

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE  
MISTURAS DE N-ALCANOS NÃO CONFINADAS E CONFINADAS  
EM POROS DE CALCITA UTILIZANDO DINÂMICA MOLECULAR**

**CARLOS EDUARDO RAMBALDUCCI DALLA**

**2019**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE  
MISTURAS DE N-ALCANOS NÃO CONFINADAS E CONFINADAS  
EM POROS DE CALCITA UTILIZANDO DINÂMICA MOLECULAR**

**CARLOS EDUARDO RAMBALDUCCI DALLA**

*Sob a orientação do Professor*

**D.Sc. Filipe Arantes Furtado**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração Tecnologia Química.

Seropédica, RJ,  
Agosto 2019

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

D144d Dalla, Carlos Eduardo Rambalducci, 1993-  
Determinação das propriedades de transporte de misturas de n-alcanos não confinadas e confinadas em poros de calcita utilizando dinâmica molecular / Carlos Eduardo Rambalducci Dalla. - Auditório Paulo Costa Pereira, Seropédica, 2019.  
81 f.: il.

Orientador: Filipe Arantes Furtado.  
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Pós Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. termodifusão. 2. confinamento. 3. reservatórios. 4. dinâmica molecular. I. Furtado, Filipe Arantes , 1987-, orient. II Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Pós Graduação em Engenharia Química III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CARLOS EDUARDO RAMBALDUCCI DALLA**

Dissertação/Tese submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 28/08/2019

---

Prof. Dr. Filipe Arantes Furtado  
(Departamento de Engenharia Química  
/IT/UFRRJ)(Orientador)

---

Prof. Dr. Amaro Gomes Barreto Júnior  
(Departamento de Engenharia Química/Escola  
de Química/UFRJ)

---

Prof. Dr. Luís Américo Calçada  
(Departamento de Engenharia  
Química/IT/UFRRJ)

*Este trabalho é dedicado às crianças adultas que,  
quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.*

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus e á meus familiares, que não me desampararam por um minuto sequer durante toda minha trajetória. Aos meus pais Mônica e Fernando, agradeço cada conselho, e a paciência em todos os momentos. A minha avó Maria José e minha tia Ângela que sempre estiveram cuidando de mim, sem vocês nada seria realizado. Ao meu irmão Luiz Fernando motivo de inspiração e exemplo para mim.

Agradeço ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFRRJ pelo conhecimento compartilha e pelo crescimento profissional e pessoal proporcionado. Em especial agradeço ao meu orientador Filipe Arantes Furtado, pela paciência e compreensão, e por contribuir intelectualmente com este trabalho.

A minha namorada, Patricia Cosme, que esteve ao meu lado desde o início dessa caminhada, obrigado meu amor por entender os momentos de ausência e estresse.

Ademais agradeço a equipe do NACAD e o Supercomputador Lobo Carneiro pelo suporte prestado e as dúvidas esclarecidas. Aos meus amigos do laboratório ATOMS, Thiago Pinheiro, Yamara Mattos e Gerson Francisco, pelas ideias trocadas, e ao apoio. Muito obrigado.

Aos meus amigos do mestrado e graduação, Douglas Costa, Marcos Morenz, Beatriz Rosas, Rodrigo Fernandes, Isabella Goltz, Bruno Torres. Em especial para Alexandre e Cássia, tenho vocês como minha segunda família, obrigado por tudo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 "This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,  
mas transformai-vos pela renovação da mente,  
a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:  
o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito.  
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)*

# Resumo

DALLA, Carlos Eduardo Rambalducci, **Determinação das propriedades de transporte de misturas n-alcenos não confinadas e confinadas em poros de calcita utilizando dinâmica molecular**. 2019. 81p Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

Para suprir as demandas atuais e futuras de hidrocarbonetos e superar a escassez de novas descobertas em reservatórios convencionais, a indústria de petróleo tem concentrado seus esforços em reservatórios mais complexos (não-convencionais). Entre as complexidades pode-se destacar sistemas que estão submetidos a gradientes de temperatura verticais e horizontais. Neste contexto, a recuperação de fluidos presentes em reservatórios não-convencionais vem mostrando-se promissoras. A presença de gradientes de temperatura em misturas induz o surgimento de um fluxo mássico difusivo, fazendo surgir um gradiente de concentração. Este fenômeno é denominado efeito Soret ou termodifusão. O gradiente de concentração formado pela termodifusão é força motriz para o surgimento de um fluxo mássico difusivo. No estado estacionário, o fluxo mássico líquido é igual a zero, resultando em gradientes de temperatura e concentração plenamente desenvolvidos. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo utilizar a dinâmica molecular em equilíbrio e não-equilíbrio para avaliar propriedades de transporte e estruturais de misturas de hidrocarbonetos em sistemas homogêneos presentes no seio de fase e confinados em poros estruturados de calcita. As propriedades de transporte foram obtidas via simulação molecular em equilíbrio através do formalismo de Green-Kubo e o coeficiente de Soret foi determinado utilizando o algoritmo com o método de BD-NEMD. O efeito do tamanho finito na determinação de propriedades de transporte também foi avaliado. Duas misturas de hidrocarbonetos foram estudadas, uma com a finalidade de validar os métodos (n-pentano/n-decano), e outra de hidrocarbonetos leves (metano/n-butano) simulando reservatórios do tipo *shale gas*. O efeito do confinamento nestas propriedades foi avaliado para os graus de confinamento estudado. A distribuição de densidades vertical e horizontal nos poros estudados variou de acordo com o grau de confinamento, temperatura e composição, acentuando a elevada interação entre os componentes presentes na mistura e a parede do poro.

**Palavras-chave:** termodifusão, confinamento, reservatórios, dinâmica molecular.

# Abstract

DALLA, Carlos Eduardo Rambalducci, **Determination of transport and structural properties of alkane mixture in bulk and confined in calcite pores.** 2019. 81p Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Technology Institute, Department Chemical Engineering, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

To meet current and future hydrocarbon demands and overcome the shortage of newly discovered in conventional reservoirs, the oil industry has concentrated its efforts in more complex (unconventional) reservoirs. Among the complexities can be highlighted systems that are subjected to vertical and horizontal temperature gradients. In this context, the recovery of fluids present in unconventional reservoirs has been promising. The presence of temperature gradients in mixtures induces the emergence of diffusive mass flow, giving rise to a gradient of concentration. This phenomenon is called the Soret effect or thermodiffusion. The gradient of concentration formed by thermodiffusion is the driving force for the emergence of a diffusive mass. At steady state, the net mass flow is zero, resulting in a fully developed temperature and concentration gradients. This work aims to use equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics to evaluate transport and structural properties of hydrocarbon mixtures in bulk and confined systems structured pores of calcite. The transport properties were obtained via equilibrium molecular simulation through the Green-Kubo formalism and the Soret coefficient was determined using the BD-NEMD algorithm. The effect of finite size on transport properties determination was also evaluated. Two hydrocarbon mixtures were studied, one to validate the methods (n-pentane/n-decane), and one for light hydrocarbons (methane/n-butane) simulating fluid in shale gas reservoirs. The effect of confinement on these properties were evaluated for the degrees of confinement studied. The distribution of vertical and horizontal densities in the pores studied varied according to the degree of confinement, temperature, and composition, emphasizing the high interaction between mixture and pore wall.

**Keywords:** thermodiffusion. confinement. molecular dynamics. reservoirs.

# Lista de Figuras

Figura 1 – Microscopia de Íons de Hélio da rocha do reservatório de Horn Basis River . Hidrocarbonetos estão aprisionados em poros que podem variar de 2 nm á 100 nm. Adaptado de Kliewer & Walters (2017) . . . . .	4
Figura 2 – Representação esquemática dos principais <i>ensembles</i> utilizados neste trabalho.	11
Figura 3 – Sistema periódico bidimensional. O círculo vermelho indica o raio de corte $r_c$ . $r_c < \frac{L}{2}$ onde L é dimensão de um dos lados da caixa cúbica. (TILDESLEY, 2017) . . . . .	12
Figura 4 – Representação molecular do sistema C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> com destaque para as interações intermoleculares (interações de van der Waals e Eletrostáticas) e intramolecu- lares (vibrações de ligação, angulares e torção de diedros). . . . .	14
Figura 5 – Esquematização do método de BD-NEMD na geração de um gradiente de temperatura na caixa de simulação aplicando o método de Müller-Plathe. . .	25
Figura 6 – Representação gráfica da caixa de simulação para (a) Misturas de metano/n- butano em sistema <i>bulk</i> e (b) mistura de metano/n-butano confinados em poros de calcita. . . . .	31
Figura 7 – Representação molecular da superfície de calcita (10 $\bar{1}$ 4), composta por áto- mos de Cálcio (Verde), Oxigênio (Vermelho) e Carbono (Cinza) . . . . .	36
Figura 8 – Densidades simuladas para misturas de C <sub>1</sub> e n-C <sub>4</sub> nas diferentes composições (0,01; 0,10; 0,25; 0,40; 0,50; 0,75, 0,99) e temperaturas (300, 345 e 390 K) em pressões de 138,16 bar. . . . .	39
Figura 9 – Efeito de tamanho finito na viscosidade (azul) e na condutividade térmica (vermelho) da mistura equimolar de metano/n-butano na temperatura de 345K e pressão de 140 bar para sistemas com 100, 500, 1000 e 1500 moléculas. .	41
Figura 10 – Coeficiente de difusão traçador com o tamanho do sistema. Os resultados das simulações sem correção estão representados pelos círculos pretos, com erros estimados por 5 simulações independentes. A linha preta é o ajuste linear. A linha azul representa o valor do coeficiente de difusão traçador extrapolado para sistemas no limite termodinâmico. Os valores corrigidos pelo termo analítico de Yeh e Hummer (2004) estão representados pelos quadrados vermelhos e a linha vermelha é a média desses valores. . . . .	42
Figura 11 – Funções de autocorrelação (ACF - <i>Autocorrelation function</i> ) para determina- ção da viscosidade ( $\eta$ ) e condutividade térmica ( $\lambda$ ) de metano e n-butano puros a 140 bar e 345 K. Dados mostrados em função do tempo de correlação utilizado (5 ps). . . . .	43

Figura 12 – Viscosidade calculada via correlações de Green-Kubo com dependência da fração molar de metano na mistura metano/n-butano nas temperaturas de 300K (□), 345K (◻), 390K (◻) e pressões de 140bar. As linhas contínuas correspondem a correlações empíricas de Kendall e Monroe (1917). . . . .	44
Figura 13 – Condutividade térmica ( $\lambda$ ) em função da fração molar de metano na mistura de metano e n-butano nas temperaturas de 300K (□), 345K (◻), 390K (◻) e pressão de 140bar. As linhas contínuas são os valores calculados utilizando a correlação de Filippov (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001). . . . .	46
Figura 14 – Deslocamento Quadrático Médio (MSD) da mistura metano/n-butano, em diversas frações molares de metano ( $x_1$ ), a 300 K e 140 bar. . . . .	47
Figura 15 – Deslocamento quadrático médio dos centros de massas das moléculas na mistura de metano e n-butano. A inclinação das curvas formadas representam o coeficiente de <i>Onsager</i> . . . . .	48
Figura 16 – Variação temporal do coeficiente de <i>Onsager</i> para uma mistura binária de metano e n-butano. . . . .	48
Figura 17 – Resultados de simulação de dinâmica molecular para uma mistura de metano(1) e n-butano(2) na pressão de $P = 140\text{bar}$ e temperatura de $T = 300\text{K}$ para o coeficiente de difusão traçador ( $D_i^*$ ), coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan ( $D_{MS}$ ) e calculados com a relação de Darken ( $D_{Darken}$ ) como função da fração molar ( $x_{CH_4}$ ). . . . .	49
Figura 18 – Resultados de simulação de dinâmica molecular para uma mistura de metano(1) e n-butano(2) na pressão de $P = 140\text{bar}$ e temperatura de $T = 345\text{K}$ para o coeficiente de difusão traçador ( $D_i^*$ ), coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan ( $D_{MS}$ ) e calculados com a relação de Darken ( $D_{Darken}$ ) como função da fração molar ( $x_{CH_4}$ ). . . . .	49
Figura 19 – Resultados de simulação de dinâmica molecular para uma mistura de metano(1) e n-butano(2) na pressão de $P = 140\text{bar}$ e temperatura de $T = 390\text{K}$ para o coeficiente de difusão traçador ( $D_i^*$ ), coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan ( $D_{MS}$ ) e calculados com a relação de Darken ( $D_{Darken}$ ) como função da fração molar ( $x_{CH_4}$ ). . . . .	50
Figura 20 – Dependência da função distribuição radial com a variação da composição da mistura a 345K e 140bar. Sistema composto por 1000 moléculas. Pares correlacionados: $CH_4-CH_4$ . . . . .	52
Figura 21 – Função distribuição radial entre pares para sítios de interação diferentes. Sistema: Mistura Equimolar $T=345\text{K}$ e $P=140\text{bar}$ . . . . .	52
Figura 22 – Perfis de (a) fração molar, (b) densidade e (c) temperatura formados com o algoritmo de Nieto-Draghi, Ávalos e Rousseau (2005) utilizando intervalos de troca de energia de 500fs, 600fs, 800fs, 1000fs. Mistura equimolar de n-pentano/n-decano a 300 K e 1 atm. . . . .	54

Figura 23 – Variação da energia total do sistema e energia trocada ao longo da simulação, com os intervalos de troca de 500fs (vermelho), 600fs (azul), 800fs (verde) e 1000fs (preto). . . . .	56
Figura 24 – Dependência do perfil de temperatura com a composição das misturas de metano/n-butano para intervalos de troca de $\omega=600fs$ . . . . .	57
Figura 25 – Perfil de composição formado para misturas contendo 0.25, 0.40, 0.50 e 0.75 em fração molar de metano em sistema do tipo <i>bulk</i> com 1000 moléculas e intervalos de troca de 600fs. . . . .	58
Figura 26 – Coeficiente de Soret ( $S_T$ ) obtido para as composições de 0.25, 0.40, 0.50 e 0.75 em fração de metano, utilizando intervalos de trocas diferentes com o algoritmo de ND&A. . . . .	59
Figura 27 – Mobilidade do fluido dado pelo coeficiente de <i>Maxwell-Stefan</i> e Disparidade e similaridade variando com a composição de metano na mistura á temperatura de 345K e pressão de 140bar. Os dados escolhidos para essa interpretação foram os produzidos com intervalos de troca de $\omega = 1000fs$ por estarem mais próximos do dado experimental. . . . .	61
Figura 28 – Resultado do coeficiente de Soret variando com a pressão em uma composição fixa de 0,4 em fração molar de metano a temperatura de 345K. Resultados apresentados por (LEGROS et al., 2013) ( $\circ$ ). Resultados simulados neste trabalho ( $\odot$ ) . . . . .	62
Figura 29 – Perfil de densidade da mistura formado no eixo de confinamento $z$ em diferentes graus de confinamento para poros do tipo fenda modelados como calcita (1014) com dimensões de 2nm, 3nm e 4nm e diferentes carregamentos ( <i>i.e</i> número de moléculas) e o comparativo do efeito de confinamento com a variação de temperatura para o poro de 30 Å. A temperatura simulada foi de 345 K. . . . .	63
Figura 30 – Perfil bidimensional de temperatura da mistura equimolar de metano/n-butano confinados em poros tipo fenda modelado como calcita com dimensões de $x=39\text{Å}$ $y=39\text{Å}$ nas temperaturas de (a)300K, (b)350K, (c)400K e (d)450K. . . . .	64
Figura 31 – Perfil bidimensional de densidade da mistura de metano e n-butano no poro de 30Å em temperaturas de (a)300K, (b)350K, (c)400K e (d)450K. . . . .	65
Figura 32 – Dependência do coeficiente de difusividade traçador com o grau de confinamento e a variação da temperatura. A esquerda os coeficiente de difusão traçador do metano com 200 300 e 400 moléculas no poro. A direita os coeficientes de difusão traçador do n-butano . . . . .	66

# Lista de Tabelas

Tabela 1 – Condições de simulação dos sistemas <i>bulk</i> contendo misturas de fluidos simples e hidrocarbonetos investigados neste trabalho. . . . .	30
Tabela 2 – Modelagem molecular de hidrocarbonetos simulados com modelo <i>All-Atoms</i> e parametrizados pelo campo de força OPLS-AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations) de (JORGENSEN; MADURA; SWENSON, 1984) . . .	32
Tabela 3 – Modelagem molecular de hidrocarbonetos simulados com modelo <i>coarse-grain</i> e parametrizados pelo campo de força TRAPPE-UA (Transferable Potentials for Phase Equilibria - United Atoms) de (MARTIN; SIEPMANN, 1998) . . . . .	32
Tabela 4 – Modelagem molecular e parâmetros de interação do potencial de Lennard-Jones para a rocha de Calcita(10 $\bar{1}$ 4) [CaCO <sub>3</sub> ]. . . . .	37
Tabela 5 – Dados de massa específica determinados para n-pentano e decano puros e para uma mistura equimolar em fase <i>bulk</i> a 1 atm e 298 K. . . . .	38
Tabela 6 – Comparação entre os valores de densidade obtidos para os campos de força Trappe-UA e OPLS-AA para os sistemas abordados com pressão de 30MPa e temperatura de 300K. . . . .	38
Tabela 7 – Valores de viscosidade para metano e n-butano puros comparados com resultados da literatura. Os dados da literatura foram obtidos no <i>database</i> do NIST (SETZMANN; WAGNER, 1991; YOUNGLOVE; ELY, 1987) . . . . .	45
Tabela 8 – Valores de condutividade térmica para metano e n-butano puros comparados com resultados da literatura. (SETZMANN; WAGNER, 1991; YOUNGLOVE; ELY, 1987) . . . . .	46
Tabela 9 – Propriedades de transporte (condutividade térmica, viscosidade e coeficiente de difusividade de <i>Maxwell-Stefan</i> ) determinadas para a mistura equimolar de pentano-decano á 298K e 1atm utilizando o método em equilíbrio (EMD)	56
Tabela 10 – Coeficiente de Soret determinado via dinâmica molecular em não equilíbrio para diferentes intervalos de troca do algoritmo de Nieto-Draghi e Avalos (2003), o desvio relativo (DR) é em relação ao dado obtido experimentalmente por Perronace et al. (2002b) . . . . .	56
Tabela 11 – Regressão linear dos perfis de temperatura e composição formados na simulação com temperatura média de 345K e pressão de 140bar, diferença de temperatura entre a camada quente e fria ( $\Delta T$ ) e coeficiente de Soret ( $S_T$ ). . .	58
Tabela 12 – Dependência do coeficiente de Soret com a variação de temperatura e desvio relativo ente o resultado simulado e experimental dado em um sistema á T=345K e 0,4 em fração molar de metano. . . . .	62

Tabela 13 – Resultados de densidade obtidos com o campo de força Trappe-UA para misturas de metano e n-butano em diferentes temperaturas e pressões de 140 bar e resultados obtidos via equações de estado de Peng-Robinson . . . . .	79
Tabela 14 – Resultados de viscosidade como uma função da temperatura e da composição para uma mistura de metano e n-butano. . . . .	80
Tabela 15 – Resultados do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan ( $D_{MS}$ ), e obtidos pela relação de Darken ( $D_{Darken}$ ) . . . . .	81

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b> . . . . .	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b> . . . . .	<b>xii</b>
<b>Sumário</b> . . . . .	<b>xiv</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>Objetivos</b> . . . . .	<b>2</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> . . . . .	<b>3</b>
2.1 Reservatórios de Petróleo . . . . .	3
2.2 Gradação Composicional . . . . .	4
2.3 Efeito Soret ou Termodifusão . . . . .	6
2.4 Simulação Molecular . . . . .	9
2.4.1 Integração das Equações do Movimento . . . . .	11
2.4.2 Condições de Contorno Periódicas e Convenção de Imagem Mínima . . . . .	12
2.4.3 Modelagem Molecular e campos de força . . . . .	13
2.4.4 Função Distribuição Radial . . . . .	16
2.5 Propriedades de Transporte via Dinâmica Molecular . . . . .	16
2.5.1 Propriedades de Transporte via Dinâmica Molecular em Equilíbrio . . . . .	17
2.6 Autodifusão, Difusividade de <i>Maxwell-Stefan</i> e Difusividade de <i>Fick</i> . . . . .	18
2.7 Propriedades de Transporte via Dinâmica Molecular em Não Equilíbrio . . . . .	23
2.7.1 Método Reverso (RNEMD): Algoritmo de Müller-Plathe e similares . . . . .	24
2.8 Propriedades de Transporte em Fluidos Confinados via Dinâmica Molecular . . . . .	26
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> . . . . .	<b>29</b>
3.1 Detalhes da Simulação . . . . .	29
3.2 Sistemas Estudados . . . . .	30
3.2.1 Determinação da configuração inicial . . . . .	30
3.2.2 Campos de Força Aplicados na Modelagem de Hidrocarbonetos . . . . .	31
3.3 Procedimento Computacional para Sistemas Bulk . . . . .	33
3.3.1 Determinação da densidade . . . . .	33
3.3.2 Dinâmica molecular em equilíbrio via relações de Green-Kubo . . . . .	34
3.3.3 Dinâmica molecular em não equilíbrio . . . . .	35
3.3.3.1 Sistema de n-pentano e n-decano . . . . .	35
3.3.3.2 Sistema de metano e n-butano . . . . .	35
3.4 Procedimento Computacional para Fluidos Confinados . . . . .	36
3.4.1 Construção do modelo atomístico da calcita . . . . .	36
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> . . . . .	<b>38</b>
4.1 Validação dos Campos de Força . . . . .	38

---

4.2	Propriedades de Transporte utilizando dinâmica molecular em equilíbrio . . . .	40
4.2.1	Efeito do tamanho finito dos sistemas simulados . . . . .	40
4.2.2	Viscosidade e Condutividade Térmica . . . . .	43
4.2.3	Coefficientes de autodifusão e difusão de <i>Maxwell-Stefan</i> . . . . .	47
4.3	Propriedades de transporte utilizando dinâmica molecular em não - equilíbrio .	53
4.3.1	Validação para mistura de n-pentano e n-decano . . . . .	53
4.3.2	Coefficiente de Soret para misturas de metano e n-butano . . . . .	57
4.3.2.1	Efeito da composição da mistura . . . . .	57
4.3.2.2	Efeito da pressão . . . . .	61
4.4	Propriedades de Transporte em Fluidos Confinados . . . . .	63
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	<b>68</b>
	<b>Referências</b> . . . . .	<b>70</b>
	<b>Anexos</b>	<b>78</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O estudo de reservatórios é de suma importância para o desenvolvimento e otimização da produção de recursos energéticos. De acordo com o *Institute of Energy Research* (IER, 2016) menos de 15% dos recursos fósseis (gás e óleo) estão sendo produzidos atualmente, devido principalmente a dificuldade de exploração dos fluidos contidos em reservatórios não convencionais. Essa classe de reservatório apresentam particularidades que provocam mudanças nas propriedades dos fluidos, entre elas a presença de altos gradientes de temperatura e o efeito do confinamento em reservatórios do tipo *shale gas* e *tight gas*.

