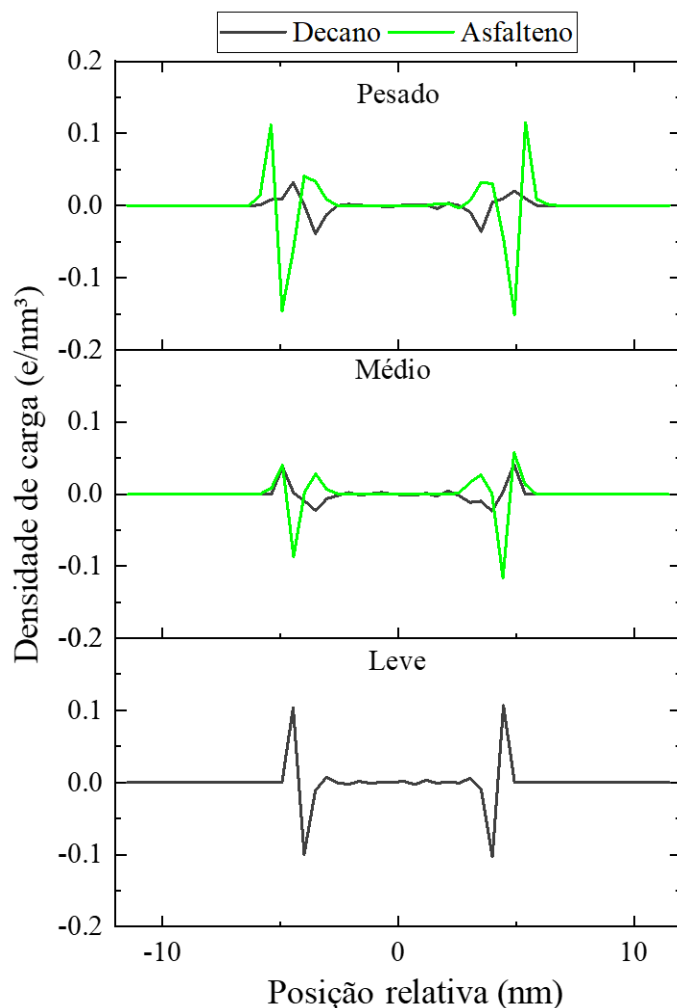


Figura 8. Perfil de densidade de carga eletrostática ao longo da direção axial (z).

De modo geral em AP, a fase oleosa se divide em duas porções, uma de hidrocarbonetos e outra interfacialmente ativa composta por resinas, asfaltenos e compostos oxigenados, nitrogenados ou sulfurados, que formam uma película estabilizante (CHERNEY et al., 2015; KILPATRICK, 2012; WU et al., 2022). Desta forma, os resultados das figuras 7 e 8 corroboram as observações experimentais, com o asfalto presente na parte mais externa da fase oleosa, formando uma camada que governa espacialmente e energeticamente a interação óleo - água.

