



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Paula Almeida Silva**

**Glicerol como Agente Sequestrante de CO<sub>2</sub>: Uma Exploração Químico-Computacional**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**Brasília – DF**

**2º/2020**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Paula Almeida Silva**

**Glicerol como Agente Sequestrante de CO<sub>2</sub>: Uma Exploração Químico-Computacional**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Química Tecnológica.

**Orientador: Prof. Dr. Daví Aleksandro Cardoso Ferreira**

**Coorientadora: Profa. Dra. Simone Monteiro e Silva**

**2º/2020**



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço minha mãe, por todo o apoio financeiro e emocional durante esses sete anos de curso. Por todos os conselhos, ajuda em mudanças (que não foram poucas) e comidas favoritas feitas enquanto eu estive em Goiânia descansando.

Ao meu irmão, Yuri, que sempre puxou minha orelha me motivando a ser melhor. Vovós Belmira (em memória) e Darcy, e vovô Pires. Max Filho, meu afilhado. Jack, meu cachorrinho. À minha família, que sempre acreditou em mim.

Aos amigos que conheci na escola e cursinho, e que me acompanham até hoje: Miriam, que me incentivou bastante a entrar na UnB e no Política na Escola, me possibilitando conhecer pessoas incríveis lá, além de gostar de ouvir minhas histórias; Orion, pelos desabafos sem fim; Hygor, pela amizade desde o Jardim II e Douglas, pelas partidas de carta nos finais de semana. Larissa e Ítalo.

À Rayane, minha melhor amiga desde o segundo dia de aula, minha dupla de laboratório, minha parceira nas matérias, nos passeios de shopping, nos desesperos da universidade e nas filas intermináveis do RU. À Bruna, por ser minha companheira na Embrapa: pegando água destilada, carregando planta e saco de substrato, além de me dar carona. Ao Rafael, pelo companheirismo nas aulas de físico-química e nas músicas pop. Ao Wendel, pela ajuda imensa em Desenho Técnico e nos trabalhos em grupo.

Ao meu namorado Mateus, que me auxiliou e me acalmou em todos os momentos nesse processo de escrita do trabalho, além de ser extremamente carinhoso e motivador.

Aos amigos das caronas: Rafael e Bruno, colegas de apartamento e agregados, em especial Tassiana, Amanda, Ix, Pedro e Filipe, colegas da UnB, em especial Juliana, Hugo e Débora e colegas da Embrapa CENARGEN. Emília, que me socorreu em todos os momentos que precisei. Aos colegas de trabalho da Intelecto, pelas conversas no ônibus e companhia no almoço e janta.

Ao coral Serenata de Natal, por me proporcionar uma experiência fantástica de felicidade, trabalho voluntário e responsabilidade.

Aos incríveis professores que tive ao longo do curso: Wender, Jez, Fernanda, Ana Cristi, Ângelo, Jeniffer, Allan, Federico, Jorlandio, Gargano e Alexandra.

Aos namorados que tive durante o curso: Bruno, do meu terceiro ano do ensino médio, que me instruiu em todo o período de matrícula, me comprou ficha do RU e me ajudou nos testes de cálculo. Igor, que foi meu companheiro nas matérias, na Serenata de Natal, no Política na Escola e no Laboratório de Materiais e Combustíveis. Paulo, que esteve comigo nos semestres mais pesados e durante um tempo na pandemia.

À minha orientadora de PIBIC Dra. Maria Carolina, com sua paciência e didática no Laboratório de Semioquímicos na Embrapa CENARGEN.

Ao meu orientador Dr. Daví Alexsandro, pela disponibilidade e paciência de me orientar, e por ser um excelente professor.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT .....	8
LISTA DE FIGURAS .....	9
LISTA DE GRÁFICOS.....	10
LISTA DE TABELAS .....	11
1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1. Motivação .....	14
1.2. Objetivos .....	14
2. GASES ESTUFA E TÉCNICAS DE CAPTURA.....	15
3. GLICEROL.....	17
4. MODELAGEM MOLECULAR CLÁSSICA.....	21
4.1. Mecânica Molecular.....	21
4.2. Dinâmica Molecular Clássica.....	22
5. METODOLOGIA .....	23
5.1. Minimização de Energia e Dinâmica Molecular .....	23
5.2. Modelos e Campos de Força.....	23
5.3. Construção do Modelo .....	23
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	25
7. CONCLUSÕES.....	29
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	30

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo químico-computacional do potencial do glicerol na captura de CO<sub>2</sub>. Utilizando ferramentas da dinâmica molecular clássica, foi possível notar que em um intervalo de 293.15 K – 303.15 K o sistema glicerol-CO<sub>2</sub> apresentou maior viscosidade com temperaturas maiores. Ao mesmo tempo, foi verificado que, mesmo a 303.15 K, o sistema gly-CO<sub>2</sub> apresentava volume inferior ao mesmo sistema a 293.15 K, indicando maior capacidade fisiosortiva do glicerol com o aumento de temperatura no referido intervalo de temperatura.

**Palavras-chave:** glicerol, CO<sub>2</sub>, dinâmica molecular, viscosidade, adsorção.

## ABSTRACT

In this work, was carried out a chemical-computational study of the potential of glycerol in CO<sub>2</sub> capture. Using classical molecular dynamics tools, it was possible to notice that in a range of 293.15 K – 303.15 K the gly-CO<sub>2</sub> system showed higher viscosity with higher temperatures. At the same time, it was found that, even at 303.15 K, the gly-CO<sub>2</sub> system had a lower volume than the same system at 293.15 K, indicating greater glycerol physiosorptive capacities with the increase in temperature, in that temperature range.