Gradientes de temperatura acentuados provocam a migração das espécies devido ao efeito da termodifusão, e portanto, podem alterar a gradação composicional dos reservatórios, onde normalmente é dada pelo efeito da segregação gravitacional. Modelos termodinâmico são otimizado constantemente para cálculo de propriedades termodinâmica e do comportamento de misturas multifásicas e multicomponentes em condições de reservatórios.

No entanto, o aparato experimental para determinação de propriedades de transporte, estruturais e termodinâmicas dos fluidos são altamente sofisticados e nem sempre as condições reais de um sistema são acessíveis experimentalmente. Como alternativa a simulação computacional tem ganhado destaque como algoritmos e métodos que permitem estimar essas propriedades com erros cada vez menores. A dinâmica molecular entre eles, utilizada desde estudo de sistemas biológicos á aplicações em escala industriais tem se mostrado viável em descrever esses tipos de sistema.

A capacidade de reproduzir o comportamento de fluidos, através da modelagem dos campos de forças alinhado a metodologias que permitem avaliar o comportamento dinâmicos desses fluidos tornou a dinâmica molecular uma ferramenta poderosa na predição de propriedades de transporte. O estudo de fluidos sob condições de reservatórios é desde então alvo desse tipo de simulação que mostra resultados bem próximos aos encontrados por modelos empíricos e equações constitutivas.

Diante do exposto, este trabalho visa aplicar os métodos de simulação molecular na determinação de propriedades de transporte como viscosidade, condutividade térmica e coeficientes de difusão, assim como propriedades de transporte cruzadas como o efeito Soret de misturas de hidrocarbonetos em diferentes temperaturas e condições de reservatórios, como sistemas onde o fluido se encontra no seio do fluido e confinados em poros modelados com rochas de calcita utilizando os métodos de dinâmica molecular em equilíbrio e não equilíbrio.

## Objetivos

O objetivo desta dissertação foi determinar as propriedades de transporte de misturas de hidrocarbonetos em condições de reservatório utilizando métodos teóricos e computacionais sob duas perspectivas:

1. Determinar as propriedades de transporte de misturas de hidrocarbonetos em sistema *bulk* utilizando dinâmica molecular em equilíbrio e não-equilíbrio.
  - Validar os métodos em não equilíbrio (BD-NEMD) para uma mistura de (n-pentano/n-decano) e aplicar o método para uma mistura de hidrocarbonetos leves (metano/n-butano) visando obtenção do coeficiente de Soret e termodifusão.
  - Determinar as propriedades de transporte como viscosidade, condutividade térmica e os coeficientes de autodifusão, difusão mútua, e difusão de *Maxwell-Stefan* para mistura de metano-*n*-butano em frações molares variando de zero a um.
  - Avaliar a influência do tamanho do sistema (*finite-size effect*) na determinação de propriedades de transporte via dinâmica molecular.
2. Avaliar a mobilidade de componentes presentes em misturas confinadas em poros do tipo fenda (*slit-pores* modelados atomisticamente) e a influência deste confinamento nas propriedades de transporte (coeficientes de auto-difusão, traçador) utilizando dinâmica molecular em equilíbrio e não-equilíbrio.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Reservatórios de Petróleo

Sistema petrolífero é o nome dado ao conjunto interativo de elementos e processos que resultam em acúmulo de petróleo. Sistemas petrolíferos são compostos por uma rocha geradora, onde os hidrocarbonetos são gerados a partir da quebra das moléculas de uma substância conhecida como querogênio, originada da decomposição de matéria orgânica em bacias sedimentares; rocha selante (*cap*) que impede a migração dos hidrocarbonetos formados; e a rocha reservatório, meio onde há acúmulo de grande volume dos hidrocarbonetos oriundos da rocha geradora. (SPEIGHT, 2016)

De acordo com Aguilera (2016), as rochas reservatórios estão classificadas em dois subgrupos: os reservatórios convencionais e não convencionais. Sua definição não depende da propriedade do hidrocarboneto em si, mas das características do reservatório onde ele se encontra. Em um sistema petrolífero convencional, os hidrocarbonetos são expelidos da rocha geradora e migram até a rocha reservatório, onde ficam armazenados. Reservatórios deste tipo apresentam porosidade e permeabilidade consideráveis e proporcionam condições favoráveis de exploração. Em um reservatório não convencional, o hidrocarboneto gerado não é capaz de migrar até a rocha reservatório em função da baixa permeabilidade, tendendo a permanecer armazenado na própria rocha geradora. (PASSEY et al., 2010; RAMIREZ et al., 2011)

Reservatórios não convencionais de gás são mais abundantes. No entanto, a tecnologia para recuperação desses recursos era, até então, insuficiente para tornar o processo viável economicamente. Recentemente, com o avanço das técnicas de recuperação, como por exemplo o fraturamento hidráulico e reinjeção de gás carbônico, levaram os recursos não convencionais a outro patamar. De acordo com o EIA (*Energy Information Administration*, 2012), a exploração de recursos energéticos oriundos de reservatórios não convencionais pode tornar os Estados Unidos energeticamente autossuficiente até 2022.

Reservatórios não convencionais apresentam outras complexidades devido a diversos fatores como, por exemplo, elevada porosidade aliada a baixa permeabilidade, elevados gradientes de temperatura, ser homogêneo ou naturalmente fraturado. Dessa forma, faz-se necessário caracterizar individualmente os reservatórios, visando desenvolver a melhor estratégia de exploração. Exemplos destes reservatórios são o *tight gas*, *tight oil*, *shale gas*, *shale oil*, *coolabed methane* (CBM), além de areias betuminosas. (MANSOORI; RICE, 2014)

Recentemente, os reservatórios do tipo *shale gas* e *shale oil* receberam atenção significativa devido ao seu potencial energético e ao esgotamento de reservatórios convencionais. Reservatórios tipo *shale* possuem características específicas, diferentes das apresentadas por

reservatórios convencionais. Entre essas características destacam-se a baixa permeabilidade, alta viscosidade dos fluidos que compõe o sistema e, em alguns casos, a matéria orgânica ainda se apresentar no estado sólido (querogênio), podendo ser considerada uma fonte de energia imatura. (LIN, 2016)

Em reservatório não convencionais, poros com dimensões de nanômetros a micrômetros formam redes na matriz rochosa, contribuindo significativamente na alteração das propriedades dos fluidos armazenados. De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), as dimensões dos poros são definidas e classificadas em três distribuições: microporos, com dimensões menores que 2 nm; mesoporos, com medidas que variam entre 2 nm e 50 nm; e macroporos, com dimensões maiores que 50 nm. (ROUQUEROL et al., 1994).

A Figura 1, é uma microscopia realizada com um microscópio de íons de hélio de um reservatório não convencional localizado no Estados Unidos. A rocha geradora é composta, principalmente, por minerais de argila. Normalmente, a matriz rochosa é formada por clásticos (quartzo, feldspato e mica), carbonatos (calcita, dolomita, siderita), argila (montemorolenita, illita, kaolinita), pirita e matéria orgânica como o querogênio, uma fonte essencial de óleo e gás. (WANG et al., 2017)

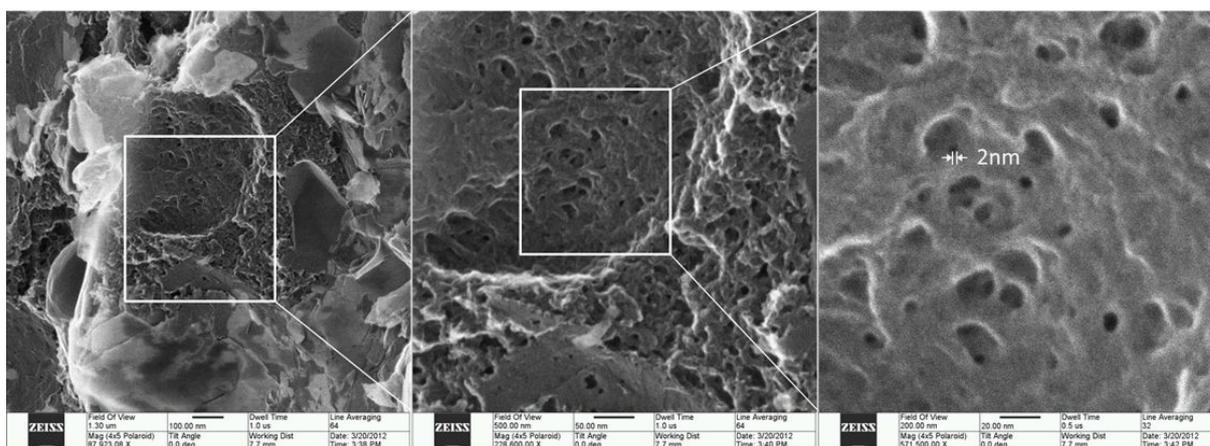


Figura 1 – Microscopia de Íons de Hélio da rocha do reservatório de Horn Basis River . Hidrocarbonetos estão aprisionados em poros que podem variar de 2 nm á 100 nm. Adaptado de Kliewer & Walters (2017)

## 2.2 Gradação Composicional

A gradação composicional (determinação da distribuição composicional de óleo em reservatórios de petróleo) está associada ao fato de que dentro de reservatórios petrolíferos a composição e a distribuição dos fluidos não é uniforme. Geralmente, a formulação para determinar a gradação composicional está baseada em sistemas considerados no estado de equilíbrio termodinâmico. Essa consideração está fundamentada na hipótese de que a temperatura é uniforme ao longo do domínio espacial que compreende o reservatório, e nenhum fluxo difusivo

está presente. Em reservatórios reais, no entanto, deve-se levar em consideração a presença de forças motrizes, como por exemplo, gradientes de temperatura, composição e pressão, que geram fluxos térmicos e mássicos. Para modelagem desses sistemas faz-se necessário o uso da termodinâmica de processos irreversíveis. (GALLIÉRO; MONTEL, 2008; GROOT; MAZUR, 2011; ESPOSITO et al., 2017)

O conhecimento do estado inicial de um reservatório de petróleo e a determinação das propriedades termodinâmicas, de transporte e estruturais dos fluidos que compõem o sistema são informações essenciais para o desenvolvimento de estratégias de exploração que visem maximizar a recuperação de óleo. Esses parâmetros são geralmente inseridos em simuladores de fluxo e modelos termodinâmicos. Ainda, a gradação composicional em reservatórios é importante para estimar a quantidade inicial de hidrocarbonetos e predição do contato gás-óleo GOC (*gas-oil contact*). (BONELLA; FERRARIO; CICCOTTI, 2017; PITAKBUNKATE et al., 2016; HØIER; WHITSON, 2000)

Diversos fatores podem alterar a gradação composicional de reservatórios de petróleo. Dentre os principais fatores podemos citar: a segregação gravitacional, que tende a separar as espécies por diferença de densidade; o efeito da termodifusão, que induz um fluxo mássico difusivo devido a um gradiente de temperatura; e o efeito do confinamento, que compreende as forças de interação rocha-fluido, tal como processos de fisissorção. (HØIER; WHITSON, 2000; ALBA-SIMIONESCO et al., 2006)

De acordo com Frentrup et al. (2012), mecanismos de difusão são ainda mais complexos de serem definidos nesse tipo de sistema devido à complexidade e heterogeneidade de sistemas porosos em reservatórios não convencionais. Nesse caso, é possível distinguir fundamentalmente quatro mecanismos de difusão ocorrendo nesses processos, difusão Fickiana, difusão de *Knudsen*, autodifusão e difusão de *Maxwell-Stefan*.

Pesquisas experimentais e teóricas tem sido conduzidas na determinação do efeito da termodifusão na gradação composicional. Recentemente, células contendo misturas de hidrocarbonetos em frações leves e pesadas, foram enviadas ao espaço, onde experimentos performado em células de microgravidade são conduzidos para determinação do coeficiente de termodifusão. (SRINIVASAN; SAGHIR, 2011; ANTOUN; SAGHIR; SRINIVASAN, 2018).

Em um estudo de caso em reservatórios não convencionais pode-se citar o reservatório de Yufutsu, no Japão, que apresentou como característica marcante um elevado gradientes de temperatura, com uma diferença de 140 °C entre o topo e o fundo do reservatório, com um gradiente de temperatura de cerca de 0.025 °C/m<sup>2</sup> e baixa permeabilidade. O acentuado gradiente mostrou que o efeito da termodifusão afetou significativamente a variação composicional das espécies. O reservatório de Yufutsu apresentou um comportamento inesperado, em que fluidos mais leves acumularam-se no topo do reservatório enquanto fluidos mais pesados acumularam-se no fundo, provocando uma queda na razão gás-óleo (GOR) produzida. (ESPOSITO et al., 2017)

Ghorayeb, Anraku e Firoozabadi (2000) modelaram os dados do reservatório de Yufutsu considerando o gradiente de temperatura e o efeito da termodifusão. Os resultados foram satisfatórios na predição do comportamento inesperado, prevendo uma diminuição na densidade do fluido com o aumento da profundidade. Isso se dá devido ao fluxo mássico por difusão induzido pelo gradiente de temperatura elevado do campo de Yufutsu.

## 2.3 Efeito Soret ou Termodifusão

A presença de um gradiente de temperatura em uma mistura de fluidos, induz a formação de um fluxo de massa por difusão na mesma direção do gradiente de temperatura (efeito de termodifusão). Esse fluxo de massa por termodifusão, induzido pelo gradiente de temperatura, é responsável pelo surgimento de um gradiente de composição que, por sua vez, é força motriz para um fluxo mássico difusivo de sentido oposto ao da termodifusão. O fenômeno de termodifusão foi observado pela primeira vez pelo alemão Ludwig<sup>1</sup> em 1856. No entanto, uma primeira descrição matemática do fenômeno foi realizada pelo cientista suíço Charles Soret<sup>2</sup> em 1879, quando estudava o comportamento de misturas água-sal inseridas em um tubo sob diferentes gradientes de temperatura. Soret observou, independentemente de Ludwig, que a presença de um gradiente de temperatura em um mistura induz à formação de um gradiente de composição. Soret observou ainda que, para as misturas salinas, o componente de menor densidade se concentrava na seção de maior temperatura do tubo. (RAHMAN; SAGHIR, 2014) Dessa forma, o efeito de termodifusão é também conhecido como Efeito Ludwig-Soret ou Efeito Soret, em homenagem aos pesquisadores que observaram o fenômeno pela primeira vez.

O efeito cruzado (*cross-effect*) entre o fluxo mássico e o gradiente de temperatura é um fenômeno observado em misturas fluidas, onde a resposta à força motriz está associada à natureza da molécula, ao seu tamanho e sua forma. Medidas quantitativas desse efeito podem ser expressas em termos de calor de transporte, razão de termodifusão e fator de termodifusão ( $\alpha_T$ ). (LEAHY-DIOS; FIROOZABADI, 2007; GROOT; MAZUR, 2011; GALLIERO et al., 2015)

A segregação de espécies de uma mistura pelo processo termodifusivo tem papel importante em sistemas químicos, físicos e biológicos. Exemplos são reservatórios de petróleo (distribuição do petróleo dentro da matriz porosa), osmose térmica, transporte mássico através de membranas induzidos por gradientes de temperatura e aplicações em sistemas coloidais e iônicos. (FAISSAT et al., 1994; LEAIST; HAO, 1994; PLATTEN, 2006; LECCE; ALBRECHT; BRESME, 2017)

As primeiras teorias a respeito da termodifusão surgiram com Enskog e Chapman (1910), baseadas na teoria cinética, e foram satisfatórias em representar o fenômeno para gases. De

<sup>1</sup> Carl Friedrich Wilhelm Ludwig (1816 - 1895)

<sup>2</sup> Charles Soret (1854 - 1904)

acordo com essa teoria, o coeficiente de termodifusão de misturas gasosas está relacionado à massa, tamanho e composição. Anos depois, as relações de reciprocidade de Onsager surgiram como uma descrição fenomenológica para processos irreversíveis, especialmente para os coeficientes de transportes cruzados, como o efeito da termodifusão e o efeito de Dufour (fluxo térmico induzido por um gradiente de concentração). (ONSAGER, 1931)

Haro e Cohen (1984) obtiveram expressões dos coeficientes de transporte em termos de diâmetro da molécula, massa e concentração. As derivações desses estudos pontuaram algumas tendências para coeficientes de difusão de esferas rígidas: (i) em misturas de espécies com diferentes massas, o composto mais pesado tende a migrar para regiões mais frias; (ii) se as espécies na mistura possuem a mesma massa, a maior espécie tende a migrar para a região mais fria.