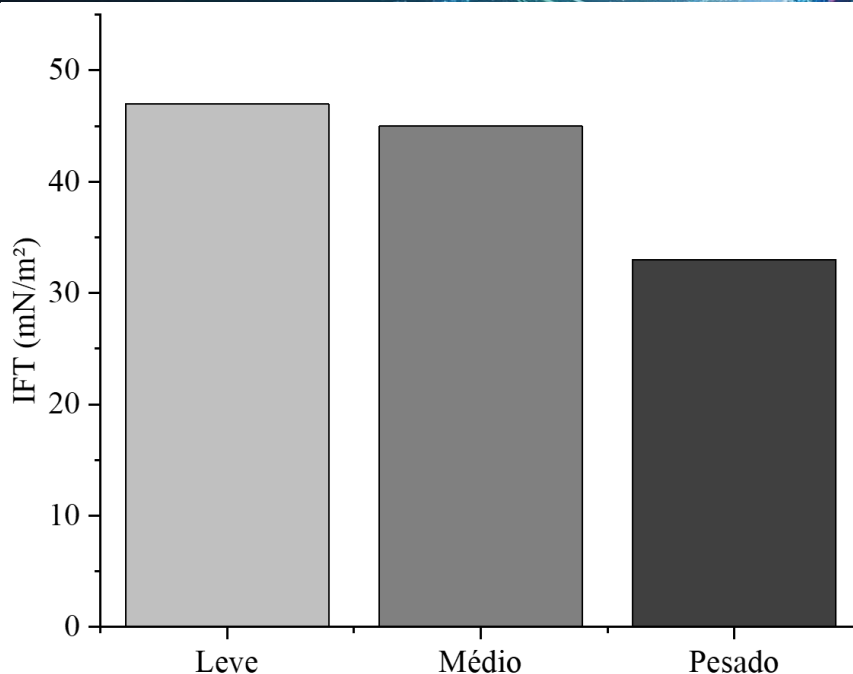


Figura 9. Tensão interfacial (IFT) calculada para cada um dos modelos de óleo.

Os dados de IFT apresentados na Figura 9 mostraram-se coerentes com valores experimentais relatados para decano puro e água (ZEPPIERI; RODRÍGUEZ; LÓPEZ DE RAMOS, 2001). Inserção de asfaltenos no sistema leva a uma diminuição na IFT, comportamento esperado uma vez que agem como surfactantes naturais na interface.

A comparação direta dos dados de óleo médio e pesado com dados da literatura fica prejudicada pelo fato de dados experimentais abordarem diferentes tipos de asfaltenos e demais componentes do óleo pesado, além de haver dependência direta entre a área de cobertura e a redução da tensão interfacial.

No contexto de tratamento de água produzida, os valores de IFT dos sistemas de estudo dependem de múltiplos fatores, como salinidade, pH, temperatura e pressão. A salinidade e dureza do meio aquoso podem influenciar de maneira não linear no comportamento da IFT, além de haver dependência da resposta do sistema de acordo com o tipo de íons utilizados, monovalentes ou divalentes por exemplo (KHALILI et al., 2022; MAHMOUDVAND et al., 2021; SAUERER et al., 2021). Outro fator que influencia a tensão interfacial de maneira não linear é o pH do meio, podendo aumentar ou reduzir a IFT de acordo com a natureza da fase oleosa ou presença de aditivos interfaciais, como surfactantes ou tensoativos (AKHLAGHI; RIAHI; PARVANEH, 2021; COLLINI; JACKSON, 2023; MIADONYE; IRWIN; AMADU, 2023).

Aplicação da interface em um cenário de tratamento de AP

Para avaliar o comportamento de agentes flocculantes no modelo de interface proposto, uma simulação baseada no trabalho de Oliveira et al. (2025) foi realizada utilizando uma molécula de tanino interagindo na interface. A Figura 10 mostra um sumário dos resultados obtidos para a interação de tanino com a interface do modelo de óleo pesado caracterizado anteriormente.