**Keywords:** glycerol, CO<sub>2</sub>, molecular dynamics, viscosity, adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação do efeito de ilhas de calor. ....	12
<b>Figura 2.</b> Esquematização do efeito estufa. ....	15
<b>Figura 3.</b> Fórmula estrutural do glicerol. ....	17
<b>Figura 4.</b> Exemplificação da reação de transesterificação. ....	18
<b>Figura 5.</b> Exemplificação da reação de saponificação.....	18
<b>Figura 6.</b> Exemplificação da síntese do glicerol a partir do propeno. ....	19
<b>Figura 7.</b> Faixa de tempo para observação de alguns fenômenos moleculares. .....	24
<b>Figura 8.</b> Distribuição das moléculas de CO <sub>2</sub> em glicerol a 293.15 K e 303.15 K. .....	27

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1.</b> Volume (mil m <sup>3</sup> ) de glicerina produzido a partir do biodiesel. ....	20
<b>Gráfico 2.</b> Comportamento temporal da viscosidade do glicerol em duas condições de temperatura.....	25
<b>Gráfico 3.</b> Comportamento temporal da viscosidade do glicerol antes e depois da captura de CO <sub>2</sub> a 293.15 K. ....	26
<b>Gráfico 4.</b> Comportamento temporal da viscosidade do glicerol antes e depois da captura de CO <sub>2</sub> a 303.15 K. ....	26
<b>Gráfico 5.</b> Comportamento temporal da viscosidade do glicerol depois da captura de CO <sub>2</sub> a 293.15 K e 303.15 K. ....	27

## LISTA DE TABELAS

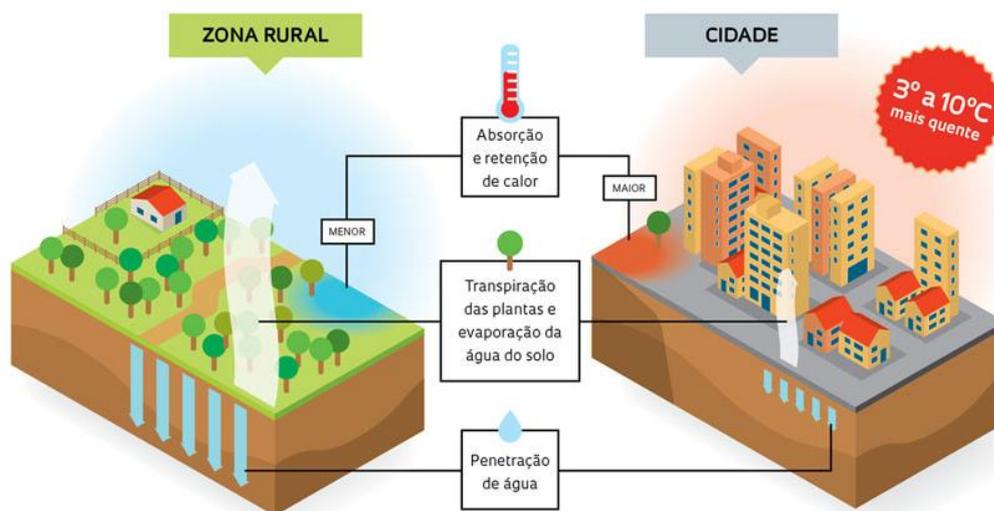
<b>Tabela 1.</b> Propriedades físico-químicas do glicerol.....	17
<b>Tabela 2.</b> Nomenclaturas comerciais para a glicerina. <sup>13,15</sup> .....	20
<b>Tabela 3.</b> Propriedades experimentais e teóricas do glicerol a 293.15K. ....	25
<b>Tabela 4.</b> Propriedades experimentais e teóricas do glicerol a 303.15K. ....	25
<b>Tabela 5.</b> Propriedades teoricamente determinadas para o sistema gly-CO <sub>2</sub> a 293.15 K e 303.15 K.....	28

## 1. INTRODUÇÃO

A constante procura por padrões de vida mais elevados, levou a humanidade a aumentar de forma vertiginosa sua demanda energética. Com o início do uso de máquinas a vapor durante a revolução industrial, o carvão foi a principal matéria-prima de geração de energia até o século XIX. No século XX o aprimoramento da máquina a vapor possibilitou o desenvolvimento de motores a combustão interna tendo a gasolina e o diesel, derivados do petróleo, como combustíveis; motores elétricos e energia nuclear surgiram posteriormente.<sup>1</sup>

O resultado inesperado deste aumento no consumo de combustíveis foi o lançamento de toneladas de CO<sub>2</sub> para a atmosfera nas décadas seguintes. A geração de resíduos gasosos na indústria e por automóveis, que muitas vezes não são tratados de forma adequada, causa poluição nas áreas industriais, afetando a saúde população e colaborando para a intensificação do efeito estufa.<sup>2</sup>

Outro problema comum em regiões urbanizadas são as ilhas de calor. Em grandes centros, a alta densidade de construções e a baixa densidade de vegetação arbórea faz com que áreas urbanizadas tenham a tendência em ter temperaturas mais altas que nas regiões rurais e periféricas; esse fenômeno é chamado de ilha de calor urbano, exemplificado na Figura 1.<sup>3</sup>



**Figura 1.** Representação do efeito de ilhas de calor. Fonte: [https://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2012/10/078-081\\_Ilhas-de-Calor\\_200-3.jpg](https://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2012/10/078-081_Ilhas-de-Calor_200-3.jpg)

O termo utilizado para o fenômeno que permite que a Terra tenha uma temperatura habitável se chama efeito estufa: os gases presentes na atmosfera, como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>3</sub> e vapor de água, formam um “cobertor” e esses gases absorvem parte da radiação emitida pelo sol. Apesar de natural e imprescindível para a vida na Terra, a intensificação da emissão de gases do efeito estufa, principalmente o CO<sub>2</sub>, devida à ação antrópica, vem se tornando um problema: o aquecimento global.<sup>4</sup> Alguns autores, como Molion (2008), defendem que a Terra passa por períodos constantes de mudança de temperatura, ou seja, o aquecimento global é de natureza intrínseca da Terra, não tendo qualquer relação com o período pós-revolução industrial.<sup>5</sup> No entanto, a concentração antrópica de gases estufa em ambientes urbanos por atividades é inegável.

Independente das ações antrópicas serem um fator ou não para o aquecimento global, vários países firmaram acordos para a diminuição da emissão de gases estufa. O Protocolo de Kyoto (1997) estabeleceu a limitação da emissão dos gases que contribuem para o efeito estufa: metano (CH<sub>4</sub>), gás carbônico (CO<sub>2</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e os CFCs, para que houvesse uma redução de 5,2% entre 2008 e 2012.<sup>6</sup> No Acordo de Paris, em 2015, 195 países se comprometeram a reduzir suas emissões de CO<sub>2</sub> e outros gases estufa para evitar que a temperatura global aumente em 1,4°C.<sup>7</sup>

Paralelo a isso, tecnologias limpas de geração de energia e combustíveis foram sendo empregadas e aprimoradas para a redução da emissão de CO<sub>2</sub>: energia eólica, hidráulica e solar, biomassa e geotérmica; além de métodos de captura de CO<sub>2</sub>: adsorção, absorção e separação por membrana. Além destes fatores preventivos, faz-se necessário o planejamento de novos dispositivos de capturas. Assim, neste trabalho, apresentaremos uma exploração químico-computacional da aplicabilidade do glicerol (conhecido coproduto de produção de biocombustível) na captura de CO<sub>2</sub>.