A modelagem matemática do fenômeno de termodifusão pode ser descrita via teoria da resposta linear, da termodinâmica de processos irreversíveis; que associa o fluxo de quantidades como fluxos de energia e massa com forças termodinâmicas como temperatura e gradiente de potencial químico. (MOZAFFARI; SRINIVASAN; SAGHIR, 2017)

De acordo com os princípios da termodinâmica de processos irreversíveis, quando uma mistura multicomponente, na ausência de gradientes de velocidade, está sujeita a um gradiente de temperatura, a taxa volumétrica de produção de entropia ( $\sigma_s$ ) é dada por (GROOT; MAZUR, 2011)

$$\sigma_s = -\mathbf{J}_q \cdot \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_i \cdot \frac{\nabla_T(\mu_i - \mu_n)}{T} \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{J}_i$  é fluxo mássico da espécie  $i$ ,  $\mathbf{J}_q$  é o fluxo de energia isento de convecção,  $\mu_i$  é o potencial químico de cada componente  $i$  na mistura,  $n$  é o número de componentes na mistura e  $T$  a temperatura. Baseado no princípio de Curie onde, em um sistema macroscópico isotrópico, nenhum acoplamento de fluxos e forças ocorre se sua ordem tensorial de fluxos e forças for diferente por um número inteiro ímpar. Assim, é possível descrever macroscopicamente as relações de transporte de matéria e energia para uma mistura binária, expressa como

$$\mathbf{J}_q = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{q1} \nabla \left( \frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \right) \quad (2.2)$$

$$\mathbf{J}_1 = -L_{1q} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{11} \nabla \left( \frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \right) \quad (2.3)$$

onde  $L_{\alpha\beta}$  são os coeficientes fenomenológicos do fluxo  $\alpha$  gerado pela força  $\beta$ . O teorema da reciprocidade de Onsager implica que a matriz de coeficientes fenomenológicos  $\mathbf{L}$  é simétrica ( $L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha}$ ). Utilizando a relação de Gibbs-Duhem, considerando que as forças termodinâmicas não são independentes e que as equações de transporte constitutivas geralmente aplicada

experimentalmente são válidas, pode-se obter os coeficientes de termodifusão Equação 2.4 e difusão Equação 2.5

$$D_T = \frac{L_{1q}}{\rho w_1 w_2 T^2} \quad (2.4)$$

$$D = \frac{L_{11} \mu_{11}}{\rho w_2 T^2} \quad (2.5)$$

A Equação 2.6 demonstra a contribuição difusiva dada pela Lei de Fick (dada por um gradiente de composição) e a contribuição do efeito da termodifusão (devido á um gradiente de temperatura) no fluxo mássico total. Em que  $\rho_0$  é a densidade da mistura,  $p$  é o número de componentes,  $D_{ik}$  é o coeficiente de difusão,  $D_T$  o coeficiente de termodifusão e  $x_i$  a fração molar do componente  $i$  na mistura.

$$\mathbf{J}_i = -\rho_0 \sum_{k=1}^{p-1} D_{ik} \nabla x_i - \rho_0 D_T x_i (1 - x_i) \nabla T \quad (2.6)$$

Para sistemas binários, com gradiente de temperatura unidimensional e no estado estacionário, a Equação 2.6 pode ser simplificada. No estado estacionário o fluxo mássico líquido é igual a zero ( $\mathbf{J}_i = 0$ ), e a equação Equação 2.6 se reduz a Equação 2.7. O coeficiente de Soret ( $S_T$ ) para uma mistura binária é definido como a relação entre o coeficiente de termodifusão e de difusão.

$$\frac{D_T}{D_{12}} = S_T = -\frac{1}{x_1(1-x_1)} \left( \frac{\partial x_1}{\partial z} \right) \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right) \quad (2.7)$$

## 2.4 Simulação Molecular

Nesta seção a dinâmica molecular será mostrada e comparada com outros métodos de simulação. Dentre os métodos de simulação molecular existentes, o método de Monte Carlo (MC) e simulações clássicas de dinâmica molecular (MD) são os mais aplicados. A principal diferença entre os métodos é que, na dinâmica molecular, as equações do movimento de Newton são resolvidas, sendo então considerado um método determinístico. Em contrapartida, MC é um método estocástico, que produz diferentes configurações aleatórias do sistema. Em termos termodinâmicos, os dois métodos são equivalentes para os resultados produzidos, desde que sejam utilizados o mesmo *ensemble* estatístico. (TILDESLEY, 2017)

A principal vantagem da dinâmica molecular sobre outros métodos está na aquisição da trajetória de cada átomo no sistema, o que permite uma interpretação microscópica dos fenômenos dinâmicos e comparação dos resultados com dados experimentais, obtidos por métodos experimentais como RMN (*Nuclear Magnetic Resonance*) ou técnicas de espalhamento de luz. No método de dinâmica molecular é possível descrever microscopicamente variados sistemas, o que possibilita a compreensão de comportamentos dinâmicos e estruturais. Sistemas biológicos (incluindo misturas de água e proteínas), líquidos iônicos, vírus, e propriedades de fluidos em reservatórios de petróleo foram estudadas através da dinâmica molecular. (YAN et al., 2004; VOGEL, 2009; GALLIERO; MONTEL, 2009). Outra vantagem da simulação está na conexão entre o campo teórico e experimental como, por exemplo, no estudo de fluidos confinados. Fluidos confinados são sistemas complexos de serem investigados experimentalmente, principalmente pela condição de escala em que o efeito do confinamento é significativo ( $d < 5nm$ ). A fim de explicar o comportamento espacial de fluidos nessa condição, a MD tem se mostrado uma ferramenta apropriada. (WANG; FICHTHORN, 2002; FRENTRUP et al., 2012)

Alguma das limitações do método de dinâmica molecular está associado ao custo computacional elevado para processamento de um número de partículas suficientemente grandes para representar o sistema, que geralmente estão limitadas a milhares de átomos. O tempo de simulação é outra limitação uma vez que em processadores comuns, o tempo máximo de simulação está restrito a alguns nanossegundos. Dinâmica molecular não é capaz de descrever reações químicas e as técnicas para determinação de algumas propriedades termodinâmicas ainda são de difícil acesso. (LEACH, 2001)

Simulações utilizando dinâmica molecular são capazes de produzir informações em nível microscópico, incluindo a posição e velocidades dos átomos. A conexão entre as informações microscópicas e macroscópicas como pressão, temperatura e energia, requerem o uso do arcabouço teórico da mecânica estatística. O estado microscópico de um sistema está definido a partir das posições ( $\mathbf{q}$ ) e momentos ( $\mathbf{p}$ ) das partículas (ou átomos, ou moléculas, ou grupos específicos de átomos). Esses dados são considerados coordenadas num espaço multidimensional definido como espaço de fases. Um conjunto de posições e momentos específico define um único ponto

no espaço de fase que descreve o estado do sistema. Um *ensemble* é, portanto, um conjunto de pontos no espaço de fases que são capazes de satisfazer um estado termodinâmico. Em uma simulação molecular obtém-se uma sequência de pontos pertencentes ao espaço de fases durante a evolução temporal do sistema. (FRENKEL; SMIT, 2001; LEACH, 2001)

A Equação 2.8 denota a média no *ensemble* através da integral nos espaço de fases do sistema em que  $A$  é a propriedade de interesse,  $H$  o Hamiltoniano do sistema em conjuntos de coordenadas  $q$  e momentos  $p$ , e  $Q$  é a denominada função de partição canônica.

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \int \int dr^N dp^N A(r^N, p^N) \frac{e^{-H(r^N, p^N)\beta}}{Q} \quad (2.8)$$

Por meio da hipótese da ergodicidade, se um tempo infinito é simulado, um dado sistema dinâmico conservativo é capaz de amostrar todo o espaço de fases do *ensemble* passando por todas as suas configurações. Sob essa fundamentação está baseada a dinâmica molecular. Mesmo em simulações com tempo finito, porém significativamente longos, é possível amostrar uma quantidade suficiente de configurações para representar o espaço de fases e fornecer a distribuição respectiva ao *ensemble* de interesse, possibilitando assim a obtenção de propriedades médias temporais dada pela Equação 2.9 sem a necessidade de que todo o espaço de fase seja percorrido. (TILDESLEY, 2017)

$$\langle A \rangle_{tempo} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M A(\mathbf{r}^N(t_m), \mathbf{p}^N(t_m)) \quad (2.9)$$

Os *ensembles* estatísticos estão baseados na manutenção de propriedades termodinâmicas semelhantes as que são conduzidas em ensaios experimentais. Os principais *ensembles* estão representados na Figura 2. O ***ensemble microcanônico*** (NVE), onde o estado termodinâmico é caracterizado por valores constantes de número de átomos, volume e energia total, correspondendo a um sistema isolado. No ***ensemble canônico*** (NVT) são mantidos constantes o número de átomos, volume e temperatura do sistema. No *ensemble* NVT, a temperatura é mantida constante por meio do acoplamento de termostatos, que atuam, por exemplo, reescalando as velocidades dos átomos. Entre os termostatos mais utilizados destacam-se os de Berendsen, Andersen e Nosé-Hoover. Vale ressaltar que nem todos os termostatos produzem configurações dos *ensembles* que mantém a temperatura constante. (HÜNENBERGER, 2005)

O ***ensemble isobárico-isotérmico*** (NPT) além do acoplamento de um termostato, permite flutuações no volume do sistema com a finalidade de controlar a pressão. Esse controle se dá por meio do acoplamento de um barostato. Entra eles podemos citar o de Parrinello-Rahman, que produz configurações do *ensemble* NPT. (FRENKEL; SMIT, 2001)

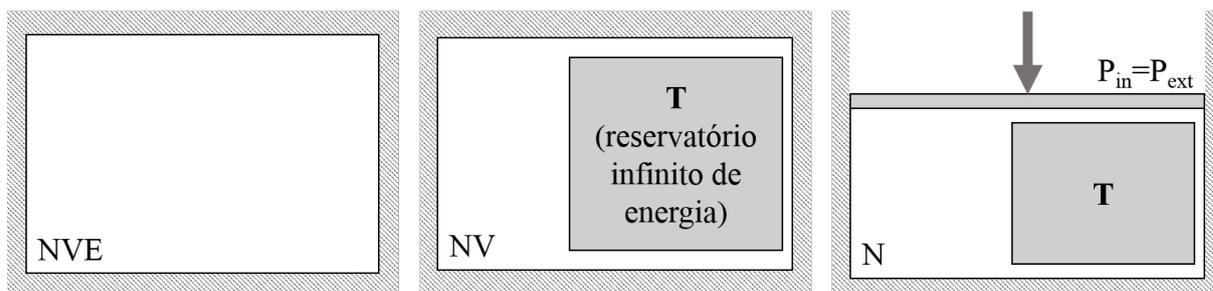


Figura 2 – Representação esquemática dos principais *ensembles* utilizados neste trabalho.

A Figura 2 caracteriza graficamente os *ensembles* descritos, mostrando um sistema isolado para o *ensemble* NVE, a funcionalidade de um termostato a partir de um reservatório de energia infinito para os *ensemble* NVT, e a manutenção da pressão do sistema através do deslocamento das suas fronteiras para o *ensemble* NPT.

Definidas as condições de simulação por meio dos *ensembles* estatísticos, a evolução temporal das posições das partículas nos sistema são realizadas por meio da integração da Equação do Movimento de Newton (Equação 2.10), que utiliza a energia de interação entre as  $N$  partículas do sistema para calcular a força sobre uma partícula.

$$\vec{F}_i(t) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial V \{ \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N \}}{\partial \vec{r}_i}, \quad (2.10)$$

em que  $m_i$ , é a massa da partícula  $i$ ,  $\vec{r}_i$  é o vetor posição da partícula  $i$  e  $V$  é a função potencial (função que descreve a energia potencial do sistema). A integração da Equação 2.10 para um sistema de muitos corpos (o caso da dinâmica molecular) não possui solução analítica. Isso se dá devido ao elevado número de posições e momentos necessários para sua solução (i.e. 3 valores de posição e 3 valores de momento linear para cada partícula do sistema). A equação Equação 2.10 é integrada utilizando intervalos de tempo ( $\Delta t$ ) fixos, da ordem de femtossegundos. A função potencial é dada apenas considerando a posição dos átomos, e elétrons são considerados como no estado fundamental, devido a aproximação de *Born-Oppenheimer*. (LEACH, 2001; FRENKEL; SMIT, 2001)

### 2.4.1 Integração das Equações do Movimento

De acordo com Frenkel e Smit (2001), um algoritmo eficiente para integrar a Equação 2.10 deve possuir: facilidade em sua implementação, baixo custo computacional (execução rápida), permitir o uso de passos de tempos "grandes", ser reversível no tempo, e conservar a energia total, os momentos angulares e lineares. Entre os disponíveis destacam-se os algoritmos de Verlet, Leap-Frog Predictor-Corretor e *velocity-Verlet*.

Um dos mais utilizados é o algoritmo *velocity-Verlet*, primeiramente introduzido por Swope et al. (1982). Sendo matematicamente similar ao originalmente proposto algoritmo de

Verlet, este algoritmo apresenta as características mencionadas acima. A incorporação explícita da velocidade ( $v$ ) e a posição ( $r$ ) no instante ( $t + \Delta t$ ) podem ser calculados como na Equação 2.11 e Equação 2.12

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + 1/2a(t)\Delta t^2 \quad (2.11)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{a(t) + a(t + \Delta t)}{2} \Delta t \quad (2.12)$$

## 2.4.2 Condições de Contorno Periódicas e Convenção de Imagem Mínima

Devido ao número relativamente pequeno de partículas em simulações moleculares, é necessário uma estratégia para mitigar efeitos de borda; efeitos estes que são comumente desprezados em sistemas reais. Uma maneira eficiente é adotar condições de contorno periódicas, que consistem na replicação da caixa de simulação em todas as direções no entorno da caixa principal. Assim, cada vez que uma partícula deixa a caixa de simulação na qual ela está, uma outra partícula de uma caixa adjacente adentra essa mesma caixa, mantendo o número de partículas da caixa central (sistema) constante. Um esquema da aplicação de condições de contorno periódicas é mostrado na Figura 3. (TILDESLEY, 2017)

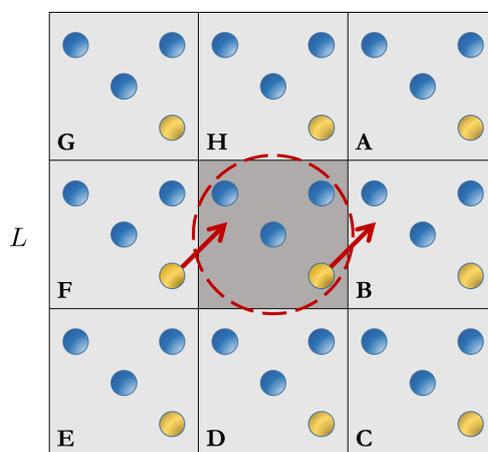


Figura 3 – Sistema periódico bidimensional. O círculo vermelho indica o raio de corte  $r_c$ .  $r_c < \frac{L}{2}$  onde  $L$  é dimensão de um dos lados da caixa cúbica. (TILDESLEY, 2017)

Para evitar a possibilidade de que uma partícula interaja com ela mesma, e provoque mudanças nas propriedades do sistemas, cada partícula interage apenas com as que estão a uma distância menor que sua réplica evitando que haja interação com ela mesma. Para que essa restrição seja atendida é necessário a introdução de um raio de corte ( $r_c$ ), assegurando que a convenção de imagem mínima será respeitada, e uma mesma partícula não irá interagir com a sua imagem. (TILDESLEY, 2017)

### 2.4.3 Modelagem Molecular e campos de força

O principal limite entre dados obtidos experimentalmente e computacionalmente está na escala de tempo simulada e no tamanho dos sistemas simulados. Um sistema físico macroscópico possui um número de partículas da ordem de  $10^{23}$ , um número elevado para execução de simulações. No entanto, as simulações envolvendo dinâmica molecular envolvem um número de átomos (ou moléculas) da ordem de  $10^4$  a  $10^5$ . Simulações envolvendo este número de átomos, apesar de distante de  $10^{23}$ , somente tornou-se factível com o aumento da capacidade do desempenho computacional e a otimização de algoritmos. Além disso, técnicas computacionais como a abordagem *coarse-grained*, desenvolvida para simplificação da representação de proteínas e compostos orgânicos, proporcionaram um aumento do tamanho dos sistemas simulados. Em sistemas *coarse-grained* os átomos não são representados mais individualmente, mas agrupados nos chamados pseudo-átomos (e.g. o grupo  $\text{CH}_3$  de um hidrocarboneto pode ser representando como um único sítio de interação, um pseudo-átomo de  $\text{CH}_3$ ). (KMIECIK et al., 2016)

Os campos de força são expressões matemáticas utilizadas para descrever a dependência da energia potencial do sistema em função das posições dos átomos. Os parâmetros associados a cada modelo são, normalmente, obtidos através de cálculos quânticos (*ab-initio*, mecânica quântica), ajuste de dados experimentais das configurações funcionais moleculares ou estimativa de parâmetros para reprodução de dados experimentais (entalpia de vaporização, equilíbrio líquido-vapor, densidade, capacidades caloríficas, propriedades de transporte). Os campos de força clássicos são normalmente descritos por cinco interpretações físicas, onde a energia potencial está associada a: vibrações de ligações químicas, vibrações de ângulo, torção de moléculas de cadeia longa (torção de diedros), e os termos relativos às forças intermoleculares de atração e repulsão (forças de van der Waals e interações eletrostáticas). A representação das interações moleculares está mostrada na Figura 4.

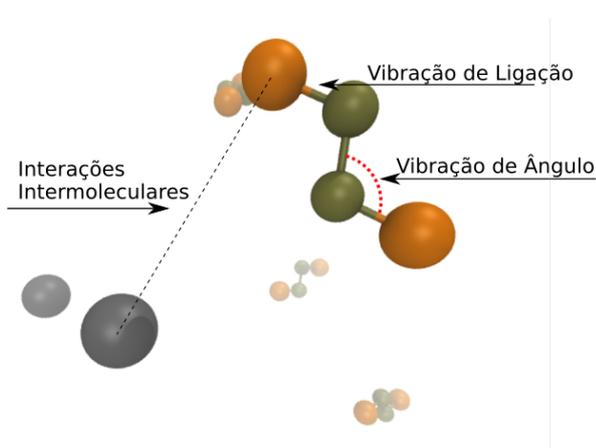


Figura 4 – Representação molecular do sistema  $\text{C}_1\text{-C}_4$  com destaque para as interações intermoleculares (interações de van der Waals e Eletrostáticas) e intramoleculares (vibrações de ligação, angulares e torção de diedros).

Abaixo, na Equação 2.13, são mostradas as expressões mais utilizadas na descrição da energia potencial para sistemas compostos por moléculas orgânicas simples e macromoléculas.

$$\begin{aligned}
 V(r) = & \sum_{\text{bonds}} \frac{k_d}{2} (d - d_0)^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_0)^2 \\
 & + \sum_{\text{dihedrals}} \frac{k_\phi}{2} (1 + \cos(n\phi - \phi_0)) + \sum_{\text{impropers}} \frac{k_\psi}{2} (\psi - \psi_0)^2 \\
 & + \sum_{\substack{\text{non-bonded} \\ \text{pairs}(i,j)}} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{\substack{\text{non-bonded} \\ \text{pairs}(i,j)}} \frac{q_i \times q_j}{4\epsilon_D r_{ij}}
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

O termo de vibração de ligação é representado por um potencial harmônico, em que  $k_d$  é a constante de ligação e  $d_0$  a distância de equilíbrio, onde a energia de vibração de ligação é igual a zero. O segundo termo da equação equivale à energia potencial oriunda da vibração de ângulo, também modelada por um potencial harmônico, função do ângulo formado por três átomos ligantes, em que  $k_\theta$  é a constante de força e  $\theta_0$  o ângulo de equilíbrio.

O terceiro termo está relacionado à interação de moléculas com quatro átomos ligados. Modelado por uma série de cossenos, esta interação é a que possui menor contribuição na energia potencial do sistema.  $k_\phi$  está relacionado a barreira de energia configuracional da molécula,  $n$  é o número de mínimos que a molécula pode obter e  $\phi_0$  é o fator de fase, determinando a posição de cada mínimo.

O quarto termo da Equação 2.13 descreve a vibração de ângulos impróprios, que é observada quando três átomos estão ligados a um átomo central, um plano é formado entre dois átomos e o átomo central, o terceiro átomo forma um ângulo  $\psi_0$  com o plano formado, essa interação também é dada por um potencial harmônico, em que  $k_\psi$  é a constante de força do potencial harmônico.

O quinto termo da Equação 2.13 descreve as interações de van der Waals, enquanto o sexto termo descreve as interações eletrostáticas. As interações de van der Waals entre dois átomos é dada por balanço entre forças atrativas e repulsivas. A repulsão ocorre devido a sobreposição de distância de interação entre os dois corpos, enquanto as interações entre dipolos induzidos resultam em uma força atrativa. O potencial de Lennard-Jones (12-6) é amplamente utilizado para representar essas interações em simulações de dinâmica molecular, em que  $\sigma_{ij}$  é o parâmetro de distância entre os átomos  $i$  e  $j$ , e  $\epsilon_{ij}$  o parâmetro de energia entre os átomos  $i$  e  $j$ . As interações eletrostáticas são contabilizadas uma vez que as moléculas podem apresentar distribuição de cargas positivas e negativas. O potencial eletrostático é modelado pela Lei de Coulomb, onde  $q_i$  é a carga de cada sítio de interação e  $\epsilon_D$  é a constante de permissividade no vácuo.

As interações entre sítios de diferentes naturezas são dados pela regra de combinação de Lorentz-Berthelot (Equação 2.14), dada por uma média aritmética para parâmetros de distância e

uma média geométrica para parâmetros de energia.

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad \varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^2 \quad (2.14)$$

Propriedades determinadas via simulação molecular são altamente dependentes da parametrização empregada na modelagem das espécies. Para estudos de sistemas proteicos e biomoleculares, podem ser utilizados parâmetros de campos de força como o AMBER e CHARMM (desenvolvidos por (BROOKS et al., 1983; WEINER et al., 1984)). Membranas proteicas foram simuladas por (CORDOMÍ; CALTABIANO; PARDO, 2012) utilizando estes campos de força.

A parametrização das equações descritivas das interações moleculares são fundamentais na determinação de propriedades termodinâmicas e de transporte. Diferentes campos de força para hidrocarbonetos foram desenvolvidos nos últimos 20 anos. Modelos mais completos, como os *All-Atoms*, modelam explicitamente os átomos de hidrogênio nos hidrocarbonetos, levando em consideração suas cargas parciais, como o *Optimizes Potential for Liquid Simulations* com hidrogênio explícito, conhecido como OPLS-AA (JORGENSEN; MADURA; SWENSON, 1984). Visando o aumento da eficiência computacional através da redução de sítios de interação, o modelo *united-atoms*, com um nível moderado de *coarse-grain*, agrupa os conjuntos de átomos CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> e CH, separadamente como apenas um sítio de interação, denominados pseudo-átomos. O campo de força TraPPE-UA (*Transferable Potencial for Phase Equilibria - United Atoms*) desenvolvido por Martin e Siepmann (1998) mostrou-se eficiente no cálculo de propriedades para os mais variados tipos de sistemas. O TraPPE-UA foi utilizado na determinação de propriedades de transporte de metano e dióxido de carbono a altas pressões e temperaturas como mostrado em (AIMOLI; MAGINN; ABREU, 2014a).