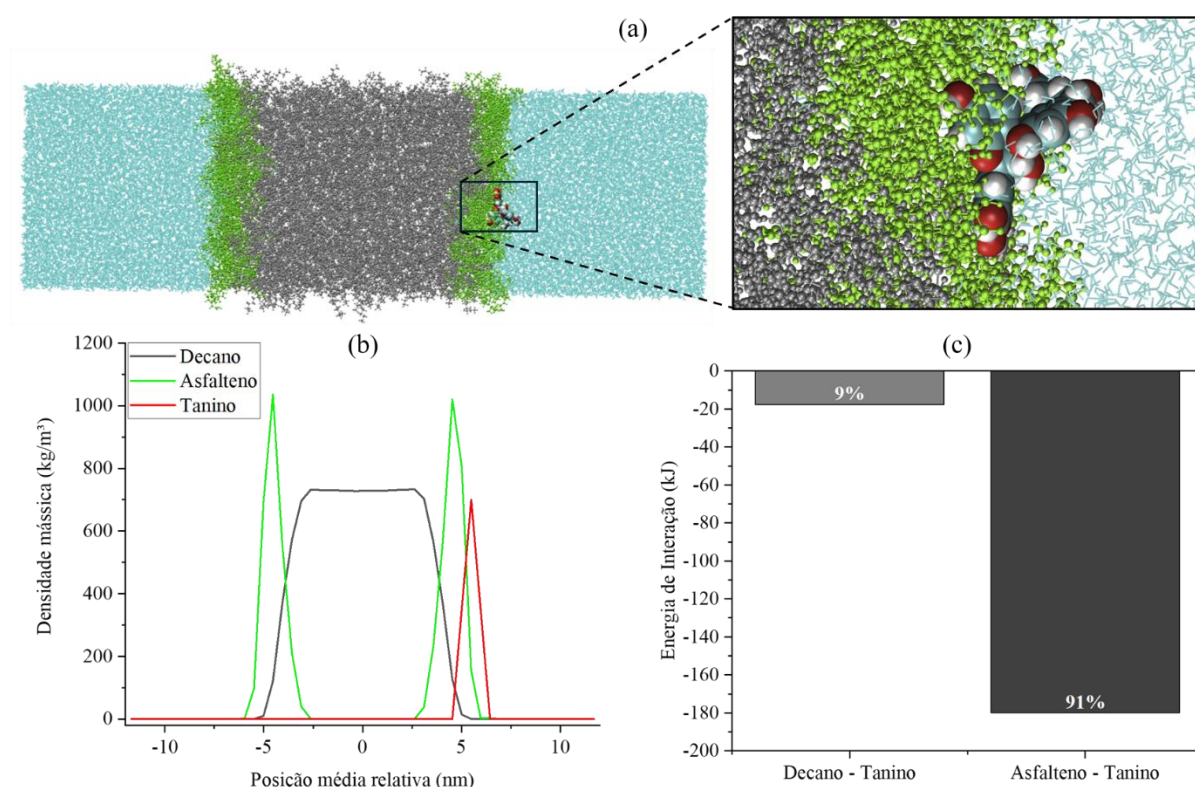


Figura 10. Resultados obtidos na simulação da interação do tanino com o modelo de interface de óleo pesado: (a) Imagem do sistema em equilíbrio, destacando a ancoragem do tanino na interface, (b) distribuição de componentes no sistema por perfis de densidade e (c) energias de interação entre componentes da fase oleosa e tanino, destacando a contribuição relativa de cada par no valor total.

Após a inserção da molécula de tanino no meio aquoso, observou-se sua migração espontânea para a interface, onde se manteve ancorada ao filme de asfalto. A análise energética mostrou que a interação do tanino com a fase oleosa ocorre preferencialmente com as moléculas de asfalto, evidenciando o fato que, tanto espacialmente quanto energeticamente, a interação do reagente na interface foi governada pelo filme de asfaltenos, tendo uma contribuição bem menos significativa da fração de hidrocarbonetos representada pelo decano.

Os dados de caracterização e teste da interface na presença do tanino, mostraram que os fenômenos interfaciais do sistema são governados pelo filme de asfalto, com a fase de decano



apresentando uma contribuição mínima nos mecanismos de interação. Dessa forma, o modelo de óleo pesado proposto atende às necessidades de representatividade de interfaces oleosas para avaliação de mecanismos de interação interfacial de reagentes inseridos ao sistema. Para dados estruturais da interface, como módulo de elasticidade e tensão interfacial, o modelo ainda precisaria ser adequado para cenários específicos de composição das fases. No entanto, o modelo mostrou-se representativo o suficiente para embasar estudos mais aprofundados sobre respostas da interface frente a presença de reagentes de interesse.

Conclusões

O estudo do desenvolvimento de um modelo de interface simplificada para representar emulsões oleosas e interfaces óleo-água no contexto de tratamento de água residual da indústria de óleo e gás demonstrou resultados satisfatórios para o principal objetivo, que é a investigação de fenômenos interfaciais na presença de reagentes interfacialmente ativos. A caracterização do modelo de óleo pesado, principal alvo da área de estudo, mostrou que a interação de hidrocarbonetos (decano) é negligenciável e que o filme de asfalto domina espacialmente e energeticamente os fenômenos na interface. Além disso, o teste realizado com o modelo molecular de tanino corroborou a ideia de que os fenômenos interfaciais nesses sistemas se restringem à região de domínio do filme de asfalto. O modelo de interface apresentado tem alto potencial para estudos de triagem de reagentes de interesse, análise de performance e serve como base para pesquisas específicas sobre estruturas de interface e adição de componentes diversos na fase aquosa, em diferentes cenários. Desta forma, este estudo contribui para a ampliação da utilização da técnica computacional de simulação de dinâmica molecular na área de tratamento de emulsões oleosas provenientes da indústria do petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFRGS, ao PPGE3M, e ao DEQUI pelo suporte institucional, e ao CNPq e à CAPES pelo financiamento e custeio no âmbito do PROEX/PPGE3M, processo nº [88881.844968/2023-01].