### **1.1. Motivação**

Poucas informações são disponibilizadas acerca desta propriedade por parte do glicerol. Assim, entende-se que uma exploração inicial acerca deste potencial de captura de CO<sub>2</sub> por parte do glicerol é urgente.

### **1.2. Objetivos**

Caracterizar o potencial de captura de CO<sub>2</sub>, por parte do glicerol, em diferentes condições de temperatura.

Esta caracterização será feita através da simulação computacional baseada em Dinâmica Molecular Clássica. Assim, espera-se verificar através de variação de viscosidade o potencial de captura apresentado pelo glicerol.

## 2. GASES ESTUFA E TÉCNICAS DE CAPTURA

O efeito estufa, como mencionado anteriormente, é um fenômeno natural que ocorre na atmosfera da Terra possibilitando a vida no planeta. Ele ocorre porque parte da radiação solar ao ser absorvida superfície terrestre é liberada na forma de radiação no infravermelho, calor, e parte dessa radiação, ao interagir com os gases do efeito estufa na atmosfera é refletida de volta à superfície terrestre (Figura 2). Diversos gases são responsáveis pelo efeito estufa, dentre eles estão o metano, o gás carbônico, o óxido nitroso, o ozônio, e, principalmente o vapor de água.<sup>8</sup>



**Figura 2.** Esquemática do efeito estufa. Fonte: <https://blogdoenem.com.br/efeito-estufa-geografia-enem/>

A intensificação da quantidade dos gases poluentes é uma preocupação mundial, pois além do aquecimento global, esse excesso de gases pode causar danos à saúde: problemas respiratórios e cardiovasculares.<sup>9</sup> Então, atualmente há vários processos que visam a captura dos gases advindos de processos industriais, que pode ser feita por métodos: separação por membrana, absorção ou adsorção.<sup>10</sup>

O método de separação de gases por membrana consiste na diferença de potencial químico. Há quatro tipos de membranas que podem ser utilizadas: inorgânica, líquido iônico, polimérica e de transporte facilitado. A escolha do tipo de membrana depende das condições do processo e da composição do gás de alimentação.<sup>11</sup>

A absorção consiste em capturar gás por um solvente, e há dois tipos: a absorção física e a química. Na absorção física, utiliza-se um equilíbrio gás-líquido, que pode ser descrito pela lei de Henry, para dissolver o gás em um solvente, geralmente aminas. A absorção química consiste na captura do gás em um solvente como o produto de uma reação química para depois ser separado ao deslocar-se o equilíbrio da reação no sentido reverso, geralmente pela aplicação de calor fazendo com que seja necessário bastante energia.<sup>10</sup>

Outro método de captura é a adsorção, um fenômeno de superfície, que consiste em adsorver o gás em uma superfície porosa sólida. Esse adsorvente pode ser físico ou químico. Os adsorventes químicos são seletivos e seu princípio é estabelecer uma ligação química entre o adsorvente e o adsorbato, logo, é um processo irreversível. A taxa de adsorção é lenta pois depende de uma energia de ativação, conseqüentemente possui um alto calor de adsorção; um exemplo de adsorvente químico é a sílica mesoporosa com aminas. Ao contrário, nos adsorventes físicos, o processo tem taxa de adsorção alta, logo, menor calor de adsorção e são reversíveis; por outro lado, não são seletivos. Exemplos mais comuns são zeólitas e carvão ativado.<sup>10</sup>

### 3. GLICEROL

O glicerol (propano-1,2,3-triol) é um líquido (a temperatura ambiente) transparente, altamente higroscópico, solúvel em água, polar, viscoso e tem gosto adocicado; sua fórmula molecular é  $C_3H_8O_3$  e possui três grupos álcool (-OH) em sua estrutura (Figura 3). Foi descoberto por Carl W. Scheele em 1779 reagindo óleo de oliva com óxido de chumbo (PbO).<sup>12,13</sup> Algumas propriedades físico-químicas do glicerol são apresentadas na Tabela 1.

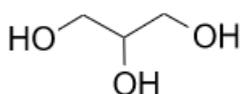


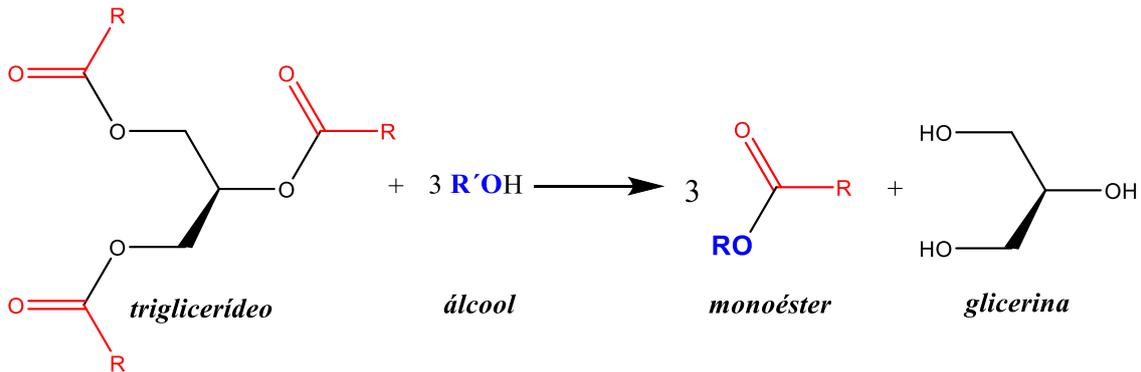
Figura 3. Fórmula estrutural do glicerol.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do glicerol.