#### 2.4.4 Função Distribuição Radial

A função de distribuição radial de pares,  $g(r)$  ou RDF (*Radial Distribution Function*) representa a distribuição dos átomos ao redor de um átomo de referência, podendo ser um átomo de mesma espécie ou de espécies distintas. Por meio dela é possível determinar o número de coordenação do fluido, que representa o número de partículas vizinhas mais próxima a uma partícula do fluido. Essa metodologia é empregada na análise do comportamento estrutural de sistemas. Propriedades como o fator de estrutura  $S(\mathbf{q})$ , propriedades termodinâmicas (volume parcial molar, fator de compressibilidade) e as integrais de Kirkwood-Buff para cômputo do fator termodinâmico podem ser derivadas da  $g(r)$ , que pode ser obtida experimentalmente utilizando difração de Raios-X ou RMN (Ressonância Magnética Nuclear). (HOWELL; PROFFEN; CONRADSON, 2006; DAWASS et al., 2018)

Para determinação da  $g(r)$  em relação a um átomo do sistema, é estabelecido ao redor dele uma série de cascas esféricas, a uma distância fixa  $\delta r$ . Em intervalos de tempo descorrelacionados,

imagens estáticas do sistemas são obtidas por meio da posição dos átomos, e o número de átomos encontrados em cada casca esférica de raio  $R$  é contado como mostrado na Equação 2.15

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 \delta r N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle, \quad (2.15)$$

em que  $V$  é o volume da região de simulação,  $4\pi r^2 \delta r$  é o volume da casca esférica de espessura  $\delta r$ , e  $N$  é o número de partículas. A  $g(r)$  é um valor adimensional que é calculado utilizando dados ao longo de toda a simulação. Para o caso em que  $g(r) = 1$ , existe uma completa aleatoriedade das partículas. (FRENKEL; SMIT, 2001; LEACH, 2001)

## 2.5 Propriedades de Transporte via Dinâmica Molecular

Diferentes algoritmos, metodologias e técnicas utilizando dinâmica molecular para determinação de propriedades de transporte podem ser encontradas na literatura. O uso deste tipo de simulação permite a compreensão de fenômenos de transporte e a determinação dos coeficientes fenomenológicos inerentes a cada um deles. Duas abordagens para determinação de propriedades de transporte via dinâmica molecular estão descritas na literatura: a dinâmica molecular em equilíbrio (EMD - *Equilibrium Molecular Dynamics*), onde as propriedades de transporte são obtidas através da correlação temporal das propriedades do sistema em equilíbrio, sem a presença de forças externas; e a dinâmica molecular em não-equilíbrio (NEMD - *Non-Equilibrium Molecular Dynamics*), em que há a imposição de uma força motriz que gera um fluxo no sistema, ou pela imposição de um fluxo e medição da força motriz. (HOOVER, 1983; EVANS; MORRISS, 1984)

### 2.5.1 Propriedades de Transporte via Dinâmica Molecular em Equilíbrio

As propriedades de transporte são calculadas diretamente via simulações de dinâmica molecular em equilíbrio avaliando-se a evolução temporal do sistema no *ensemble* microcanônico. Essencialmente, a obtenção de propriedades dinâmicas está baseada no teorema da flutuação-dissipação. Para uma sistema microscópico há flutuações em torno de um estado de equilíbrio, a resposta do sistema a essas flutuações são consideradas semelhantes às respostas frente a perturbações externas. Portanto, monitorando o decaimento das flutuações durante uma simulação em equilíbrio, é possível obter os coeficientes de transporte que relacionam o fluxo resultante dado por uma força termodinâmica. As relações de Green-Kubo (1957) são usadas essencialmente para obtenção das propriedades de transporte, como coeficientes de difusão, viscosidade e condutividade térmica. Simulações utilizando dinâmica molecular em equilíbrio tem sido realizadas para obter propriedades difusivas, como autodifusão, desde 1980. (EVANS; MORRISS, 1984)

A condutividade térmica  $\lambda$ , como definida pela Lei de Fourier, caracteriza a capacidade de uma substância transportar energia térmica na presença de um gradiente de temperatura. A condutividade térmica pode ser obtida pela função de auto-correlação mostrada na Equação 2.16:

$$\lambda = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle dt \quad (2.16)$$

em que  $V$  é o volume do sistema simulado,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $\mathbf{J}$  o fluxo descrito em termos microscópicos como mostrado na Equação 2.17

$$\mathbf{J} = \frac{1}{V} \left[ \sum_i e_i \mathbf{v}_i - \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{v}_i \right] \quad (2.17)$$

em que  $e_i$  é a energia total (cinética e potencial) de cada átomo,  $\mathbf{S}_i$  as componentes do tensor tensão e  $\mathbf{v}_i$  o vetor velocidade.

O tensor tensão  $S_i$  é obtido para cada átomo pela Equação 2.18, calculada a partir da soma das forças de interação moleculares, em que  $mv_a v_b$  é a contribuição cinética,  $r$  é a posição e  $F$  as forças entre átomos.

$$\begin{aligned} S_{ab} = & \left[ mv_a v_b + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p} (r_{1_a} F_{1_b} + r_{2_a} F_{2_b}) + \right. \\ & \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_{1_a} F_{1_b} + r_{2_a} F_{2_b}) + \\ & \left. \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} (r_{1_a} F_{1_b} + r_{2_a} F_{2_b} + r_{3_a} F_{3_b}) \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

A viscosidade de dinâmica ( $\eta$ ), definida como a Lei de Newton da viscosidade, descreve a resistência do fluido ao escoamento. A viscosidade está relacionada ao transporte de momento sobre a influência de gradientes de velocidade. Do ponto de vista microscópico a viscosidade de cisalhamento pode ser calculada através da integração das funções de autocorrelação temporais das componentes do tensor tensão, como mostrado na Equação 2.19

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{\alpha\beta}(0) \cdot P_{\alpha\beta}(t) \rangle dt, \quad \alpha \neq \beta \quad (2.19)$$

onde  $P_{\alpha\beta}$  é dado pela contribuição da energia cinética e do virial como soma das interações moleculares.

## 2.6 Autodifusão, Difusividade de *Maxwell-Stefan* e Difusividade de *Fick*

O fenômeno da difusão está relacionado ao movimento translacional de qualquer partícula de um sistema líquido, gasoso ou até mesmo sólido. A difusão em sistemas *bulk*, em que há um gradiente de concentração, é comumente descrita pela difusão Fickiana, que relaciona o fluxo mássico  $\mathbf{J}$  com o gradiente de concentração (força motriz para difusão Fickiana). A magnitude do fluxo difusivo está relacionado a um coeficiente de transporte fenomenológico, o coeficiente de difusão de *Fick* ( $D_{ij}$ , em que  $i$  e  $j$  são moléculas das espécies  $i$  e  $j$ ). Na presença de um gradiente de concentração, em um sistema binário, o fluxo difusivo é dado segundo a primeira lei de *Fick*

$$\mathbf{J}_i = -\rho D_{ij} \nabla w_i \quad (2.20)$$

em que  $\rho$  é a densidade da mistura,  $D_{ij}$  é o coeficiente de difusão de Fick da espécie  $i$  na espécie  $j$ , e  $w_i$  é a fração mássica do componente  $i$ . Essa abordagem é amplamente aplicada a muitos processos. No entanto, ela não se aplica em cenários onde a mistura tem características não-ideais acentuadas. Na ausência de um gradiente de concentração, a difusão causada pelo movimento aleatório (movimento Browniano) das espécies químicas é denominada, para uma substância pura, autodifusão. Para misturas, a difusão relativa ao efeito browniano é denominada difusão traçador, em que o movimento de uma espécie química é monitorada na mistura. (BARROZO; BENEDETTI, 2015; FRENTROP et al., 2012)

A autodifusão é fundamentalmente uma propriedade de interesse na modelagem molecular de fluidos. Baseada na teoria molecular de Einstein da difusão em líquidos, a autodifusão é uma propriedade chave na quantificação da mobilidade do fluido. Em sistemas do tipo *bulk* de uma substância pura em equilíbrio, a autodifusão é definida como a medida da mobilidade de uma partícula frente a partículas idênticas. A propriedade de transporte correspondente é o coeficiente de autodifusão. (GUBBINS et al., 2011)

Há a possibilidade de quantificar o coeficiente de autodifusão com o uso da mecânica estatística de duas maneiras. A primeira é pela função de autocorrelação de velocidades, utilizando o formalismo de Green-Kubo (primeira parte da Equação 2.21). A segunda expressão é uma derivação da primeira, e o coeficiente de autodifusão é calculado fazendo uso da relação apresentada por Einstein, função do deslocamento quadrático médio (MSD) das partículas. O MSD é uma medida do deslocamento de uma partícula, tendo como base uma posição de referência num instante inicial.

$$D_i = \frac{1}{d} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle dt = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^{N_f} (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \right\rangle \quad (2.21)$$

De acordo com Maginn et al. (2019), em um trabalho sobre boas práticas na determinação de coeficientes de transporte via dinâmica molecular, foram avaliados a interferência do uso de diferentes *ensembles*, tempo de simulação, assim como o uso das funções de autocorrelação nos valores dos coeficientes de transporte. De acordo com os autores, a etapa de produção para simulações em equilíbrio devem ser realizadas, preferencialmente, nos *ensembles* NVE e NVT (salvo a escolha do termostato). Isso se dá devido à aplicação do barostato poder influenciar na dinâmica do sistema. Simulações longas devem ser adotadas para determinação das viscosidade e dos coeficientes de difusão e métodos de múltiplas origens para correlação dos dados devem ser utilizados para aumentar a precisão dos resultados obtidos.

De acordo com Maginn et al. (2019), a equação de Einstein para determinação do coeficiente de difusão mostrou melhor reprodutibilidade na obtenção dos coeficientes de auto difusão do que a função de auto correlação de velocidade. Isso se dá pela relação de Einstein ser função apenas das posições dos átomos, com menores flutuações que a função de autocorrelação de velocidades. Maginn et al. (2019) ainda afirma que o método de Green-Kubo é recomendado para determinação da viscosidade. Por ser uma propriedade de transporte coletiva esta requer uma quantidade de dados significativamente maior (i.e obtidas por um tempo de simulação maior, ou por maiores frequências de amostragem).

Frentrup et al. (2012) mostrou que outro modelo que descreve a difusão em sistemas multicomponentes foi desenvolvido por Maxwell<sup>1</sup> para gases diluídos e Stefan para fluidos, o modelo ficou conhecido como modelo da difusividade de Maxwell-Stefan, dado pela Equação 2.22.

$$\frac{\nabla \mu_i}{RT} = \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathfrak{D}_{MS}} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \quad (2.22)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases,  $x$  a fração molar,  $\mathfrak{D}_{MS}$  é o coeficiente de difusão de *Maxwell-Stefan* e  $v$  é a velocidade de difusão dos componentes  $i$  e  $j$  na mistura.

Os chamados coeficientes de *Onsager* ( $\Lambda_{ij}$ ) são obtidos por dinâmica molecular pela correlação cruzada entre as posições dos centros de massa das moléculas, como mostrado pela Equação 2.23.

$$\Lambda_{ij} = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{6N} \frac{1}{m\Delta t} \left\langle \left( \sum_{l=1}^{N_i} (r_{l,i}(t + m\Delta t) - r_{l,i}(t)) \right) \cdot \left( \sum_{k=1}^{N_j} (r_{k,j}(t + m\Delta t) - r_{k,j}(t)) \right) \right\rangle \quad (2.23)$$

em que  $N$  é o número de átomos, o fator 6 está associado a dimensionalidade (sistema 3D),  $m\Delta t$  é o tempo de correlação entre os dados e  $m$  o intervalo entre novas origens. Com os valores

<sup>1</sup> James Clark Maxwell

calculados de  $\Lambda_{ij}$  e os valores das composições da mistura é possível calcular o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan. Para uma mistura binária o cálculo é feito como na Equação 2.24

$$\mathfrak{D}_{ij} = \left[ \frac{x_2}{x_1} \Lambda_{11} + \frac{x_1}{x_2} \Lambda_{22} - 2\Lambda_{12} \right] \quad (2.24)$$

A obtenção de coeficientes de difusão (autodifusão, difusão traçador, difusão de Maxwell-Stefan) pelo equacionamento descrito acima é muito aplicado na literatura. (GE; ZHANG; CHEN, 2010; LIU et al., 2013; VAZ; GOMES; SILVA, 2016; JAMALI et al., 2018)

Krishna e Baten (2005), estudou misturas binárias, ternárias e quaternárias de alcanos com número de carbonos variando de 1 a 16, utilizando dinâmica molecular. Foi verificada a aplicabilidade do uso da relação de Darken para estimar o coeficiente de difusão de *Maxwell-Stefan* com base na composição e nos coeficiente de difusão traçador.

A relação entre os coeficientes de difusão de *Maxwell-Stefan* e *Fick* é dada pelo chamado fator termodinâmico que, para uma mistura binária, pode ser obtida pela Equação 2.25

$$D_{ij} = \Gamma \mathfrak{D}_{ij} = \left[ 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right]_{T,P} \mathfrak{D}_{ij} \quad (2.25)$$

em que  $\Gamma$  é o fator termodinâmico da mistura binária e  $\gamma_1$  o coeficiente de atividade da espécie 1. Para misturas ideais o fator termodinâmico é igual a um ( $\Gamma = 1$ ). O fator termodinâmico pode ser obtido via equações de estado (*e.g Peng-Robinson*), pelo método de inserção de partículas (Widom) (MACIEL; ABREU; TAVARES, 2018) ou através da teoria de *Kirkwood-Buff*. (KRISHNA; BATEN, 2005; JAMALI et al., 2018)

A teoria de Kirkwood-Buff (KB) é capaz de prover uma conexão sólida entre a estrutura microscópica de fluidos isotrópicos e suas propriedades termodinâmicas, como fator de estrutura  $S(q)$ , compressibilidade isotérmica e volume parcial molar. O uso da integral de KB pode ser aplicada na conexão entre os coeficientes de difusão de *Maxwell-Stefan*, obtidos por simulação, e os coeficientes de difusão de Fick. (DEDNAM; BOTHA, 2015; DAWASS et al., 2018)

A obtenção do fator termodinâmico pelas integrais de Kirkwood-Buff se dá pela integração das funções de correlação de pares ou função de distribuição radial  $g_{ij}(r)$ . A integral de Kirkwood-Buff é dada por,

$$G_{ij}^V = \frac{1}{V} \int_0^{2R} [g_{ij}(r) - 1] \left( 1 - \frac{3r}{4R} + \frac{r^3}{16R^3} r^2 dr \right) \quad (2.26)$$

$$\Gamma = \frac{1}{1 + x_i x_j (G_{ii} + G_{jj} + 2G_{ij})} \quad (2.27)$$

em que, na Equação 2.26,  $V$  é o volume da casca esférica,  $R$  o raio de corte. Na Equação 2.27,  $G_{ii}$  e  $G_{ij}$  são as integrais de *Kirkwood-Buff* para cada par de interação.

A obtenção do fator termodinâmico via simulação, principalmente por dinâmica molecular, é influenciada pelo tamanho finito do sistema. De acordo com Dawass et al. (2018), problemas de convergência na integral podem ser observados em sistemas distantes do limite termodinâmico (sistemas compostos por um número insuficiente de moléculas).

## Relação de Darken

De acordo com Liu et al. (2013), modelos preditivos para o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan em função dos coeficientes de autodifusão podem ser utilizados. Dois modelos são apresentados, as relações de Darken e Vignes.

Krishna e Baten (2005) propuseram a utilização da equação generalizada de Darken (2010) para predição do coeficiente de difusão de *Maxwell-Stefan* em um sistema multicomponente utilizando os coeficientes de difusão traçador dos componentes na mistura, como mostrado pela Equação de Darken (Equação 2.28)

$$\mathfrak{D}_{ij} = (x_i D_j + x_j D_i) \Gamma \quad (2.28)$$

De acordo com a Equação 2.28, há uma relação linear entre a composição da mistura e os coeficientes de difusão traçador. Para  $x_i \rightarrow 1$  ou  $x_j \rightarrow 1$ , a equação de Darken é exata, e os coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan e autodifusão são equivalentes. Krishna e Baten (2005) mostram que a relação de Darken, dada pela Equação 2.28, determinou com precisão os coeficientes de difusão de MS para misturas líquidas de n-alcenos lineares, em que os fatores termodinâmicos são próximos de 1.

De acordo com (LIU et al., 2011) as abordagens utilizadas para a obtenção dos coeficientes de difusão de Fick via simulação molecular sofrem de inconsistências:

- A obtenção direta do coeficiente de difusão de Fick via dinâmica molecular em não equilíbrio (NEMD) requer a imposição de um gradiente de concentração muito acentuado. Essa abordagem geralmente não é a rota de melhor obtenção dos coeficientes de difusão, uma vez que a dependência da concentração não é facilmente observada.
- Combinar a obtenção dos coeficiente de difusão de *Maxwell-Stefan*, obtido via dinâmica molecular em equilíbrio com dados obtidos utilizando equações de estado ou modelos para energia livre de Gibbs é inconsistente, uma vez que experimentos e modelos moleculares fornecem diferentes valores para o fator termodinâmico.
- A obtenção do fator termodinâmico utilizando técnicas de simulação molecular para misturas líquidas são ineficazes por questões de convergência da integrais de *Kirkwood-Buff*. A aplicação desse recurso está restrito a sistemas de misturas binárias.

Outra grande problemática na determinação de coeficientes de difusão utilizando dinâmica molecular está associada ao tamanho do sistema simulado (número de moléculas). O número de moléculas deve ser suficiente para garantir que esteja acima do limite termodinâmico para esta propriedade e para minimizar as flutuações das funções de autocorrelação.

Apesar das simulações via dinâmica molecular apresentarem resultados semelhantes aos obtidos experimentalmente, o número de moléculas é um importante parâmetro na predição dos coeficientes de difusão. Apesar do aumento da capacidade computacional, o número de moléculas utilizadas em simulações de dinâmica molecular ainda são pequenos, e estão longe do limite termodinâmico. Portanto, é importante levar em consideração o efeito do tamanho do sistema no cálculo dos coeficientes de difusão. Yeh e Hummer (2004) estudaram a dependência do coeficiente de autodifusão com o tamanho do sistema simulado e apresentaram um termo analítico corretivo que compensa os efeitos do tamanho finito do sistema. O termo de correção foi desenvolvido baseado na teoria da hidrodinâmica de partículas esféricas e está representado na Equação 2.29. A correção é função da viscosidade e das dimensões da caixa de simulação.

$$D_i^\infty = D_i^{\text{MD}} + D_i^{\text{YH}}(T, \eta, L) = D_i^{\text{MD}} + \frac{\xi k_B T}{6\pi\eta L} \quad (2.29)$$

em que  $D_i^{\text{MD}}$  é o coeficiente de autodifusão determinado via dinâmica molecular,  $D_i^{\text{YH}}$  é o termo analítico proposto por Yeh e Hummer (2004),  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $L$  é a dimensão da caixa de simulação,  $\eta$  é a viscosidade da mistura e  $T$  a temperatura.  $\xi$  é uma constante adimensional igual a 2.837297 para caixas de simulação cúbicas e condições de contorno periódicas. Moulton et al. (2016) aplicaram a correção proposta para sistemas de  $\text{CO}_2$  e hidrocarbonetos em matrizes poliméricas, mostrando a eficácia da correção analítica para sistemas próximos ao limite termodinâmico.

## 2.7 Propriedades de Transporte via Dinâmica Molecular em Não Equilíbrio

O método de dinâmica molecular em não equilíbrio (NEMD) pode ser dividido em duas categorias. A primeira é o método S-NEMD (*Synthetic Non Equilibrium Molecular Dynamics*), onde o Hamiltoniano ou as equações do movimento do sistema são reformuladas para incluir perturbações externas. O método tem como objetivo aumentar as flutuações do sistema e obter melhor relação sinal/ruído para as funções de correlação de fluxo ou momento. A segunda categoria é a de BD-NEMD (*Boundary-Driven Non Equilibrium Molecular Dynamics*), onde a perturbação imposta vem de forças externas aplicadas nas fronteiras do sistema. Os métodos em não-equilíbrio são preferencialmente adotados em estudos de fenômenos de transporte acoplados, visto que produzem uma maior razão sinal/ruído. (EVANS; MORRIS, 1984)

A ideia do método de BD-NEMD é permitir que forças externas ajam sobre as fronteiras do sistema, assim como em uma situação experimental. Para estudo de processos térmicos, este método pode ser aplicado de duas maneiras, em que os métodos e algoritmos propostos estão baseados na discretização espacial da caixa de simulação em camadas, de modo a identificar as regiões onde a perturbação irá ocorrer.

A primeira delas é conhecida como método direto, em que o gradiente de temperatura é imposto ao sistema e o fluxo resultante é medido. No algoritmo HeX (*Heat Exchange Algorithm*) desenvolvido por Ikeshoji e Hafskjold (1994), uma quantidade específica de energia é periodicamente removida de um subdomínio enquanto a mesma quantidade de energia é adicionada a outro subdomínio. O método HeX ajusta a energia cinética não translacional através do reescalonamento individual das velocidades, enquanto preserva a velocidade de centro de massa das duas regiões. Outra abordagem para determinação de propriedades de transporte vi métodos em não equilíbrio está na aplicação do método reverso (RNEMD) que será discutido na subseção 2.7.1

A desvantagem dos algoritmos de BD-NEMD está associada a um desvio na energia total do sistema. Essa flutuação na energia limita o tempo das simulações uma vez que temporalmente o sistema tende a outro estado termodinâmico pelo aumento da temperatura do sistema. Recentemente, Wirnsberger, Frenkel e Dellago (2015) apresentaram o algoritmo eHEX (*Enhanced Heat Exchange Algorithm*), baseado no HEX, que através de alterações na resolução das equações do movimento, mostrou significantes reduções da perturbação da energia total do sistema. O método foi validado para fluidos simples, modelados com potencial de Lennard-Jones e para a água modelada com o campo de força SPC/F. Em ambos os sistemas a variação da energia total foi mínima.