Referências

- AKHLAGHI, Naser; RIAHI, Siavash; PARVANEH, Ronak. Interfacial tension behavior of a nonionic surfactant in oil/water system; salinity, pH, temperature, and ionic strength effects. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 198, p. 108177, 2021.
- AMAKIRI, Kingsley Tamunokuro et al. Review of oilfield produced water treatment technologies. **Chemosphere**, v. 298, p. 134064, 2022.
- CHERNEY, Daniel P. et al. Investigating the Impact of Crude Oil Solubility on Water-in-Oil Emulsion Stability and Its Relation to Molecular Composition of Crude Oil at the Oil–Water Interface. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 6, p. 3616–3625, 2015.
- COLLINI, Harry; JACKSON, Matthew D. Zeta potential of crude oil in aqueous solution. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 320, p. 102962, 2023.
- FAKHRU’L-RAZI, Ahmadun et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 530–551, 2009.



IBRAHIM, Azreen; YASER, Abu Zahrim; LAMAMING, Junidah. Synthesising tannin-based coagulants for water and wastewater application: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 105007, 2021.

JUDD, S. et al. The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 241–246, 2014.

KHALILI, Hossein et al. Investigation of Influential Parameters on Oil/Water Interfacial Tension During Low-Salinity Water Injection. **Journal of Energy Resources Technology**, v. 144, n. 8, 2022.

KILPATRICK, Peter K. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 7, p. 4017–4026, 2012.

LIAN, Peng et al. Effects of zwitterionic surfactant adsorption on the component distribution in the crude oil droplet: A molecular simulation study. **Fuel**, v. 283, p. 119252, 2021.

MAHMOUDVAND, Mohsen et al. Effects of cation salinity on the dynamic interfacial tension and viscoelasticity of a water-oil system. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 206, p. 108970, 2021.

MIADONYE, Adango; AMADU, Mumuni. Theoretical Interpretation of pH and Salinity Effect on Oil-in-Water Emulsion Stability Based on Interfacial Chemistry and Implications for Produced Water Demulsification. **Processes**, v. 11, n. 8, p. 2470, 2023.

MIADONYE, Adango; IRWIN, David J. G.; AMADU, Mumuni. Effect of Polar Hydrocarbon Contents on Oil–Water Interfacial Tension and Implications for Recent Observations in Smart Water Flooding Oil Recovery Schemes. **ACS Omega**, v. 8, n. 10, p. 9086–9100, 2023.

NEFF, Jerry; LEE, Kenneth; DEBLOIS, Elisabeth M. Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects. **Produced Water**. New York, NY: Springer New York, 2011. p. 3–54.

OLIVEIRA, H. et al. Rapid flocculation of emulsified oil in produced water using natural tannin and cationic polyacrylamide for efficient flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 727, p. 138362, 2025.

PIZZI, Antonio. Tannins: Major Sources, Properties and Applications. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Elsevier, 2008. p. 179–199.

SAUERER, Bastian et al. Effect of formation water salinity on interfacial tension of reservoir fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 204, p. 108700, 2021.

UMAR, Abubakar Abubakar et al. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 165, p. 673–690, 2018.

VEIL, J A et al. **A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane**. Argonne, IL (United States), 2004.

WU, Jianxun et al. Characterization of crude oil interfacial material by high-resolution mass spectrometry. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 214, p. 110509, 2022.

ZEPPIERI, Susana; RODRÍGUEZ, Jhosgre; LÓPEZ DE RAMOS, A. L. Interfacial Tension of Alkane + Water Systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 46, n. 5, p. 1086–1088, 2001.