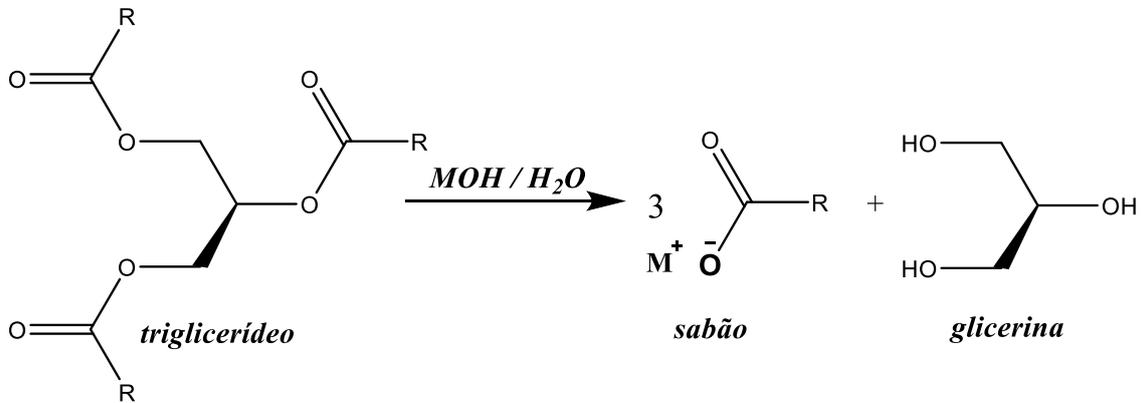
Propriedade físico-química	Valor
Calor de combustão padrão ( $\Delta_c H^\circ$ )	1655,4 kJ.mol <sup>-1</sup>
Capacidade calorífica molar do líquido a 25°C ( $C_p$ )	218,9 J/mol.K
Condutividade térmica a 25°C	0,285 W/m
Constante de dissociação de ácidos e bases orgânicas a 25°C (pKa)	14,15
Entalpia de formação do gás ( $\Delta_f H^\circ$ )	-577,9 kJ.mol <sup>-1</sup>
Entalpia de formação do líquido ( $\Delta_f H^\circ$ )	-669,6 kJ.mol <sup>-1</sup>
Entalpia de vaporização na temperatura de ebulição ( $\Delta_{vap} H T_b$ )	61 kJ.mol <sup>-1</sup>
Entalpia molar de fusão ( $\Delta_{fus} H$ )	18,3 kJ.mol <sup>-1</sup>
Entropia molar padrão a 25°C ( $S^\circ$ )	206,3 J/mol.K
Massa molar	92,09 g.mol <sup>-1</sup>
Pressão crítica ( $P_c$ )	7,5 MPa
Temperatura crítica ( $T_c$ )	850 K
Temperatura de fusão ( $T_m$ )	291 K
Temperatura de ebulição ( $T_b$ )	563 K
Viscosidade a 25°C ( $\rho$ )	934 mPa

Fonte: Handbook of Chemistry and Physics David R. Lide, 2007.<sup>14</sup>

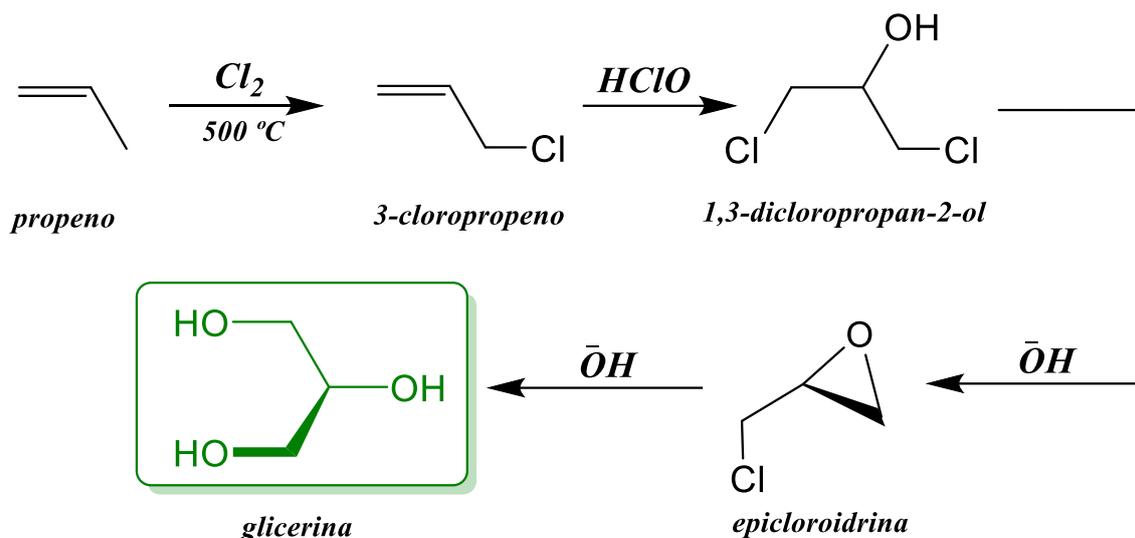
Na natureza o glicerol não é encontrado de forma livre, e sim como triacilglicerídeos: ésteres presentes em óleos e gorduras de animais e plantas. Sua forma livre é obtida tanto através da transesterificação (Figura 4) quanto da saponificação (Figura 5) desses triacilglicerídeos. Também pode ser produzido sinteticamente a partir do propeno, extraído de combustíveis fósseis (Figura 6). Outras formas, porém, menos comuns, de se obter o glicerol são a hidrogenação de carboidratos e fermentação de álcoois alílicos.<sup>12,13</sup>



**Figura 4.** Exemplificação da reação de transesterificação.



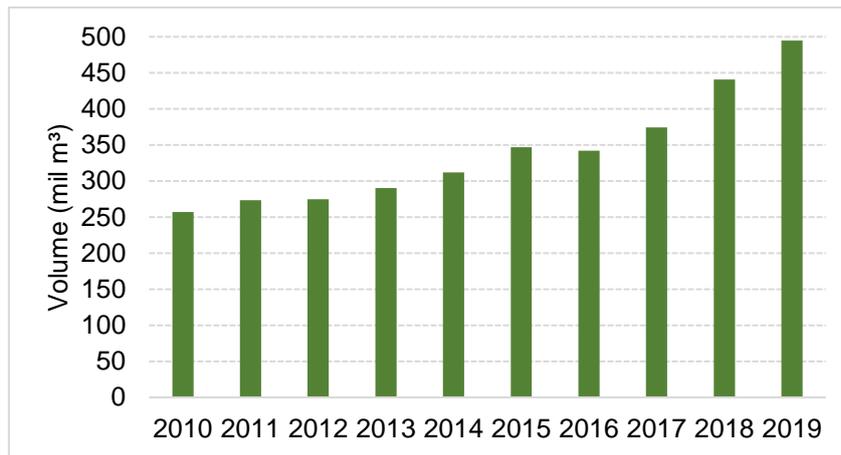
**Figura 5.** Exemplificação da reação de saponificação.