Furtado et al. (2015a) avaliaram os parâmetros que influenciam nas simulações do tipo BD-NEMD para determinação da condutividade térmica. Alternativas como o uso de termostato durante as simulações e um novo algoritmo foi proposto com objetivo de reduzir a variação de energia causada pelas inconsistências inerentes ao método utilizando BD-NEMD.

### **2.7.1 Método Reverso (RNEMD): Algoritmo de Müller-Plathe e similares**

O método reverso de dinâmica molecular em não-equilíbrio foi desenvolvido por Müller-Plathe (1997), Müller-Plathe (1999). Este método recebe este nome pois, ao contrário do método direto, um fluxo é imposto ao sistema e, por consequência, há a formação de um gradiente de temperatura. O método reverso (RNEMD) contraria a lógica de um experimento. O método tem sido aplicado com êxito para determinação das propriedades de transporte (condutividade térmica, viscosidade e coeficiente de Soret) de fluidos de Lennard-Jones, fluidos moleculares, polímeros e nanotubos de carbono, misturas de hidrocarbonetos. (MÜLLER-PLATHE, 1997; ALGAER; MÜLLER-PLATHE, 2012; ZHANG; MÜLLER-PLATHE, 2005; ALAGHEMANDI

et al., 2009; FURTADO et al., 2015b)

Recentemente Furtado et al. (2015b) determinou o coeficiente de Soret em misturas de n-pentano/n-decano, utilizando o método em não equilíbrio. Variados parâmetros inerentes ao método foram testados, como por exemplo, o passo de tempo utilizado na simulação, efeito de tamanho do sistema, presença e termostatos no sistemas e intervalos de trocas de energias. Esse estudo permitiu avaliar a eficiência do método em gerar um gradiente de temperatura sem alterações nas condições termodinâmicas do sistema. Posteriormente os autores desenvolveram um novo método de simulação em não equilíbrio visando determinação das propriedades de transporte (condutividade térmica) visando diminuir o *drift* de energia através da conservação do momento linear.(FURTADO et al., 2015a)

Para aplicação do método são comumente utilizadas caixas de simulação tetragonais. Essa geometria é preferencialmente escolhida para simulações em não-equilíbrio para que haja moléculas suficientes nos subespaços da caixa de simulação, permitindo-se calcular o perfil de temperatura. São impostas condições de contorno periódicas. O método consiste em dividir o sistema em camadas de igual espessura ao longo da direção de maior comprimento, como mostrado na Figura 5. Uma das camadas do sistema é definida como a camada quente  $[N/2]$  e outra como camada fria  $[1]$  ou  $[N]$ . O algoritmo RNEMD transfere energia cinética, de maneira artificial, entre as camada quente e fria do sistema. O átomo de menor energia da camada quente é escolhido, assim como o átomo de maior energia da camada fria. O algoritmo promove trocas na velocidade desses átomos. Assim, energia é trocada de forma não física entre as camadas. Apenas a velocidade de átomos idênticos são trocadas para que a energia total e momento linear total do sistema sejam conservadas. Nesse ponto um fluxo de energia  $J_z$  natural é observado na direção oposta (da camada quente para a camada fria). O fluxo de energia é dado pela soma de toda energia cinética trocada por tempo e área da caixa de simulação atravessada por esse fluxo, sendo calculado de acordo com a Equação 2.30

$$j_z = \frac{1}{2tA} \sum_{\text{Transferência}} \frac{m}{2} (v_{hot}^2 - v_{cold}^2) \quad (2.30)$$

em que,  $t$  é o tempo da simulação,  $A$  é a área da seção transversal da caixa de simulação, perpendicular à direção do fluxo (neste caso  $z$ ),  $v_{hot}$  e  $v_{cold}$  denotam as velocidades dos átomos quente e frio de massa  $m$ , que serão trocadas. O fator 2 vem de um problema de simetria do sistema, uma vez que há fluxo de energia nas duas direções. A magnitude da perturbação no gradiente de temperatura é governado por um parâmetro de período de troca ( $\omega$ ), o qual representa o período de cada troca. Quanto maior o valor de ( $\omega$ ) menor será a perturbação do sistema.

O gradiente de temperatura no estado estacionário é obtido através da média temporal da energia cinéticas dos átomos presentes em cada subcamada do sistema. É necessário que haja átomos suficientes para que cada subsistema seja termodinamicamente consistente. A

temperatura em cada camada ( $T_{slab}$ ) é calculada conforme a Equação 2.31

$$\frac{3Nk_B T_{slab}}{2} = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{\text{atoms iin slab}}^N m_i v_i^2 \right\rangle \quad (2.31)$$

em que  $N$  é o número de átomos na camada,  $k_b$  é a constante de Boltzmann,  $m_i$  é a massa da partícula  $i$  e  $v_i$  a velocidade da partícula  $i$ . Para perturbações pequenas o suficiente, um perfil de temperatura linear é formado, e o gradiente unidirecional de temperatura ( $\frac{\partial T}{\partial z}$ ) pode ser obtido via regressão linear. Se o fluxo térmico e o gradiente são conhecidos é possível obter a condutividade térmica através da Lei de Fourier (Equação 2.32).

$$\lambda = -J_z(\nabla T)^{-1} = \frac{-\sum_{\text{Transferência}} \frac{m}{2}(v_{hot}^2 - v_{cold}^2)}{2At(\frac{\partial T}{\partial z})} \quad (2.32)$$

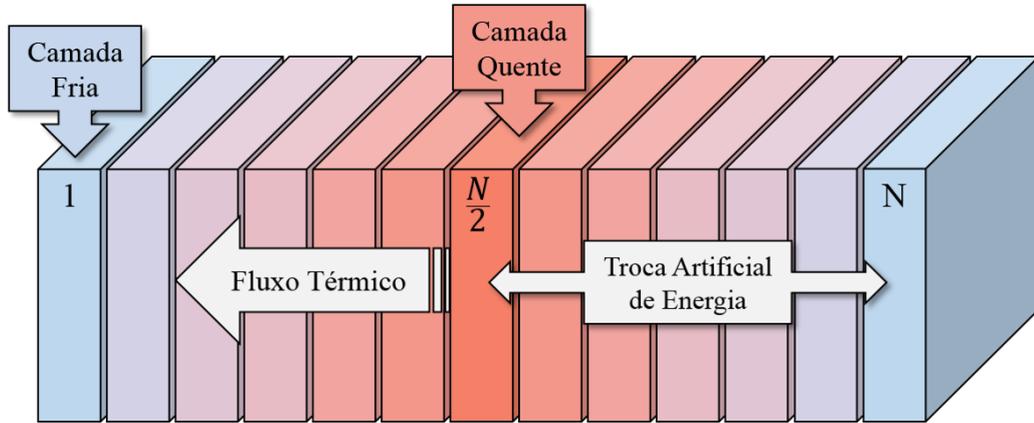


Figura 5 – Esquemática do método de BD-NEMD na geração de um gradiente de temperatura na caixa de simulação aplicando o método de Müller-Plathe.

O algoritmo proposto por Müller-Plathe (1997) está restrito à troca de energia entre partículas com mesmas massas. Não atendendo a essa restrição o sistema está sujeito a não ter parâmetros como energia total e momento linear conservados. Nieto-Draghi e Avalos (2003), baseando-se na mesma metodologia de Müller-Plathe, propuseram que, através da colisão perfeitamente elástica entre átomos da camada quente e fria a troca pudesse ser feita entre átomos de massas distintas. Após a colisão, a velocidade dos átomos envolvidos na troca é recalculada como mostrado nas Equações abaixo:

$$\mathbf{v}_{cold}^i = -\mathbf{v}_{cold}^{i-1} + 2 \frac{m_{cold} \mathbf{v}_{cold}^{i-1} + m_{hot} \mathbf{v}_{hot}^{i-1}}{m_{cold} + m_{hot}} \quad (2.33)$$

$$\mathbf{v}_{hot}^i = -\mathbf{v}_{hot}^{i-1} + 2 \frac{m_{cold} \mathbf{v}_{cold}^{i-1} + m_{hot} \mathbf{v}_{hot}^{i-1}}{m_{cold} + m_{hot}} \quad (2.34)$$

Nieto-Draghi, Ávalos e Rousseau (2005) determinaram o coeficiente de Soret ( $S_T$ ) para misturas de água, metanol, dimetilsulfóxido (DMSO) e acetona (misturas não ideais) usando dinâmica molecular em não equilíbrio. Os resultados foram confirmados experimentalmente por Ning e Wiegand (2006) para misturas de água-acetona e água-DMSO mostrando eficiência da utilização da dinâmica molecular na predição de propriedades de transporte cruzadas

## 2.8 Propriedades de Transporte em Fluidos Confinados via Dinâmica Molecular

Desde o crescimento das perspectivas para produção de energia a partir de reservatórios não-convencionais, a compreensão de fenômenos de transporte e termodinâmicos de fluidos confinados em poros têm sido alvo de interesse na indústria do petróleo. Com o avanço da capacidade computacional e da modelagem de compostos orgânicos e materiais rochosos em nível molecular, sistemas de fluidos confinados podem ser estudados microscopicamente através da dinâmica molecular.

O termo geometria confinada é utilizado para descrever o confinamento de sistemas moleculares onde a dimensão do poro é comparável à da molécula confinada. Interações interfaciais causadas pela restrição espacial da matriz confinante resultam em alterações no comportamento físico e mecânico de sistemas confinados em comparação ao sistema *bulk*. (FOROUTAN; FATEMI; ESMAEILIAN, 2017)

O confinamento em escala nanométrica de fluidos modelados como esferas rígidas foi estudado recentemente por Nygård (2016). De acordo com o autor, o confinamento espacial induz a organização dos fluidos a nível microscópico, resultado da influência tanto das interações das moléculas de fluido com a estrutura do confinamento (*e.g.* membranas, grafenos, estruturas rochosas, nanotubos de carbono) quanto com outras moléculas do fluido confinado. Por essa razão, perfis de densidade estratificados são formados através da geometria confinante, formando um fluido heterogêneo.

Do ponto de vista macroscópico, equações de estado tem sido desenvolvidas para modelar o comportamento desse tipo de sistema, incluindo os efeitos da interação rocha-fluido e da dimensão de confinamento com o intuito de aplicações em processos de larga escala. Em trabalhos desenvolvidos por Travalloni et al. (2010), equações de estado para fluidos confinados em poros cilíndricos foram propostas a partir de uma extensão das equações de van der Waals. As interações molécula-molécula e molécula-estrutura de confinamento foram consideradas por um potencial simples de poço quadrado. Apesar disso, o modelo foi capaz de prever de forma satisfatória dados experimentais de adsorção de fluidos puros e misturas. Recentemente, Travalloni, Castier e Tavares (2014), obtiveram a versão estendida de Peng-Robinson para fluidos confinados. Os autores destacam o uso de simulações moleculares como uma técnica sofisticada

na determinação de propriedades locais em fluidos confinados.

No entanto, modelos mais sofisticados foram implementados, modelagens moleculares e técnicas computacionais permitiram a simulação de sistemas cada vez mais complexos. Pitakbunkate et al. (2016) estudaram misturas de metano e etano confinadas em poros de querogênio e observaram que a interação entre a superfície da parede e as moléculas do fluidos provocaram mudanças no comportamento termodinâmico das fases dos hidrocarbonetos. Destacando uma redução da pressão crítica e temperatura crítica com o aumento do grau de confinamento, assim como uma deformação no envelope de fases da mistura.

Recentemente em estudos no campo da recuperação avançada de petróleo, Santos et al. (2018) simularam atomisticamente o processo recuperação de hidrocarbonetos pela reinjeção de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). O uso da dinâmica molecular como ferramenta para descrição microscópica das distribuição dos fluidos no interior do poro mostrou que o dióxido de carbono promove o deslocamento dos hidrocarbonetos adsorvidos na superfície do poro de calcita aumentando a recuperação de óleo.

As propriedades dinâmicas em sistemas de fluidos confinados ainda são de difícil obtenção, principalmente as difusivas. A estratificação dos fluidos em camadas altera suas propriedades, o comportamento isotrópico deixa de ser observado e a anisotropia torna-se uma característica inerente do sistema. Mutisya et al. (2017) mostram que o efeito do confinamento reduzem drasticamente o coeficiente de autodifusão da água em poros de calcita(1014). Franco, Castier e Economou (2016) obtiveram resultados de coeficiente difusão traçador em sistemas desse tipo através da reformulação de equação de Smoluchowski. A anisotropia da propriedade difusiva foi obtida pelo cálculo do coeficiente e autodifusão de em diferentes regiões do poro (central e próximo a parede). O efeito pode ser explicado devido a interações rocha-fluido

A influência do meio poroso no efeito Soret ainda é um fenômeno pouco conhecido e está sendo muito discutido na literatura. Em geral, trabalhos recentes mostram que há pouca ou nenhuma dependência entre o efeito Soret e a dimensão do poro. Wold e Hafskjold (1999) usaram o método NEMD em fluidos de Lennard-Jones confinados em *slit-pores* modelados com o potencial Steele. Eles mostram que o fator de termodifusão é da mesma magnitude em sistemas confinados e *bulk*, exceto para poros com dimensões menores que 30 Å.

Colombani et al. (2002), utilizaram a dinâmica molecular em não-equilíbrio para descrever a influência do confinamento no efeito da termodifusão em uma mistura equimolar de metano-n-decano em poros de sílica. A principal influência do confinamento nas propriedades de transporte está associada a adsorção, principalmente quando o grau de confinamento é menor que 10 vezes o tamanho das moléculas. (HANNAOUI; GALLIÉRO; BONED, 2013)

Hannaoui et al. (2011) simularam misturas de fluidos simples confinados. Os resultados mostram que o aumento do grau de confinamento pode ser negligenciado nos fatores de termodifusão para poros com dimensões 10 vezes maiores que o tamanho da molécula. Para poros mais

estreitos, onde o grau de confinamento é maior, o fator de termodifusão tende a reduzir. Para o coeficiente de termodifusão, um comportamento similar, mas menos pronunciado foi observado. De acordo com os autores a diminuição dos coeficientes de transporte está associada a influência do confinamento na densidade.

# 3 MATERIAIS E MÉTODOS

## 3.1 Detalhes da Simulação

As simulações foram executadas utilizando o *software* LAMMPS (*Large Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*), um simulador principalmente desenvolvido para dinâmica molecular, podendo ser utilizado para minimização de energia ou simulações de Monte Carlo. O *software* possui código aberto, estando disponível gratuitamente, com sua versão atual programada na linguagem C++, sendo mantido pela *Sandia National Laboratory*. A paralelização da execução das rotinas permite redução do tempo de simulação. (PLIMPTON, 1995)

Devido à necessidade de alto desempenho computacional para realização das simulações, um cluster com 48 processadores, no supercomputador Lobo Carneiro, foi utilizado para execução das rotinas. O pós-processamento das informações obtidas das simulações como: componentes do tensor tensão, fluxo térmico e posições dos centros de massa das partículas, foi feito com rotinas de pós processamento escritas em FORTRAN.

Para construção dos modelos moleculares e dos sistemas, programas como: Avogadro, para obtenção das topologias das moléculas; Packmol e Playmol para gerar a configuração inicial dos sistemas foram utilizados em conjunto (MARTÍNEZ et al., 2009; HANWELL et al., 2012; ABREU, 2019). Para visualização dos sistemas, foi utilizado o programa VMD (*Visual Molecular Dynamics*), desenvolvido por Humphrey, Dalke e Schulten (1996).

O procedimento típico para inicialização do método de dinâmica molecular é gerar uma configuração inicial do sistema posicionando átomos e moléculas em um volume de controle com dimensões e geometria conhecidos, chamado caixa de simulação. A topologia, posição dos átomos na molécula, é então obtida através das suas configurações conformacionais, com parâmetros de interação que descrevem as energias relacionadas à: vibração de ligações e ângulos, torção de diedros e interações intermoleculares.

A velocidade inicial dos átomos é dada pela distribuição de velocidades de *Maxwell-Boltzmann* (Equação 3.1).

$$p(v) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^3} 4\pi v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_b T}\right) \quad (3.1)$$

em que o átomo de massa  $m$  tem a probabilidade  $p(v)$  de ter a velocidade  $v$ . O parâmetro  $T$  é a temperatura absoluta desejada e  $k_b$  é a constante de *Boltzmann*.

## 3.2 Sistemas Estudados

Na Tabela 1 são apresentadas as condições de temperatura, pressão e composição das misturas estudadas neste trabalho. Uma mistura equimolar de n-pentano/n-decano em condição ambiente foi escolhida para validação dos métodos de não equilíbrio em sistemas moleculares. Essa mistura contém dados obtidos experimentalmente e via simulação na literatura obtidas por . Outra mistura contendo frações mais leves de hidrocarbonetos (i.e normalmente constituintes do *shale gas*) foi estudada em condições de reservatório (altas pressões em fase *bulk* e confinadas) em três diferentes temperaturas, com composições de 0,01; 0,25; 0,40; 0,50; 0,75 e 0,99 em fração molar de metano visando avaliar as propriedades da mistura também em diluição infinita.

Tabela 1 – Condições de simulação dos sistemas *bulk* contendo misturas de fluidos simples e hidrocarbonetos investigados neste trabalho.

Sistemas Estudados	Temperatura [K]	Pressão [bar]	Composição
Metano/Butano	300,15	140	Variando de 0,01 até 0,99 em fração molar de metano
	345,15		
	390,15		
Pentano/Decano	298,15	1	Equimolar

### 3.2.1 Determinação da configuração inicial

A configuração inicial do sistema é uma etapa crucial na inicialização de simulações moleculares. A configuração inicial dos sistemas estudados foram obtidas utilizando os *softwares* Packmol e Playmol (MARTÍNEZ et al., 2009; ABREU, 2019). A partir da topologia (coordenadas dos átomos de uma molécula) de uma única molécula o programa é capaz de replica-lá e a posicionar na região do espaço pré-definido (caixa de simulação). O algoritmo de empacotamento atribui os parâmetros de campo de força das interações moleculares, informados pelo usuário, a cada sítio de interação das moléculas. As interações de curta distância são respeitadas durante a construção do sistema para que não haja sobreposição (*overlap*) de átomos na caixa, evitando assim um aumento de energia instantâneo durante os passos iniciais da simulação (MARTÍNEZ et al., 2009; ABREU, 2019). A topologia de cada um dos hidrocarbonetos foi obtida através das posições dos átomos na molécula dadas pelo *software* Avogadro, desenvolvido por Hanwell et al. (2012).

Na Figura 6 são mostradas as configurações iniciais geradas pelos algoritmos para dois dos sistemas avaliados nesta dissertação, um sistema do tipo *bulk* de metano/ n-butano e o mesmo fluido confinado em poros de calcita(1014).

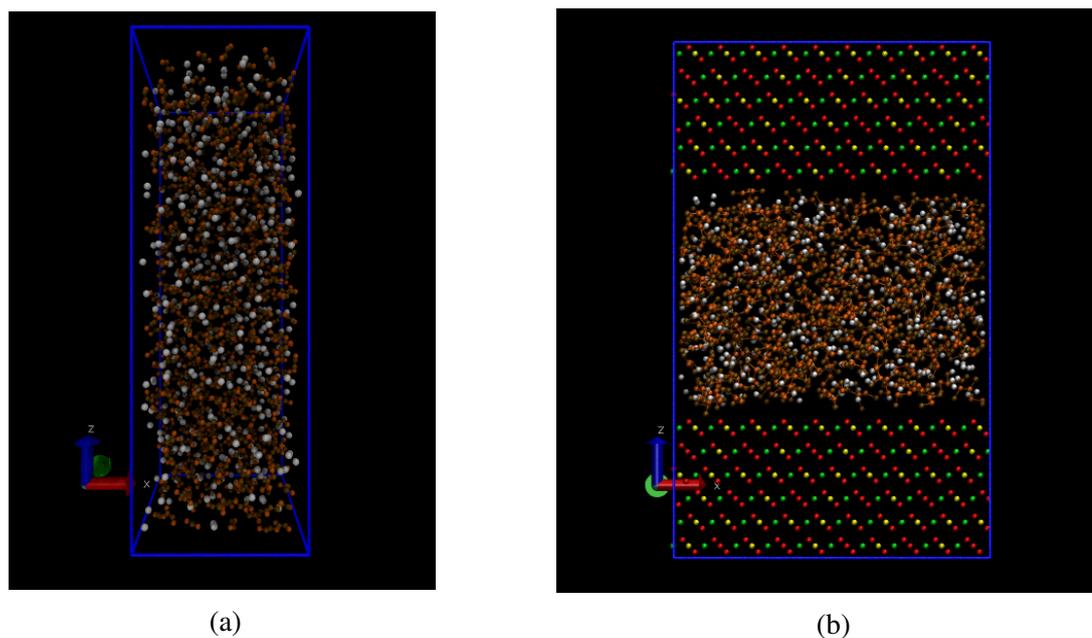


Figura 6 – Representação gráfica da caixa de simulação para (a) Misturas de metano/n-butano em sistema *bulk* e (b) mistura de metano/n-butano confinados em poros de calcita.