**Figura 6.** Exemplificação da síntese do glicerol a partir do propeno.

O glicerol, que previamente era produzido a partir do propeno, derivado de combustíveis fósseis, passou a ser obtido a partir de óleos e gorduras devido ao aumento da produção de biocombustíveis. A reação de transesterificação de óleos e gorduras de plantas e animais na presença de metanol ou etanol gera o biodiesel como produto principal e o glicerol como subproduto, sendo que cerca de 10% dos produtos obtidos na transesterificação equivalem ao glicerol. Assim, a maior parte da produção de glicerol está atrelada a obtenção do biodiesel.<sup>13</sup>

os últimos 10 anos, segundo a ANP, a principal matéria-prima da obtenção de biodiesel (B100) foi o óleo de soja, de 68% a 83% da produção total. Em 2019 foram gerados 494,6 mil m<sup>3</sup> de glicerina através das matérias-primas (Figura 7). A região que mais gerou glicerol foi o Centro-Oeste, 40,6%; no estado do Mato Grosso, cerca de 22,8% da produção total do ano.<sup>16</sup>



**Gráfico 1.** Volume (mil m<sup>3</sup>) de glicerina produzido a partir do biodiesel. Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2020. Tabela 4.12. <sup>16</sup>

Comercialmente o glicerol é referido como glicerina (Tabela 2) e possui uma gama de aplicações nas mais variadas indústrias: na indústria farmacêutica é utilizado como solvente e umectante, tendo produtos como pomadas, cápsulas e supositórios. Comidas e bebidas também possuem glicerina, que pode ter função de adoçante, umectante, conservante e anticongelante. Por suas propriedades umectantes e emolientes, também é utilizada na área de cosméticos em maquiagens e cremes hidratantes. Outro emprego bem conhecido da glicerina é a reação com ácido nítrico, gerando o explosivo nitroglicerina, utilizado em construções civis para demolição.<sup>12,13,17</sup>

**Tabela 2.** Nomenclaturas comerciais para a glicerina.<sup>13,15</sup>

Nome	Composição	Aplicação
<b>Glicerina loira</b>	80% de glicerol, além de metanol, água e sais dissolvidos	Construção civil, nutrição animal e defensivos agrícolas
<b>Glicerina purificada (grau USP), bidestilada</b>	>95% de glicerol	Cosméticos, indústria farmacêutica, alimentos, higiene pessoal, explosivos, lubrificantes, tabaco e vernizes.

## 4. MODELAGEM MOLECULAR CLÁSSICA

### 4.1. Mecânica Molecular

A mecânica molecular (MM) é um dos métodos clássicos utilizados para a modelagem computacional de sistemas contendo números elevados de átomos e/ou moléculas. Neste método, os átomos são considerados como esferas rígidas, de massas fixas (cuja magnitude depende do átomo a ser representado), cujas ligações são descritas a partir de movimento harmônico. Nesta perspectiva, este método não é aplicável à sistemas dissociáveis.<sup>18</sup>

Assim, a determinação de propriedades energéticas de um dado sistema dependerá de como estas entidades atômicas e/ou moleculares se comportam à medida que distâncias e ângulos sofrem oscilações. Ou seja, a MM procura mostrar qual arranjo espacial apresenta menor energia, de acordo com a soma (equação 4) de um conjunto de funções de energia potencial ( $U$ ) denominado campo de força empírico. Assim, os termos descritos pelo campo de força são energia de estiramento ( $U_{est}$ ), energia de deformação angular ( $U_{ang}$ ), energia de torção ( $U_{died}$ ), energia de deformação fora do plano ( $U_{dfp}$ ), interações do tipo van der Waals ( $U_{vdw}$ ), potencial eletrostático ( $U_{eletro}$ ) e os termos cruzados ( $U_{cruz}$ ).<sup>18,19</sup>

$$U = U_{est} + U_{ang} + U_{died} + U_{dfp} + U_{vdw} + U_{eletro} + U_{cruz} \quad (1)$$

## 4.2. Dinâmica Molecular Clássica

Assim como a mecânica molecular, a dinâmica molecular é um método clássico teórico de modelagem de moléculas que utiliza forças newtonianas para simular como as moléculas se comportam, mas, desta vez, dinamicamente, integrando a segunda lei de Newton (Equação 2).<sup>20</sup>

$$\mathbf{F}(t) = m \cdot \mathbf{a} \quad (2).$$

Sendo  $\mathbf{F}(t)$  a força atuante em cada partícula em função do tempo,  $m$  a massa e  $\mathbf{a}$  a aceleração da partícula, que também é a primeira derivada da velocidade e a segunda derivada da posição e, a partir disso, pode-se obter as energias cinética e potencial do sistema.<sup>21</sup>

A descrição da dinâmica de partículas e sua transposição aos fenômenos moleculares ocorre em função da ideia de que a força também pode ser descrita como um gradiente de um potencial (Equação 3), tal que

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U \quad (3).$$

Assim, também é possível assumir que

$$-\frac{dU_i}{dr_i} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (4).$$

Onde  $U_i$  e  $m_i$  são, respectivamente o  $i$ -ésimo termo energético verificado para o corpo de massa  $m$  que se relaciona com tal energia.

Ou seja, é possível verificar os estados energéticos assumidos por cada configuração molecular em função do tempo e das forças que atuam sobre ela.

No próximo capítulo, apresentaremos a metodologia aplicada para a realização deste trabalho.

## 5. METODOLOGIA

### 5.1. Minimização de Energia e Dinâmica Molecular

Para a realização deste estudo, todos os sistemas passaram por prévia minimização de energia pela aplicação do algoritmo integrador Steepest Descent, e um tempo de simulação de 5 ns, distribuídos em 500000 passos com tempo integração de 0.01 ps.

Em seguida, foram realizados cálculos de dinâmica molecular com o ensemble NPT (número de partículas, pressão e temperatura constantes) através de algoritmo integrador md. O intervalo de simulação foi de 500 ps distribuídos em 500000 passos, cujo tempo de integração foi de 0.001 ps.

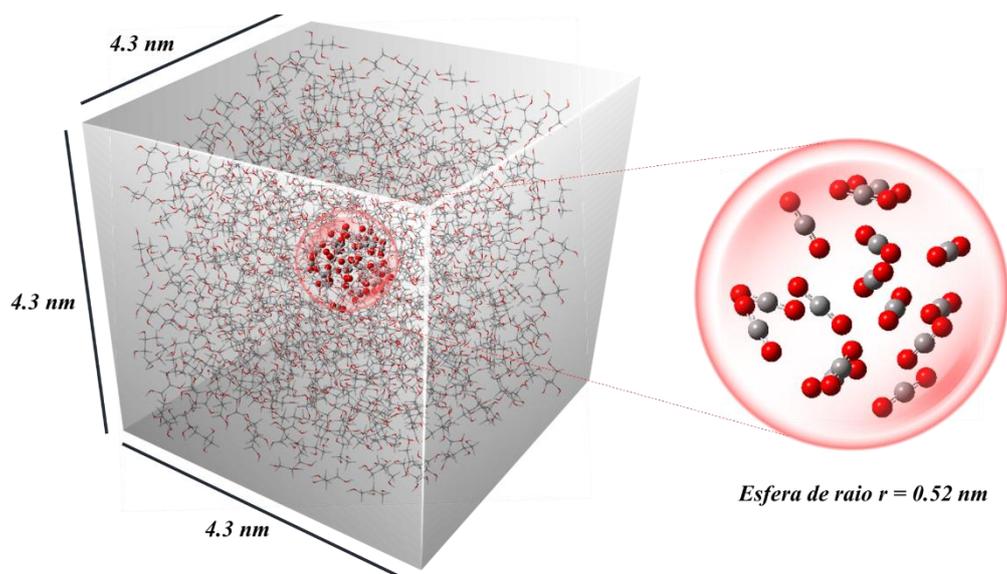
Em todas as simulações de sistemas puros (glicerol e CO<sub>2</sub>), contaram com constituídos de 600 moléculas de gly e 30 moléculas de CO<sub>2</sub>; as soluções estudadas apresentam 630 moléculas ao todo (600 de glicerol e 30 de CO<sub>2</sub>) exploradas em condições de 293.15 K e 303.15 K ambas a 1 bar de pressão. Todas as simulações foram realizadas utilizando o pacote GROMACS.<sup>22-28</sup>

### 5.2. Modelos e Campos de Força

Para as simulações, foi aplicado o campo de força OPLS-AA (do inglês *Optimized Potentials for Liquid Simulations all atoms*). Para estas simulações, foram geradas topologias através da ferramenta LigParGen.

### 5.3. Construção do Modelo

Os sistemas aqui estudados tiveram suas caixas periódicas geradas através do protocolo previamente implementado no pacote packmol.<sup>29,30</sup> Todas as caixas apresentam estrutura cúbica de aresta 4.3 nm. Na Figura 7 é exposto um exemplo de configuração inicial para a solução gly-CO<sub>2</sub>.



**Figura 7.** Faixa de tempo para observação de alguns fenômenos moleculares.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram verificadas na literatura as propriedades viscosidade e densidade para o glicerol e posteriormente essas mesmas propriedades foram modeladas utilizando os protocolos de dinâmica molecular previamente apresentados. Esses dados são apresentados na tabela 3 e 4 e no gráfico 2.

Tabela 3. Propriedades experimentais e teóricas do glicerol a 293.15K.

Propriedade	Experimental <sup>31</sup>	Teórico	Erro relativo
Densidade (g.mL <sup>-1</sup> )	1.261	1.206	4.362%
Viscosidade (cP)	1410	1039.91	26.25%

Tabela 4. Propriedades experimentais e teóricas do glicerol a 303.15K.

Propriedade	Experimental <sup>31</sup>	Teórico	Erro relativo
Densidade (g.mL <sup>-1</sup> )	1.254	1.201	4.226%
Viscosidade (cP)	612	872	42.48%

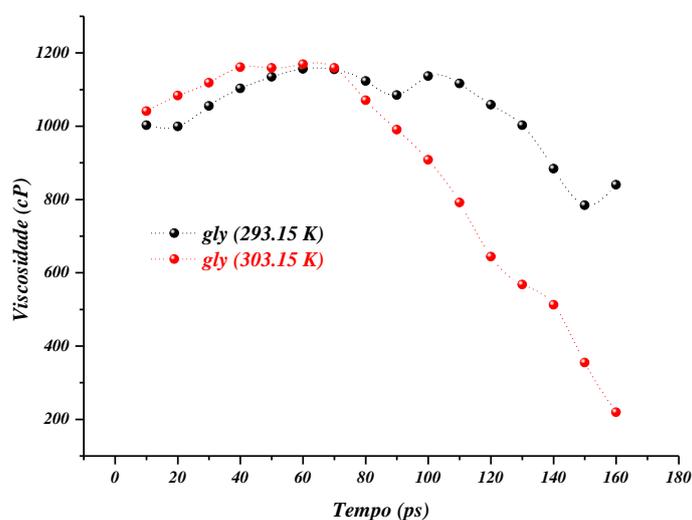
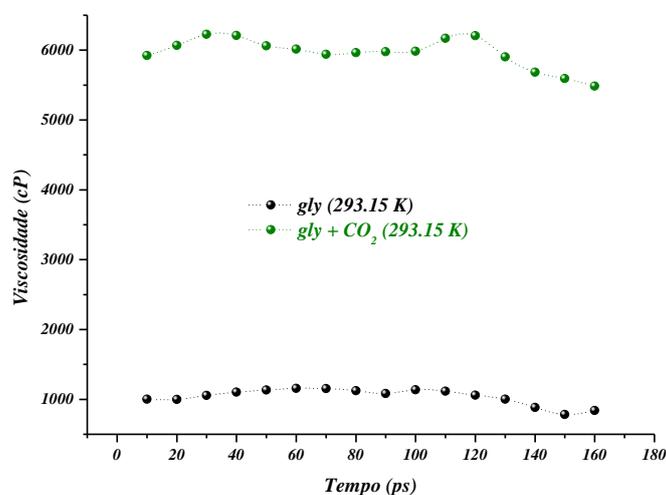


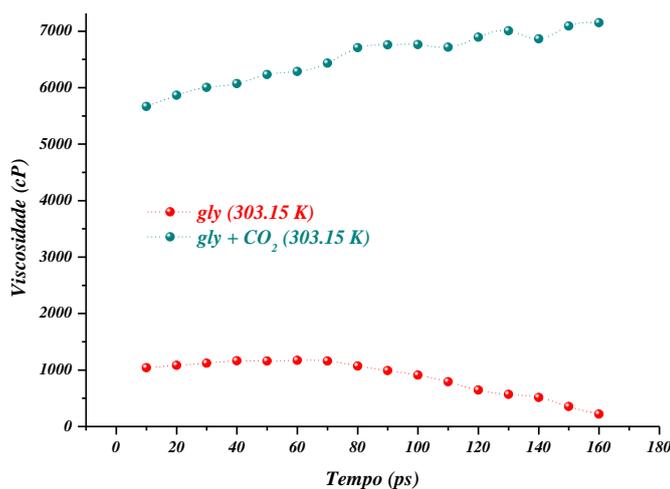
Gráfico 2. Comportamento temporal da viscosidade do glicerol em duas condições de temperatura.

Estes dados indicam que a tendência experimentalmente observada é repetida em escala teórica; embora não apresentem valores idênticos para a viscosidade, o comportamento geral do modelo pode ser usado para verificar qualitativamente o comportamento do glicerol como agente de sequestro de CO<sub>2</sub>.