### 3.2.2 Campos de Força Aplicados na Modelagem de Hidrocarbonetos

Neste trabalho, dois campos de força foram utilizados para modelar as interações moleculares dos sistemas de hidrocarbonetos. O primeiro, mais complexo, desenvolvido por Jorgensen, Madura e Swenson (1984), OPLS-AA (*Optimized Potentials for Liquid Simulations - All Atoms*) considera todos os hidrogênios presentes na moléculas como sítios de interação independentes. Esse modelo, no entanto, requer um custo computacional maior não somente devido ao maior número de sítios e consequentemente de interações, mas também pela presença de cargas distribuídas nos sítios de interação. O segundo campo de forças utilizado, desenvolvido por Martin e Siepmann (1998), foi o TraPPE-UA (*Transferable Potentials for Phase Equilibria - United atoms*), um campo de força que considera os grupos CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> e CH<sub>4</sub> como apenas um sítio de interação (ou um pseudo-átomo). A modelagem *coarse-grained* do campo de forças TraPPE-UA reduz o custo computacional no cômputo das interações moleculares.

Os parâmetros dos campos de força utilizados (OPLS-AA e TraPPE-UA) para os hidrocarbonetos estão dispostos, respectivamente, na Tabela 2 e Tabela 3.

Tabela 2 – Modelagem molecular de hidrocarbonetos simulados com modelo *All-Atoms* e parametrizados pelo campo de força OPLS-AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations) de (JORGENSEN; MADURA; SWENSON, 1984)

Tipo de Átomo	Massa [g/mol]	$\sigma$ [Å]	$\epsilon$ [kcal/mol]	Carga [ $e^-$ ]
C	12,010	3,50	0,066	-0,24
H	1,0078	2,50	0,030	+0,06
Tipo de Ligação	$k_d$ [kcal/mol.Å <sup>2</sup> ]		$d_0$ [Å]	
C - H	340,0		1,090	
C - C	268,0		1,529	
Tipo de Ângulo	$k_\theta$ [kcal/mol.radiano <sup>2</sup> ]		$\theta_0$ [deg]	
C - C - C	58,35		112,70	
C - C - H	37,50		110,70	
H - C - H	33,00		107,70	
Tipo de Diedro	C <sub>1</sub> [kcal/mol]	C <sub>2</sub> [kcal/mol]	C <sub>3</sub> [kcal/mol]	C <sub>4</sub> [kcal/mol]
H - C - C - H	0,00	0,00	0,318	0,00
H - C - C - C	0,00	0,00	0,366	0,00
C - C - C - C	1,740	-0,157	0,279	0,00

Tabela 3 – Modelagem molecular de hidrocarbonetos simulados com modelo *coarse-grain* e parametrizados pelo campo de força TRAPPE-UA (Transferable Potentials for Phase Equilibria - United Atoms) de (MARTIN; SIEPMANN, 1998)

Tipo de Átomo	Massa [g/mol]	$\sigma$ [Å]	$\epsilon$ [kcal/mol]	Carga [ $e^-$ ]
CH <sub>4</sub>	16,043	3,730	0,2941	0
CH <sub>3</sub>	15,034	3,750	0,1947	0
CH <sub>2</sub>	14,026	3,950	0,0914	0
Tipo de Ligação	$k_d$ [kcal/mol.Å <sup>2</sup> ]		$d_0$ [Å]	
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub>	96500		1,540	
CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub>	96500		1,540	
Tipo de Ângulo	$k_\theta$ [kcal/mol.radiano <sup>2</sup> ]		$\theta_0$ [deg]	
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub>	62500		114,0	
Tipo de Diedro	C <sub>1</sub> [kcal/mol]	C <sub>2</sub> [kcal/mol]	C <sub>3</sub> [kcal/mol]	C <sub>4</sub> [kcal/mol]
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	1,411	-0,271	3,145	0

O campo de força TRAPPE-UA é amplamente utilizado na literatura produzindo resultados satisfatórios na modelagem de hidrocarbonetos. Recentemente foi aplicado em estudos de fenômenos interfaciais no equilíbrio líquido-vapor de hidrocarbonetos.(PAPAVASILEIOU et al., 2019; MORROW; HARRISON, 2019). O modelo considera que as vibrações das ligações entre átomos é fixa, no entanto as constantes de força podem ser utilizadas de outros modelos como Amber, CHARMM ou NERD. Para este trabalho as constantes utilizadas foram do campo de força NERD.(BROOKS et al., 1983; WEINER et al., 1984; NATH; ESCOBEDO; PABLO, 1998). Outro ponto importante está nas interações de diedros para interações a 4 átomos, a parametrização para o campo de força nessa interação é semelhante a do modelo OPLS.

O raio de corte aplicado para a interação intermolecular foi de 14 Å, como sugerido pelos desenvolvedores dos campos de forças. O uso das correções de longa distância foram utilizados para ambos os campos de força. Para campos de força onde há a presença de interações eletrostáticas, o método PPPM (*Particle-Particle-Particle-Mesh*) foi aplicado para correções de longa distância, em que, dentro do raio de corte, as interações eletrostáticas são diretamente calculadas pela Lei de Coulomb. (FRENKEL; SMIT, 2001)

### 3.3 Procedimento Computacional para Sistemas Bulk

#### 3.3.1 Determinação da densidade

Um procedimento padrão foi adotado para a determinação da densidade das misturas de hidrocarbonetos em sistemas *bulk* (sem efeito de confinamento) estudados neste trabalho. Inicialmente 1000 moléculas foram empacotadas em uma caixa de simulação cúbica com condições de contorno periódicas em todas as direções. As dimensões iniciais da caixa de simulação foram adotadas com base na densidade prevista por uma equação de estado (Peng-Robinson) para cada mistura e para os fluidos puros.

Após obtida a configuração inicial, a minimização da energia do sistema foi realizada com a finalidade de evitar a sobreposição de átomos, buscando-se a energia potencial mínima em termos de configuração espacial do sistema. As velocidades iniciais dos átomos foram dadas utilizando a distribuição de *Maxwell-Boltzmann* na temperatura inicial desejada. As equações do movimento de Newton foram integradas utilizando algoritmo de *velocity-verlet* com passo de integração de 1 fs. Os sistemas foram simulados no *ensemble* isobárico-isotérmico [NPT], utilizando o termostato de Nosé-Hoover para controle da temperatura (acoplamento de 100 fs) e o barostato de Nosé-Hoover com formulação Shinoda, Shiga e Mikami (2004) (acoplamento de 1000 fs) para controle de pressão, permitindo a flutuação do volume da caixa de simulação. As temperaturas e pressões alvo do termostato e barostato para cada um dos sistemas simulados estão dispostas na Tabela 1. Os sistemas foram equilibrados por cerca de 2 ns para que a temperatura,

pressão e o volume flutuassem em torno de um valor de equilíbrio. Em seguida uma etapa de produção foi realizada por 10 ns. A densidade e o volume do sistema foram calculados em cinco blocos de 2 ns para obtenção dos erros. Uma vez calculadas as densidades de cada sistema na temperatura e pressão desejada, as configurações iniciais para cada mistura foram obtidas novamente através do reempacotamento das moléculas utilizando, nesta etapa, a densidade obtida via dinâmica molecular. Os métodos de simulação para cada finalidade estão descritos abaixo.

### 3.3.2 Dinâmica molecular em equilíbrio via relações de Green-Kubo

Para determinação das propriedades de transporte dos fluidos, utilizando o método em equilíbrio, foram utilizadas caixas de simulação cúbicas com condições de contorno periódicas. Os sistemas foram inicialmente simulados com passo de integração de 1 fs no *ensemble* canônico [NVT], com acoplamento de um termostato de Nosé-Hoover a cada 100 fs. Um tempo de 2 ns foi utilizado para termalização e equilíbrio do sistema. As propriedades termodinâmicas (energia total, potencial e cinética) foram obtidas a cada 1000 fs para verificar se o sistema atingiu o equilíbrio. Em seguida, o termostato foi removido e o sistema passou a ser simulado no *ensemble* microcanônico [NVE] durante 2 ns para equilíbrio. A etapa de produção ocorreu durante 10 ns. As componentes do tensor tensão e fluxo térmico para cálculo da viscosidade e da condutividade, respectivamente, foram obtidas a cada 5 fs e a posição dos centros de massa de cada molécula foi obtido a cada 200 fs. Ambos os intervalos de aquisição de dados são recomendados por Maginn et al. (2019) para determinação das propriedades de transporte.

O algoritmo de múltiplas origens foi utilizado para pós-processar os dados oriundos da simulação. O algoritmo tem como objetivo diminuir as flutuações e aumentar a precisão dos dados obtidos. Os intervalos de correlação para obtenção da viscosidade e da condutividade térmica via Green-Kubo, ficaram entre 5000 fs e 10000 fs, tempo suficiente para obtenção dos dados. O intervalo entre novas origens foi a cada 10 passos de tempo, 30% dos dados iniciais foram desprezados. Para cálculo dos coeficientes de autodifusão, difusão traçador e coeficiente de difusão de *Maxwell-Stefan* intervalos de 30 ps para correlação das posições e cálculo do deslocamento quadrático médio foram utilizados. Para melhor ajuste da curva, 20% dos dados iniciais da simulação foram desprezados, uma vez que o comportamento inicial da função pode ser não linear.

O efeito de tamanho do sistema foi avaliado para a mistura equimolar de metano/n-butano a 345K e 140bar. Simulações com 100, 500, 1000 e 1500 moléculas foram realizadas para obter a influência desse efeito na determinação das propriedades de transporte utilizando o método em equilíbrio. Em seguida o termo analítico corretivo proposto por Yeh e Hummer (2004) foi aplicado.

### 3.3.3 Dinâmica molecular em não equilíbrio

O algoritmo de Nieto-Draghi e Avalos (2003) de RNEMD (Reverse-Non Equilibrium Molecular Dynamics) foi aplicado na determinação da condutividade térmica e dos coeficiente de Soret nas misturas de metano/n-butano e n-pentano/n-decano. O campo de força TraPPE-UA foi utilizados para modelagem molecular dos hidrocarbonetos em todas as simulações. Para proceder o método de BD-NEMD a caixa de simulação foi dividida em 20 camadas de espessuras idênticas ao longo do eixo  $z$ . A primeira camada do sistema (camada posicionada no extremo da caixa) foi denominada a camada fria, em seguida denominou-se que a camada posicionada no centro do sistema seria a camada quente. O sistemas foram equilibrados e termalizados por 5ns com o uso do termostato no *ensemble* NVT. A partir de então a simulação evoluiu no *ensemble* microcanônico [NVE] e o algoritmo de ND&A Nieto-Draghi e Avalos (2003) foi implementado para gerar um gradiente de temperatura.

#### 3.3.3.1 Sistema de n-pentano e n-decano

Para validar o método um sistema de n-pentano/n-decano foi estudado, esse sistema foi analisado anteriormente na literatura por Perronace et al. (2002b) experimentalmente e via simulação molecular e por Furtado et al. (2015b) via dinâmica molecular. Nesse sistema foram utilizadas 1000 moléculas em uma mistura equimolar. A frequência com que ocorre a troca de energia entre as camadas está correlacionada com o fluxo de energia gerado no sistema, a linearidade do perfil de temperatura formado e a manutenção das condições de simulação do sistema. Períodos de troca de 500, 600, 800 e 1000 fs foram avaliados na formação do perfil de temperatura, no perfil de composição, na variação da energia do sistema e na determinação das propriedades de transporte dessa mistura.

O sistema foi simulado por cerca de 100ns, com passos de integração de 1fs sem a presença de termostatos, esse tempo foi suficiente para que o estado estacionário fosse atingido, e os perfis de temperatura e composição do sistema fosse formado. Para obtenção dos perfis de temperatura e composição, a temperatura em cada camada dos sistema foi obtida como mostrado na Equação 2.31, e a composição foi obtida através da contagem do número de centros de massa de cada espécie em cada camada. Nas camadas onde houve a troca de energia foram desprezados os cálculos de temperatura para obtenção de melhores dados estatísticas. Cerca de 30% dos passos iniciais da simulação foram desprezados para que a parte transiente da formação do perfil não fosse levada em consideração.

#### 3.3.3.2 Sistema de metano e n-butano

O método em não equilíbrio foi utilizado em uma misturas de metano/n-butano com quatro diferentes composições 0,25;0,40;0,50 e 0,75 em fração molar de metano. Dois intervalos

de troca  $\omega$  foram avaliados 600fs e 1000fs na determinação do coeficiente de Soret. A densidade da mistura foi obtida via dinâmica molecular como mostrado nos tópicos anteriores. Os procedimentos para execução dos algoritmos é semelhante ao aplicado para a mistura de validação. Para todas as composições 1000 moléculas modeladas com o campo de forças Trappe-UA foram simuladas. As etapas de minimização da energia e termalização do sistema foram aplicadas e o sistema foi simulado por 100 ns com passo de tempo de 1fs.

## 3.4 Procedimento Computacional para Fluidos Confinados

### 3.4.1 Construção do modelo atômico da calcita

Em reservatórios formados por rochas sedimentares, como por exemplo calcário, estruturas cristalinas como dolomita e calcita são comuns de serem encontradas. O principal componente dessas redes cristalinas é o carbonato de cálcio  $\text{CaCO}_3$ . A superfície desse mineral é representada atômisticamente com um corte na estrutura da rocha conhecida como calcita ( $10\bar{1}4$ ). A superfície de calcita foi construída atômisticamente de acordo com os parâmetros de rede da célula unitária ( $a = 8.016\text{\AA}$ ,  $b = 4.995\text{\AA}$ ,  $c = 3.016\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ). O modelo ( $10\bar{1}4$ ) foi escolhido por ser o cristal mais estável termodinamicamente. (STÖCKELMANN; HENTSCHE, 1999)

A replicação espacial nas direções  $x$  e  $y$  da célula descrita acima permitiu a construção das paredes do sistema formadas por uma única supercélula e a obtenção da superfície de calcita. A caixa de simulação é composta de duas superfícies paralelas da parede de calcita como as representadas na Figura 7.

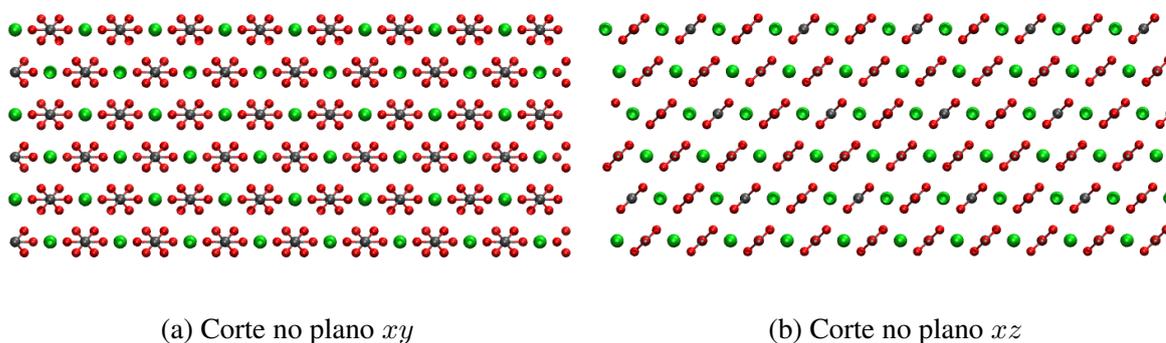


Figura 7 – Representação molecular da superfície de calcita ( $10\bar{1}4$ ), composta por átomos de Cálcio (Verde), Oxigênio (Vermelho) e Carbono (Cinza)

A rocha modelada atômisticamente como calcita ( $10\bar{1}4$ ) com dimensões foi posicionada nas extremidades do eixo de confinamento (eixo  $z$ ). Condições de contorno periódicas foram utilizadas nas direções perpendiculares a direção de confinamento, e condições de contorno

fixas foram impostas ao eixo  $z$ , uma vez que a espessura da parede é maior que o raio de corte (*i.e.* espessura formada com seis camadas da célula unitária) aplicado para as interações intermoleculares.

Os parâmetro de campo de força da superfície foram utilizados de Xiao, Edwards e Gräter (2011), e estão dispostos na Tabela 4. As interações intramoleculares referentes aos sítios de  $\text{CO}_3$  não foram utilizadas uma vez que o sólido manteve-se fixado durante toda a simulação e nenhuma propriedade referente a ele foi observada neste trabalho.

Tabela 4 – Modelagem molecular e parâmetros de interação do potencial de Lennard-Jones para a rocha de Calcita(10 $\bar{1}$ 4) [ $\text{CaCO}_3$ ].

Molécula	Tipo de Átomo	Massa [g/mol]	$\epsilon$ [kcal/mol]	$\sigma$ [Å]	Carga [ $e$ ]
Calcita <sup>[1]</sup>	Cálcio	40.078	0.4781	2.370	+1.668
	Carbono	12.011	0.0882	3.823	+0.999
	Oxigênio	15.999	0.1391	3.091	-0.889

<sup>1</sup> (XIAO; EDWARDS; GRÄTER, 2011)

A equilibração e termalização dos sistemas confinados ocorreu de maneira semelhante ao procedimento para fluidos em sistemas *bulk*, utilizando o termostato de Nosé-Hoover no *ensemble* canônico. Vale ressaltar que a matriz porosa modelada atomisticamente possui um elevado número de átomos (entre 6000-12000), e levar em consideração todas essas interações requer um desempenho computacional muito elevado. Para mitigar essa problemática e otimizar as simulações de fluidos confinados, as interações moleculares rocha-rocha (*i.e.* Ca-Ca; Ca-O; C-O) não foram inseridas o cálculo da energia potencial.

Para fluidos confinado apenas uma mistura equimolar de metano/n-butano foi simulada. O carregamento de moléculas no interior do poro foi de 200, 300 e 400 moléculas, essa variação foi utilizada para avaliar o efeito da alteração na densidade fluido no poro. Para cada carregamento, o fluido foi simulado em quatro temperaturas de 300; 350; 400; e 450K em poros que tem dimensões de 20, 30 e 40 Å.

A avaliação da gradação composicional foi realizada a partir da discretização espacial da caixa de simulação. As densidades locais foram obtidas através da contagem de centros de massa no volume discretizado e as temperaturas em cada camada foram obtidas de modo semelhante a Equação 2.31. Para determinar o perfil de densidade no eixo de confinamento, o poro foi discretizado em 40 camadas de igual espessura (unidimensional).

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 Validação dos Campos de Força

Os campos de força foram validados por meio da obtenção das densidades dos compostos puros e das misturas estudadas neste trabalho. As densidades foram determinadas utilizando o *ensemble* isotérmico-isobárico [NPT], como mostrado na seção anterior. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5 para a mistura de n-pentano/n-decano e foram comparado com dados fornecidos pelo *database* do NIST pelos autores Anselme, Gude e Teja (1990) e dados simulados por Furtado et al. (2015b) e na Tabela 6 os resultados de densidade obtidos para as misturas de metano/n-butano.

Tabela 5 – Dados de massa específica determinados para n-pentano e decano puros e para uma mistura equimolar em fase *bulk* a 1 atm e 298 K.

Mistura	Pressão [atm]	Temperatura [K]	$\rho$ Simulado [g cm <sup>-3</sup> ]	Literat. [g cm <sup>-3</sup> ]	DR
C <sub>5</sub>	1	298	0.6238	0.62098 <sup>1</sup>	0.289 %
C <sub>10</sub>			0.7355	0.72664 <sup>1</sup>	0.204 %
C <sub>5</sub> +C <sub>10</sub>			0.6962	0.694 <sup>2</sup>	0.317 %

<sup>1</sup> Anselme, Gude e Teja (1990)

<sup>2</sup> Furtado et al. (2015b)

Tabela 6 – Comparação entre os valores de densidade obtidos para os campos de força Trappe-UA e OPLS-AA para os sistemas abordados com pressão de 30MPa e temperatura de 300K.

$x_{CH_4}$	Trappe-UA		OPLS-AA		EOS
	$\rho$ Sim [g cm <sup>-3</sup> ]	$\rho$ Sim [g cm <sup>-3</sup> ]	$\rho$ Sim [g cm <sup>-3</sup> ]	Literatura	Desvio Relativo
0.00	0.5921	0.5622	0.6110		2.99%
0.25	0.5192	0.5224	-		0.32%
0.50	0.4411	0.4640	-		2.28%
0.75	0.3332	0.3705	-		3.74%
1.00	0.2133	0.2190	0.21281		0.57%

As densidades obtidas por simulação utilizando os dois campos de força (Trappe-UA e OPLS-AA) para a mistura de metano/n-decano estão apresentados na Tabela 6. O desvio entre a densidade  $\rho$  simulada para ambos os campos de força apresentou valores menores que 3,74%.

Em comparação com os dados disponíveis no NIST, o modelo Trappe-UA previu densidades mais próximas às reportadas na literatura para metano e n-butano puros.

Em função dos resultados obtidos para densidade e dos resultados apresentados por Aimoli, Maginn e Abreu (2014b) na determinação de propriedades de transporte do metano em condições similares às simuladas neste trabalho, o campo de forças TraPPE-UA com ligações flexíveis mostrou desvios relativamente baixos em comparação com outros campos de força apresentados na literatura. Por esse motivo o campo de força TraPPE-UA foi empregado nas simulações. Para os sistemas contendo n-pentano/n-decano os resultados de massa específica estão dispostos na Tabela 5 e apresentam desvios menores que 1% quando comparados aos dados do NIST. Para sistemas puros os desvios foram de 0,289% para o pentano, 0,204% para o decano e 0,317% para a mistura. Os baixos desvios observados mostram que a parametrização do campo de força é capaz de descrever a densidade dos sistemas estudados.

O sistema de metano/n-butano foi estudado na pressão de 138,16 bar em 7 composições (0,01; 0,10; 0,25; 0,40; 0,50; 0,75, 0,99) e 3 temperaturas (300, 345 e 390 K). As densidades das sete composições estudadas são mostradas na Figura 8 e comparadas com valores de densidade obtidos utilizando-se a equação de estado de Peng-Robinson. O desvio relativo entre os resultados simulados e os preditos pela equação de estado ficaram variaram entre 0.38% e 6.61%. Os maiores desvios foram observados para composições menores que 0,5 em fração molar de metano. Para composições com n-butano em diluição infinita ( $x_{C_4} = 0.99$ ), a densidade do sistema tendeu à densidade do metano puro. As simulações foram realizadas em triplicata e apresentaram erros de 0,715%.

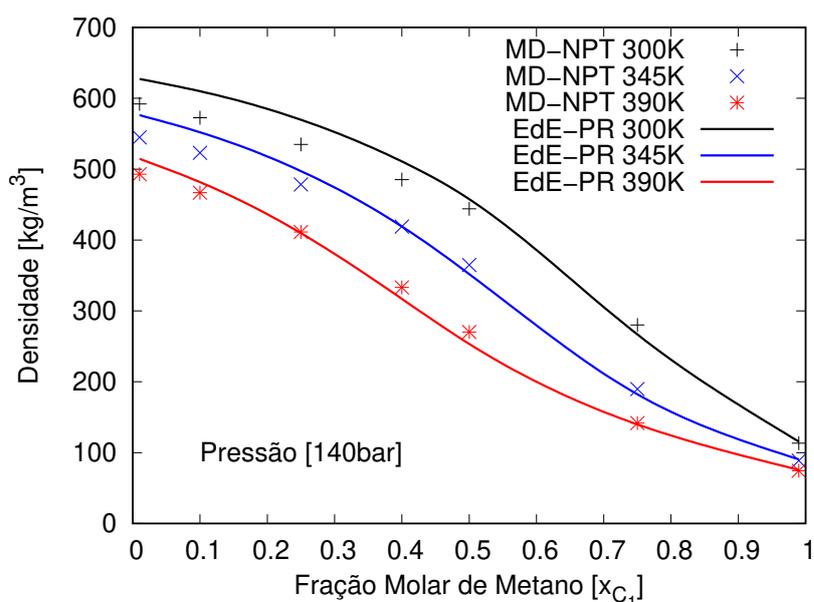


Figura 8 – Densidades simuladas para misturas de  $C_1$  e  $n-C_4$  nas diferentes composições (0,01; 0,10; 0,25; 0,40; 0,50; 0,75, 0,99) e temperaturas (300, 345 e 390 K) em pressões de 138,16 bar.

Dados para densidade do metano puro a 140 bar e 300 K estão disponíveis em Setzmann e Wagner (1991) e foram obtidos por uma equação de estado, onde para o valor da massa específica para o metano puro  $\rho_{C_1} = 0.10894g/cm^3$ . Para o n-butano puro os valores de densidade obtidos por simulação foram corroborados pelos resultados de Younglove e Ely (1987), em que  $\rho_{C_4} = 0.59132g/cm^3$ .

## 4.2 Propriedades de Transporte utilizando dinâmica molecular em equilíbrio

As propriedades de transporte em equilíbrio para misturas com sete composições (0,01; 0,10; 0,25; 0,40; 0,50; 0,75, 0,99) de metano ( $C_1$ ) e n-butano (n- $C_4$ ), em um sistema *bulk*, foram determinadas utilizando simulação molecular para as temperaturas de 300, 345 e 390 K, na pressão de 140 bar. Para determinação das viscosidades e da condutividade térmica o formalismo de Green-Kubo foi utilizado como mostrado na Equação 2.16 e Equação 2.19, correlacionando as componentes do tensor tensão e o fluxo térmico relativo às flutuações do sistema em equilíbrio. A relação de Einstein Equação 2.21 foi aplicada para determinação dos coeficientes de auto-difusão e traçador, enquanto o coeficiente de difusão de *Maxwell-Stefan* foi obtido através da determinação dos coeficientes de Onsager Equação 2.23. O efeito de tamanho finito dos sistemas foi estudado.

### 4.2.1 Efeito do tamanho finito dos sistemas simulados

O efeito de tamanho finito pode afetar significativamente a determinação do coeficiente de autodifusão ou difusão traçador via dinâmica molecular, e deve ser levado em consideração. Uma das abordagens para verificação do efeito de tamanho finito é simular o mesmo sistema com diferentes números de moléculas. Em seguida, determina-se as propriedades de interesse extrapola-se o resultado para quando o número de moléculas tende ao infinito ( $N \rightarrow \infty$ ) o que significa extrapolar para o caso em que  $1/N \rightarrow 0$ . Para avaliação do efeito de tamanho finito nas propriedades de transporte avaliadas nesta dissertação, foram simulados sistemas equimolares de metano/n-butano com 100, 500, 1000 e 1500 moléculas.

Na Figura 9 é mostrada a dependência da viscosidade ( $\eta$ ) e condutividade térmica ( $\lambda$ ) em relação ao tamanho do sistema. A média entre os pontos, representada pela linha pontilhada, mostra que não houve uma alteração significativa, em que a barra de erro intercepta o valor médio.

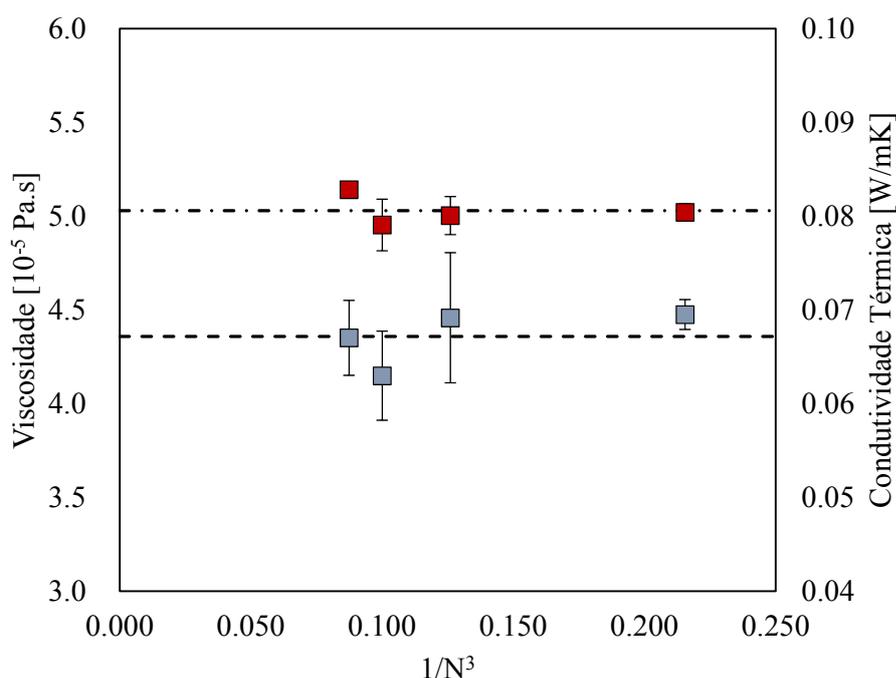


Figura 9 – Efeito de tamanho finito na viscosidade (azul) e na condutividade térmica (vermelho) da mistura equimolar de metano/n-butano na temperatura de 345K e pressão de 140 bar para sistemas com 100, 500, 1000 e 1500 moléculas.

O mesmo não ocorre para as propriedades difusivas, onde um efeito acentuado do tamanho do sistema foi observado. Os resultados para a dependência do coeficiente de difusão traçador com o tamanho do sistema são mostrados na Figura 10 para metano e n-butano.

Na Figura 10 é mostrado que, para sistemas com poucas moléculas (100), há um aumento no erro para os coeficientes de difusão traçador. Isso se dá pela insuficiência do número de moléculas utilizada para determinação do coeficiente de difusão traçador. O erro diminui com o aumento de moléculas na caixa de simulação. Outro ponto a ser observado é que, com o aumento do número de moléculas, há uma melhora na estatística do sistema, uma vez que mais centros de massa são utilizados para o cômputo do deslocamento quadrático médio.

Os resultados mostram que o coeficiente de difusão traçador determinado para o sistema metano/n-butano diminui linearmente com o aumento de  $1/N^{1/3}$ . Quando  $1/N^{1/3} \rightarrow 0$ , o coeficiente de difusão traçador tende àquele no limite termodinâmico, onde o número de moléculas tende a infinito. O coeficiente de difusão traçador no limite termodinâmico foi obtido através do ajuste linear dos pontos simulados, extrapolando-se até valores de  $1/N^{1/3} \rightarrow 0$ .

O termo corretivo, proposto por Yeh e Hummer (2004), mostrou boa capacidade em corrigir os valores de coeficiente de difusão traçador independentemente do tamanho do sistema. Os desvios entre valor do coeficiente de difusão determinado por extrapolação e utilizando a correção de Yeh e Hummer (2004) foi, em média, de 3,84% para o metano e de 4,80% para o

n-butano, sendo o maior desvio apresentado para sistema com poucas moléculas.

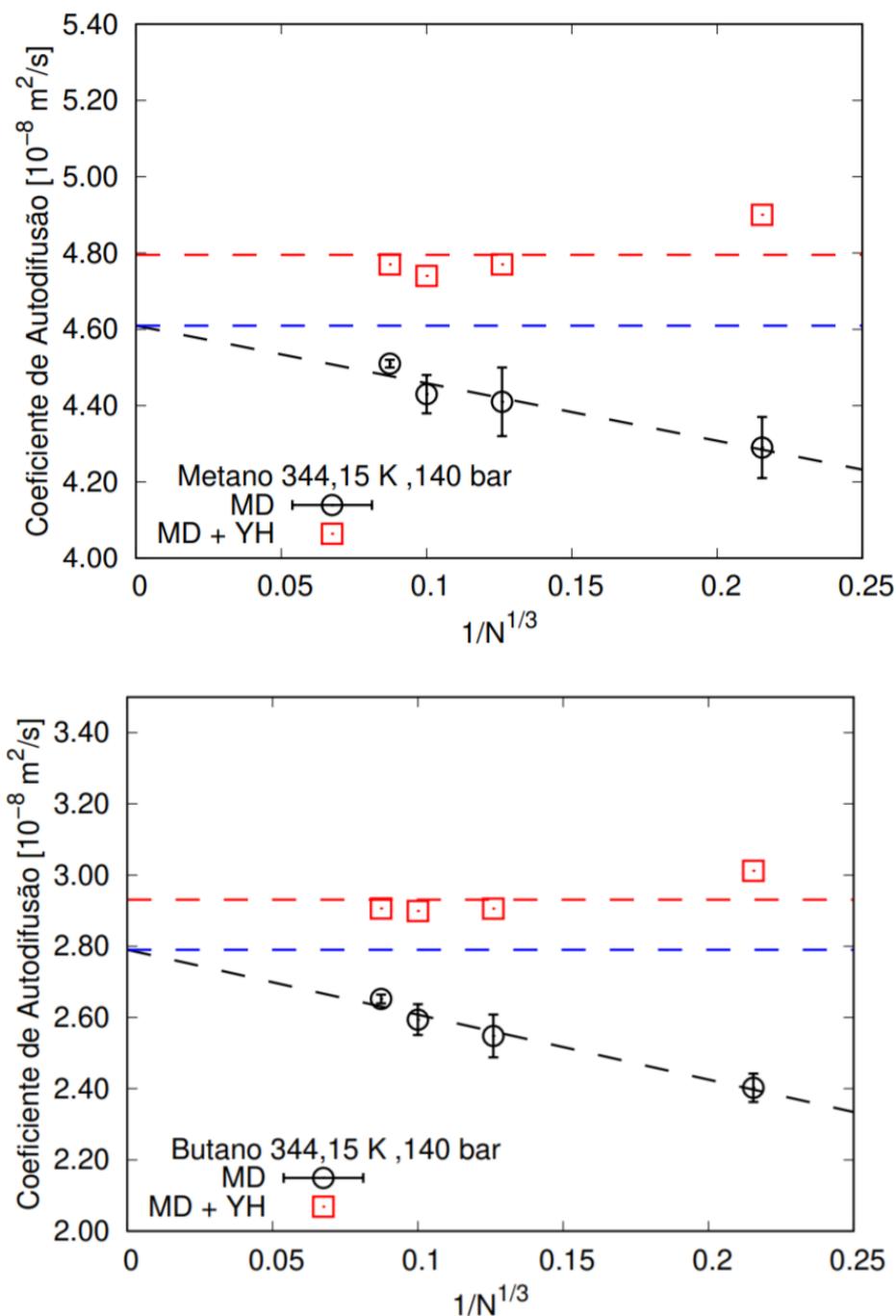


Figura 10 – Coeficiente de difusão traçador com o tamanho do sistema. Os resultados das simulações sem correção estão representados pelos círculos pretos, com erros estimados por 5 simulações independentes. A linha preta é o ajuste linear. A linha azul representa o valor do coeficiente de difusão traçador extrapolado para sistemas no limite termodinâmico. Os valores corrigidos pelo termo analítico de Yeh e Hummer (2004) estão representados pelos quadrados vermelhos e a linha vermelha é a média desses valores.

Dessa forma, sistemas contendo 1000 moléculas foram utilizados para determinação dos coeficientes de transporte (viscosidade, condutividade térmica e coeficientes de difusão) dos sistemas estudados. A correção de Yeh e Hummer (2004) foi utilizada para determinação dos coeficientes de difusão traçador da mistura metano/n-butano nas 7 composições estudadas.

## 4.2.2 Viscosidade e Condutividade Térmica

A viscosidade ( $\eta$ ) e a condutividade térmica ( $\lambda$ ) foram determinadas via dinâmica molecular em equilíbrio, utilizando o formalismo de Green-Kubo. As funções de autocorrelação (ACF - *Autocorrelation function*) utilizadas para determinação de ( $\eta$ ) e ( $\lambda$ ) para o metano e n-butano puros a 140 bar e 345 K são mostradas na Figura 11 em função do tempo de correlação utilizado (5 ps).

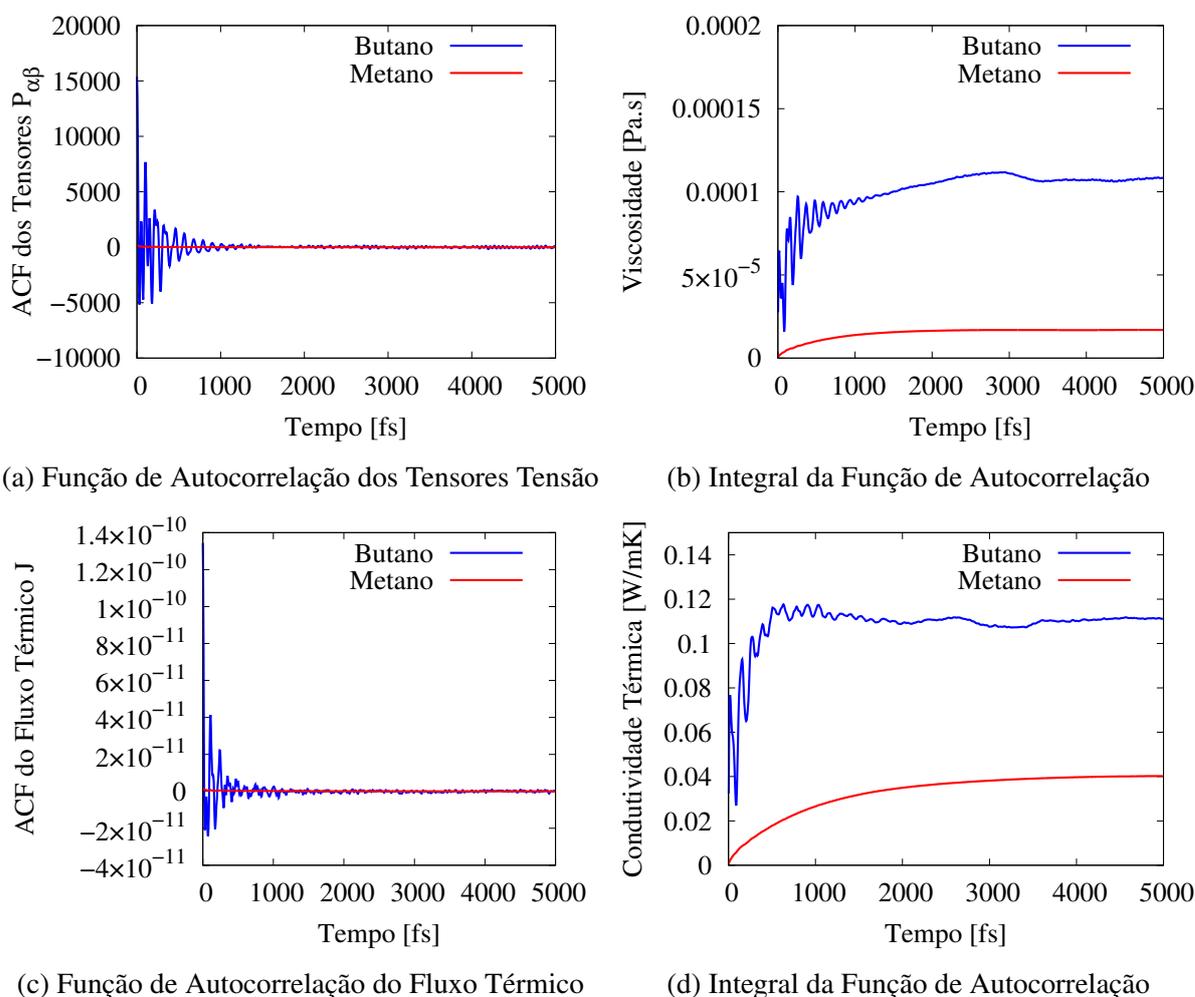


Figura 11 – Funções de autocorrelação (ACF - *Autocorrelation function*) para determinação da viscosidade ( $\eta$ ) e condutividade térmica ( $\lambda$ ) de metano e n-butano puros a 140 bar e 345 K. Dados mostrados em função do tempo de correlação utilizado (5 ps).

O intervalo de correlação dos dados foi de intervalos de 5000 fs, tempo suficiente para que haja decorrelação entre os dados, o que pode ser observado pelas funções de autocorrelação, que atingem a estabilidade com cerca de 2000 fs. Foi possível avaliar a influência da modelagem molecular na determinação das propriedades de transporte. O n-butano puro foi modelado com interações intramoleculares, utilizando quatro sítios de interação. Para este caso, as flutuações da função de autocorrelação e da própria propriedade são maiores que para o metano (fase supercrítica) modelado por um único sítio de interação.

A dependência da viscosidade ( $\eta$ ) com a composição está apresentada na Figura 12 e na Tabela 7. Os resultados apresentaram boa correlação com os dados disponíveis no NIST para ambos os alcanos puros, com desvio relativos de 3,85% para o metano puro e de 26,22% para o n-butano puro. (YOUNGLOVE; ELY, 1987; VOGEL; KÜCHENMEISTER; BICH, 1999)

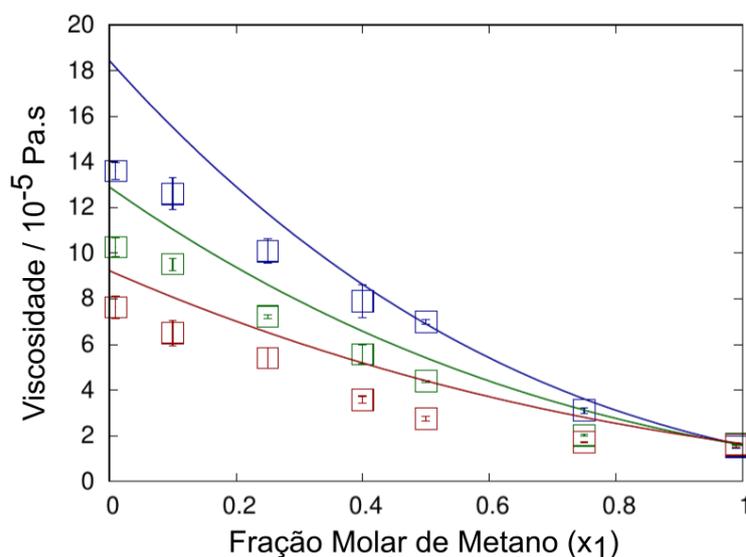


Figura 12 – Viscosidade calculada via correlações de Green-Kubo com dependência da fração molar de metano na mistura metano/n-butano nas temperaturas de 300K ( $\square$ ), 345K ( $\square$ ), 390K ( $\square$ ) e pressões de 140bar. As linhas contínuas correspondem a correlações empíricas de Kendall e Monroe (1917).