A partir deste ponto, foram calculadas as viscosidades do sistema antes e depois da captura do CO<sub>2</sub>. Os dados foram compilados nos gráficos 3 e 4.



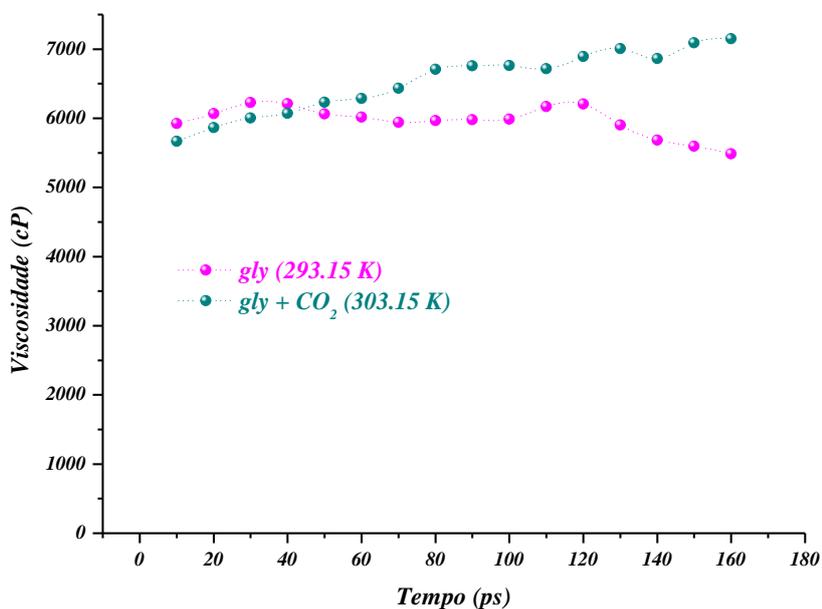
**Gráfico 3.** Comportamento temporal da viscosidade do glicerol antes e depois da captura de CO<sub>2</sub> a 293.15 K.



**Gráfico 4.** Comportamento temporal da viscosidade do glicerol antes e depois da captura de CO<sub>2</sub> a 303.15 K.

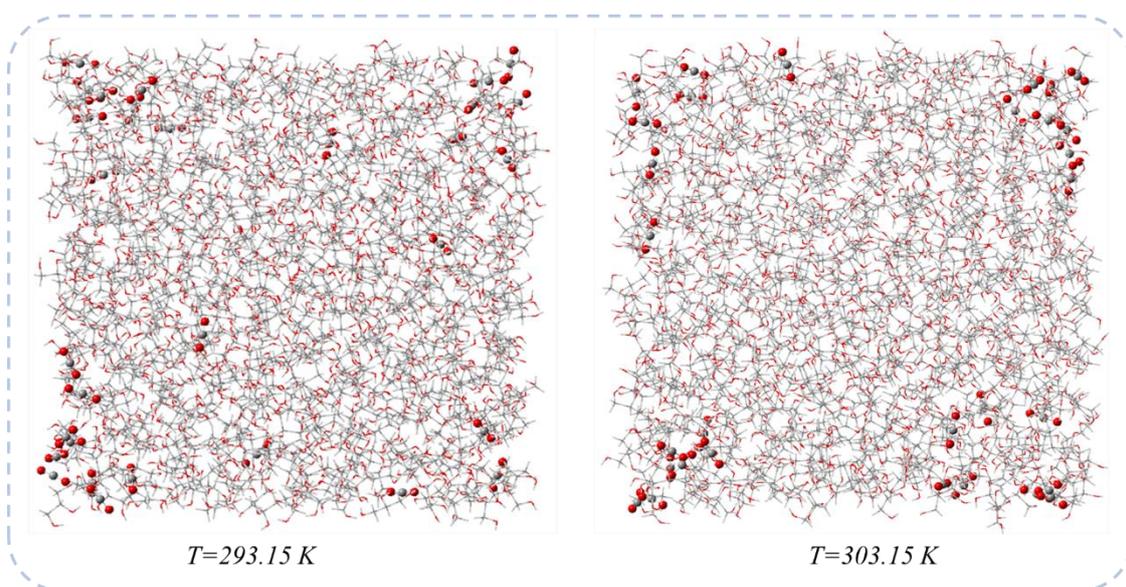
Como é possível verificar nos Gráficos 3 e 4, a viscosidade do glicerol aumenta à medida que o CO<sub>2</sub> é dissolvido no mesmo. Ao mesmo tempo, percebe-se que a capacidade de captura de CO<sub>2</sub> por parte do glicerol aumenta

com o aumento de temperatura no intervalo 293.15 K - 303.15 K. Esta observação é mais evidente no Gráfico 5.



**Gráfico 3.** Comportamento temporal da viscosidade do glicerol depois da captura de CO<sub>2</sub> a 293.15 K e 303.15 K.

Embora haja esta relação, em ambos os casos, as moléculas de CO<sub>2</sub> tendem à uma distribuição periférica (Figura 8).



**Figura 8.** Distribuição das moléculas de CO<sub>2</sub> em glicerol a 293.15 K e 303.15 K.

Em parte, tal comportamento se deve a polaridade do sistema solvente (polar) em relação ao CO<sub>2</sub> (não polar). Assim, como as interações entre as moléculas de glicerol são predominantemente ligação de hidrogênio, estas entidades tendem a assumir um estado de aglomeração mais efetivo, quando comparado ao estado de interação com as moléculas de CO<sub>2</sub>.

As propriedades densidade e viscosidade também foram determinadas para os sistemas pós-captura de CO<sub>2</sub> (Tabela 5).

**Tabela 5.** Propriedades teoricamente determinadas para o sistema gly-CO<sub>2</sub> a 293.15 K e 303.15 K.

<b>Propriedade</b>	<b>293.15 K</b>	<b>303.15 K</b>
<b>Densidade (g.mL<sup>-1</sup>)</b>	1.095	1.113
<b>Viscosidade (cP)</b>	5963.760	6531.850
<b>V<sub>gly-co2</sub> (nm<sup>3</sup>)</b>	86.530	85.191
<b>V<sub>co2</sub> (nm<sup>3</sup>)*</b>	121.220	122.150
<b>V<sub>gly</sub> (nm<sup>3</sup>)*</b>	76.180	76.450

*\*Medida de volume das espécies puras.*

Estes dados indicam que a viscosidade média do sistema aumenta com a temperatura, para o sistema gly-CO<sub>2</sub>. Além disto, neste intervalo de temperatura, há uma contração volumétrica do sistema com o aumento de temperatura. Assim, com o aumento da viscosidade do sistema, contração volumétrica do sistema gly-CO<sub>2</sub>, é possível inferir que houve maior solubilidade do CO<sub>2</sub> com o aumento de temperatura no intervalo 293.15 K – 303.15 K.

## **7. CONCLUSÕES**

O glicerol apresenta potencial capacidade de captura de CO<sub>2</sub> na faixa de temperatura 293.15 K – 303.15 K. Ao mesmo tempo, esta capacidade pode ser acompanhada pelo aumento da viscosidade do sistema.

Para que haja uma maior garantia destes resultados, análises com maior faixa de temperatura e pressão precisam ser realizadas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Goldemberg, J. & Lucon, O. Energias Renováveis: Um Futuro Sustentável. *Rev. USP* 6–15 (2007).
2. Da Silva, A. F. & Vieira, C. A. Aspectos da Poluição Atmosférica: Uma Reflexão Sobre a Qualidade do Ar nas Cidades Brasileiras. *Ciência e Sustentabilidade* **3**, 166–189 (2017).
3. Amorim, M. C. de C. T., Dubreuil, V., Quenol, H. & Neto, J. L. S. Características das Ilhas de Calor em Cidades de Porte Médio: Exemplos de Presidente Prudente (Brasil) e Rennes (França). **7**, (2009).
4. Houghton, J. *Global Warming*. (Cambridge University Press, 2004).
5. Molion, L. C. B. Aquecimento Global: Uma Visão Crítica. *Rev. Bras. Climatol.* **3**, 7–24 (2008).
6. Silva, D. H. da. Protocolos de Montreal e Kyoto: Pontos em Comum e Diferenças Fundamentais. *Rev. Bras. Política Int.* **52**, 155–172 (2009).
7. Anderson, T. R., Hawkins, E. & Jones, P. D. CO<sub>2</sub>, The Greenhouse Effect and Global Warming: From the Pioneering Work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. *Endeavour* **40**, 178–187 (2016).
8. Silva, R. W. da C. & Paula, B. L. de. Causa do Aquecimento global: Antropogênica versus Natural. *Terrae Didat.* **5(1)**, 42–49 (2015).
9. Dapper, S. N., Spohr, C. & Zanini, R. R. Poluição do Ar como Fator de Risco Para a Saúde: Uma Revisão Sistemática no Estado de São Paulo. *Estud. Avancados* **30**, 83–97 (2016).
10. Nakao, S., Yogo, K., Goto, K., Kai, T. & Yamada, H. *Advanced CO<sub>2</sub> Capture Technologies: Absorption, Adsorption, and Membrane Separation Methods*. (Springer International Publishing, 2019). doi:<https://doi.org/10.1007/978-3-030-18858-0> ©.
11. Papadopoulos, A. I. & Seferlis, P. *Process Systems and Materials for*

- CO2 Capture. Process Systems and Materials for CO 2 Capture* (2017). doi:10.1002/9781119106418.
12. CHRISTOPH, R., SCHMIDT, B., STEINBERNER, U., DILLA, W. & KARINEN, R. Glycerol. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 67–81 (1998) doi:10.1002/14356007.a12.
  13. Mota, C. J. A., Pinto, B. P. & Industry, C. *Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry*. (Springer International Publishing, 2017). doi:10.1007/978-3-319-59375-3.
  14. Lide, D. R., Baysinger, G. & Berger, L. I. *Handbook of Chemistry and Physics. CRC Handbook of Chemistry and Physics* (2007).
  15. Mota, C. J. C., Silva, C. X. A. da & Gonçalves, V. L. C. Gliceroquímica: Novos Produtos e Processos a Partir da Glicerina de Produção de Biodiesel. *Quim. Nova* **32**, 639–648 (2009).
  16. *Anuário Estatístico Brasileiro Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis* [http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario\\_2018.pdf](http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario_2018.pdf) (2020).
  17. Tudo Sobre a Glicerina. <https://gotaquimica.com.br/noticias/tudo-sobre-glicerina/>.
  18. Coelho, L. W., Junqueira, G. M. A., Herrera, J. O. M., Machado, S. de P. & Machado, B. da C. Aplicação de Mecânica Molecular em Química Inorgânica. **22**, 396–404 (1999).
  19. Turrell, G. Mathematics for Chemistry and Physics. in 215–243 (2002).
  20. Pathria, R. K. & Beale, P. D. *Statistical Mechanics*. vol. 53 (Elsevier Inc., 2011).
  21. Namba, A. M., Da Silva, V. B. & Da Silva, C. H. T. P. Dinâmica molecular: Teoria e Aplicações em Planejamento de Fármacos. *Eclet. Quim.* **33**, 13–24 (2008).
  22. Berendsen, H. J. C., Spoel, D. va. der & Drunen, R. va. GROMACS: A

- Message-passing Parallel Molecular Dynamics Implementation. in *Computer Physics Communications* 43–56 (1995).
23. Lindahl, E., Hess, B. & Spoel, D. van der. GROMACS 3.0: A Package for Molecular Simulation and Trajectory Analysis. in *Molecular modeling annual* 306–317 (2001).
  24. Spoel, D. Van Der *et al.* GROMACS: Fast, Flexible, and Free. *J. Comput. Chem.* **26**, 1701–1718 (2005).
  25. Hess, B., Kutzner, C., Spoel, D. van der & Lindahl, E. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *Journal Chem. Theory Comput.* **4**, 435–447 (2008).
  26. Pronk, S. *et al.* GROMACS 4.5: A High-throughput and Highly Parallel Open Source Molecular Simulation Toolkit. *Bioinformatics* **29**, 845–854 (2013).
  27. Páll, S., Abraham, M. J., Kutzner, C., Hess, B. & Lindahl, E. Tackling Exascale Software Challenges in Molecular Dynamics Simulations with GROMACS. in *EASC 2014: Solving Software Challenges for Exascale* 3–27 (2014).
  28. James Abraham, M. *et al.* GROMACS: High Performance Molecular Simulations Through Multi-level Parallelism From Laptops to Supercomputers. *SoftwareX* **1–2**, 19–25 (2015).
  29. Martínez, J. M. & Martínez, L. Packing Optimization for Automated Generation of Complex System's Initial Configurations for Molecular Dynamics and Docking. *J. Comput. Chem.* **24(7)**, 819–825 (2003).
  30. Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G. & Martínez, J. M. Packmol: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations. *J. Comput. Chem.* **30(13)**, 2157–2164 (2009).
  31. Glycerine Producers' Association. *Physical Properties of Glycerine and Its Solutions.* (1963).