Tabela 7 – Valores de viscosidade para metano e n-butano puros comparados com resultados da literatura. Os dados da literatura foram obtidos no *database* do NIST (SETZMANN; WAGNER, 1991; YOUNGLOVE; ELY, 1987)

	Simulada $\eta$ [Pa.s]	Literat. $\eta$ [Pa.s]	Desvio Relativo
Temperatura [K]	Metano		
300	1,52E-05	1,58E-05	3,85 %
345	1,60E-05	1,59E-05	1,00 %
390	1,63E-05	1,65E-05	1,02 %
Temperatura [K]	Butano		
300	1,36E-04	1,84E-04	26,22 %
345	1,03E-04	1,29E-04	20,45 %
390	7,62E-05	9,23E-05	17,38 %

Para as misturas, pela escassez de dados experimentais, a correlação empírica proposta por Kendall e Monroe (1917) (Equação 4.1), para viscosidade de misturas binárias, foi utilizada para comparação com os dados obtidos por simulação.

$$\eta_{\text{mix}}^{1/3} = \sum_{i=1}^n x_i \eta_i^{1/3} \quad (4.1)$$

onde  $x_i$  é a fração molar da espécie  $i$  pura, e  $\eta_i$  a viscosidade correspondente. A correlação foi eficiente em descrever a dependência composicional da viscosidade, quando comparada aos dados simulados. Exceto para o butano puro, o mesmo sistema onde as flutuações nas funções de autocorrelação foram maiores. Dados produzidos experimentalmente por (CARMICHAEL; BERRY; SAGE, 1967) para uma mistura contendo  $x_{C_4} = 0.394$  a 377.59 K e 140 bar foi inserido na figura para ilustrar a eficiência da dinâmica molecular em prever a viscosidade de misturas. O aumento da temperatura tem maior influência na alteração da viscosidade em misturas onde a composição de n-butano é maior (sistemas líquidos), enquanto que para misturas no estado supercrítico, a partir de 0.75 em fração molar de metano, o aumento de temperatura não alteram significativamente a viscosidade da mistura.

Na Figura 12 é possível verificar a relação inversa da viscosidade com o aumento da composição de metano na mistura, uma vez que aumenta o grau de liberdade da mistura função do tamanho das moléculas do sistema. Uma dependência da viscosidade com a temperatura também pode ser observada. A viscosidade é função das forças de atração entre as moléculas, uma vez que a temperatura do sistema aumenta a energia cinética aumenta as forças intermoleculares passam a ter menor efetividade frente a mobilidade do fluido, tornando o fluido menos viscoso.

O mesmo comparativo foi realizado para a condutividade térmica como mostrado na

Figura 13 e na Tabela 8. O maior desvio entre os dados simulados comparados aos da literatura foram de 43,57% para o metano e de para a temperatura de 390 K para o sistema de metano puro. Para o n-butano os desvios permaneceram entre 13% e 17%. A correlação de Filippov disponível em Poling, Prausnitz e O’Connell (2001) mostrada na Equação 4.2

$$\lambda_{mix} = w_1\lambda_1 + w_2\lambda_2 - 0.72w_1w_2(\lambda_1 - \lambda_2) \tag{4.2}$$

Tabela 8 – Valores de condutividade térmica para metano e n-butano puros comparados com resultados da literatura. (SETZMANN; WAGNER, 1991; YOUNGLOVE; ELY, 1987)

	$\lambda$ Simulada [W/mK]	$\lambda$ NIST [W/mK]	Desvio Relativo
Metano			
Temperatura [K]			
300	0,0345	0,0513	32,77%
345	0,0366	0,0530	30,91%
390	0,0326	0,0577	43,57%
Butano			
Temperatura [K]			
300	0,1326	0,1136	16,70%
345	0,1115	0,0986	13,05%
390	0,1006	0,0870	15,62%

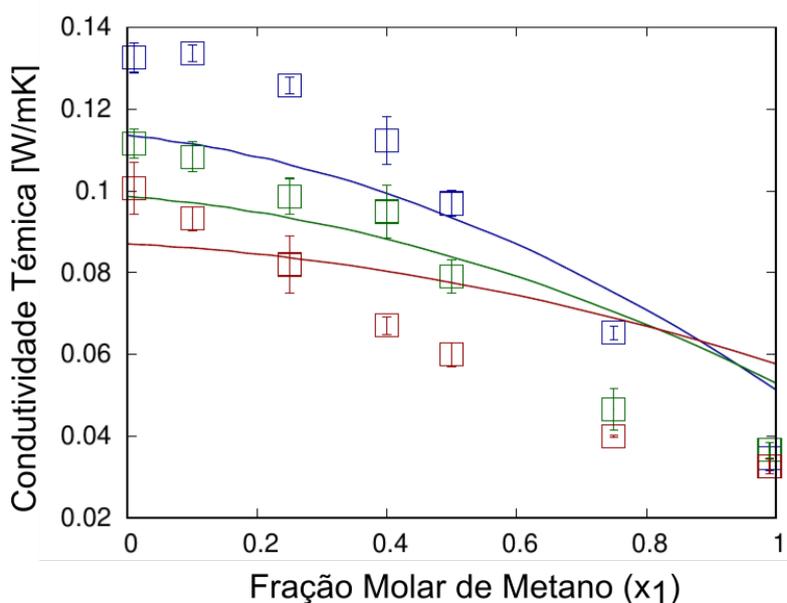


Figura 13 – Condutividade térmica ( $\lambda$ ) em função da fração molar de metano na mistura de metano e n-butano nas temperaturas de 300K (□), 345K (□), 390K (□) e pressão de 140bar. As linhas contínuas são os valores calculados utilizando a correlação de Filippov (POLING; PRAUSNITZ; O’CONNELL, 2001).

### 4.2.3 Coeficientes de autodifusão e difusão de *Maxwell-Stefan*

Os coeficientes de autodifusão e difusividade de *Maxwell-Stefan* foram obtidos através da dinâmica molecular em equilíbrio a partir das posições dos centros de massa das trajetórias desenvolvidas pelas moléculas.

Através do deslocamento quadrático médio dos centros de massa das moléculas, é possível obter os coeficientes de autodifusão (componentes puros) e difusão traçador (componentes presentes em misturas) utilizando a relação de Einstein Equação 2.21. Na Figura 14 foi plotado o deslocamento quadrático médio (MSD - *Mean Squared Displacement*) das moléculas de metano na mistura em relação ao tempo de simulação para a temperatura de 300 K e pressão de 140 bar. O comportamento linear da função está diretamente associado ao coeficiente de autodifusão, obtido através do coeficiente angular das curvas. É possível observar que o coeficiente angular das curvas aumenta com a fração molar de metano, o que indica um aumento do coeficiente de difusão traçador do metano com a fração molar de metano. Isso se dá pelo aumento da mobilidade da molécula de metano causado pela diminuição da viscosidade da mistura.

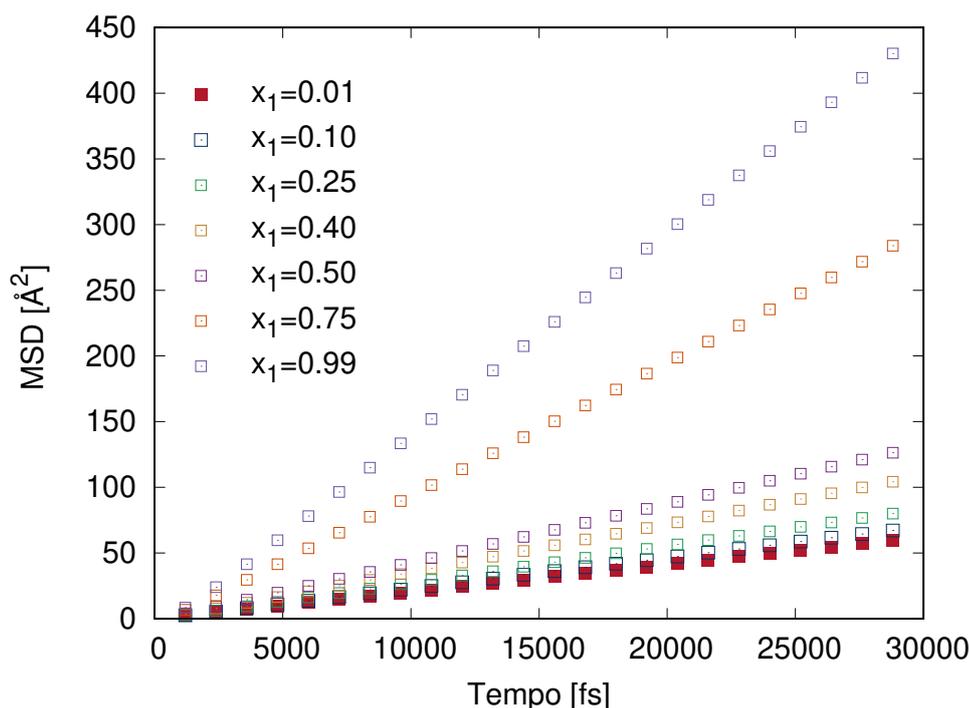


Figura 14 – Deslocamento Quadrático Médio (MSD) da mistura metano/n-butano, em diversas frações molares de metano ( $x_1$ ), a 300 K e 140 bar.

Os coeficiente de Onsager  $\Lambda_{ij}$  foram obtidos através da correlação cruzada entre as posições dos centros de massa das espécies utilizando a Equação 2.23. As flutuações das funções para cálculo de  $\Lambda_{ij}$  foram atenuadas através do uso de um algoritmo de múltiplas origens, o que melhora a qualidade estatística dos coeficientes obtidos.

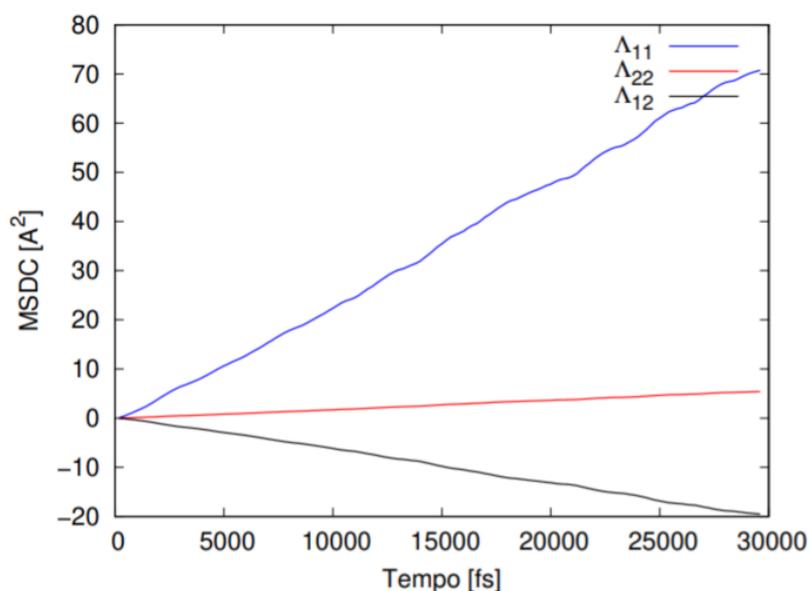


Figura 15 – Deslocamento quadrático médio dos centros de massas das moléculas na mistura de metano e n-butano. A inclinação das curvas formadas representam o coeficiente de *Onsager*.

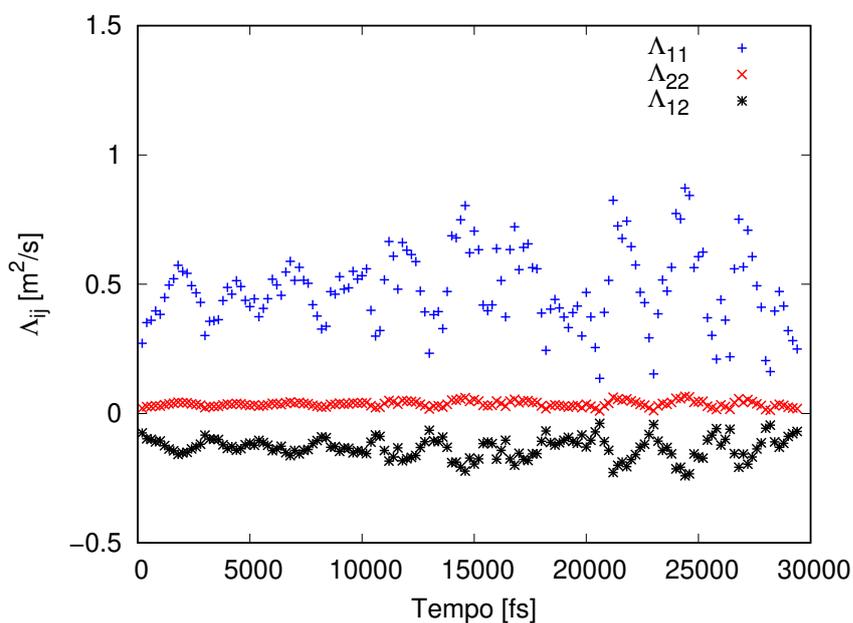


Figura 16 – Variação temporal do coeficiente de *Onsager* para uma mistura binária de metano e n-butano.

De posse dos coeficientes de difusão traçador e dos coeficiente de Onsager é possível obter o coeficiente de difusão de *Maxwell-Stefan*, tanto pela relação com os coeficientes de Onsager segundo a Equação 2.24, como pela relação de Darken (Equação 2.28). Na Figura 17, Figura 18 e Figura 19 são mostrados os coeficientes de difusão traçador do metano ( $D_1^*$ ) e n-butano( $D_2^*$ ), obtidas utilizando a relação de Einstein; e os coeficiente de difusão de *Maxwell-*

*Stefan*, obtidos tanto pelos coeficientes de *Onsager* quanto pela relação de Darken. As duas abordagens para determinação do coeficiente de Maxwell-Stefan estão em concordância para as misturas estudadas.

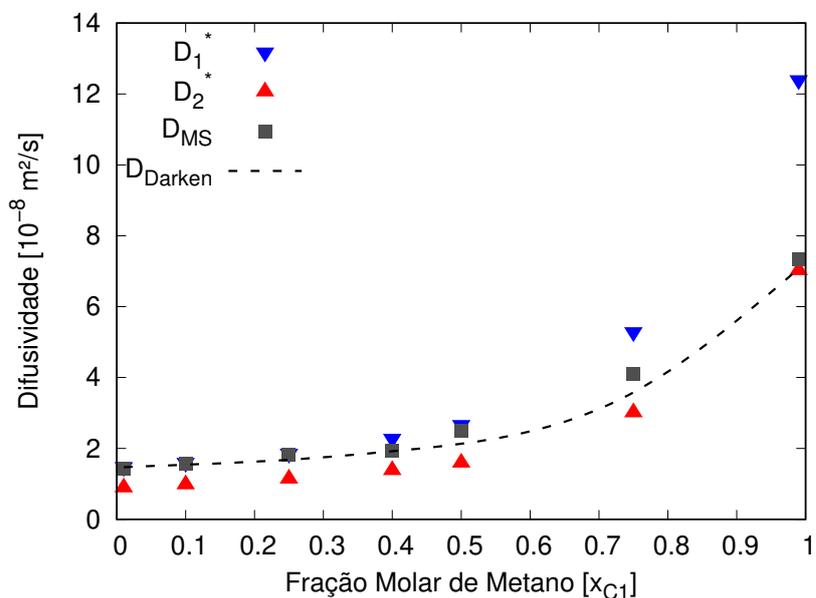


Figura 17 – Resultados de simulação de dinâmica molecular para uma mistura de metano(1) e n-butano(2) na pressão de  $P = 140\text{bar}$  e temperatura de  $T = 300\text{K}$  para o coeficiente de difusão traçador ( $D_i^*$ ), coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan ( $D_{MS}$ ) e calculados com a relação de Darken ( $D_{Darken}$ ) como função da fração molar ( $x_{CH_4}$ ).

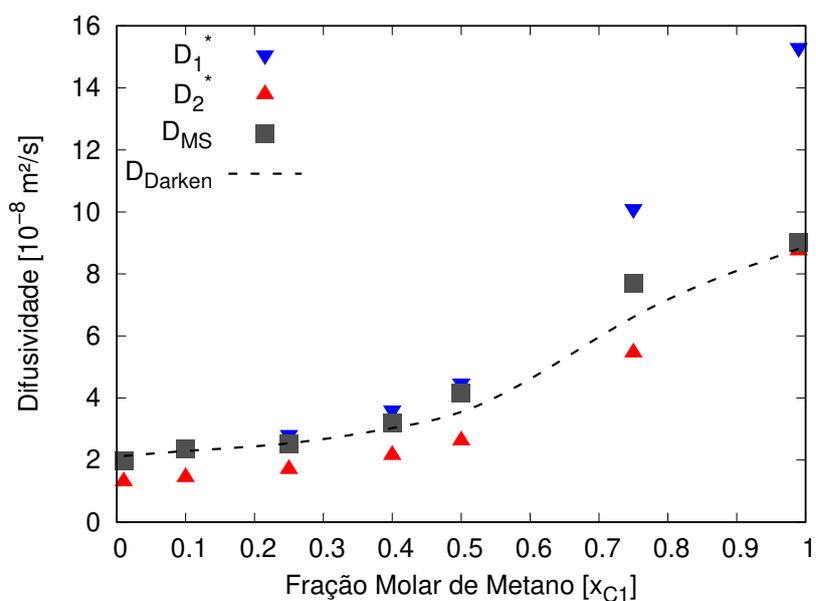


Figura 18 – Resultados de simulação de dinâmica molecular para uma mistura de metano(1) e n-butano(2) na pressão de  $P = 140\text{bar}$  e temperatura de  $T = 345\text{K}$  para o coeficiente de difusão traçador ( $D_i^*$ ), coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan ( $D_{MS}$ ) e calculados com a relação de Darken ( $D_{Darken}$ ) como função da fração molar ( $x_{CH_4}$ ).

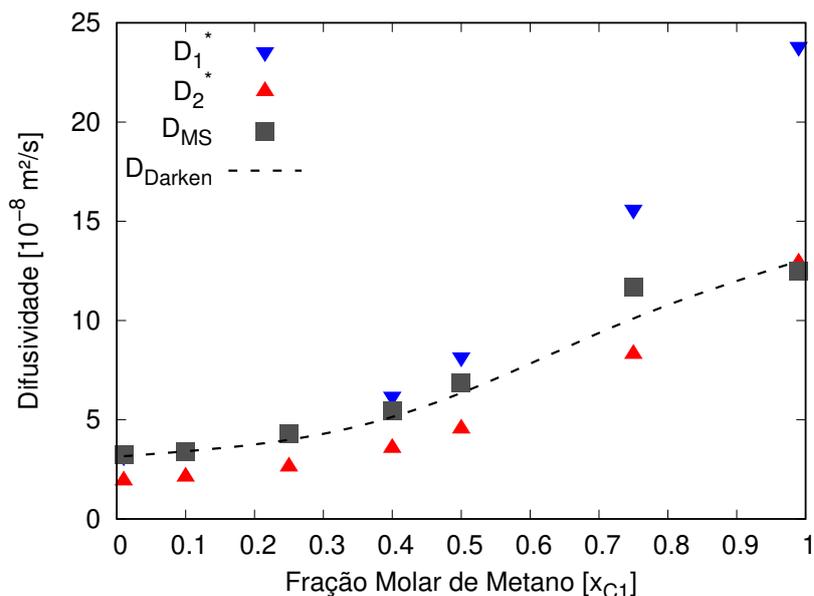


Figura 19 – Resultados de simulação de dinâmica molecular para uma mistura de metano(1) e n-butano(2) na pressão de  $P = 140\text{bar}$  e temperatura de  $T = 390\text{K}$  para o coeficiente de difusão traçador ( $D_i^*$ ), coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan ( $D_{MS}$ ) e calculados com a relação de Darken ( $D_{Darken}$ ) como função da fração molar ( $x_{CH_4}$ ).

A difusividade como uma propriedade de transporte está associada à velocidade das partículas no meio. O aumento da temperatura promove um acréscimo na energia cinética das moléculas e, conseqüentemente, pode ser observado uma maior mobilidade das moléculas no meio, que é traduzida pelo aumento dos coeficientes de difusão. De acordo com os resultados obtidos para viscosidade e coeficientes de difusão, foi observado uma relação inversa entre a viscosidade e coeficientes de difusão das espécies na mistura. Sistemas ricos em n-butano tendem a ter menor mobilidade pelo aumento da viscosidade da mistura e pelo aumento do número de moléculas com cadeias longas. Comportamentos semelhantes, obtidos experimentalmente para verificação da influência da composição e do tamanho da molécula foram apresentados por Leahy-Dios e Firoozabadi (2007) e Furtado e Firoozabadi (2019) para misturas de n-alcenos. Essa relação entre viscosidade e coeficiente de difusão também pode ser observada na equação de Stokes-Einstein (Equação 4.3).

$$D_{ij}^o = \frac{k_b T}{6\pi\eta_j r_i} \quad (4.3)$$

em que  $D_{ij}^o$  é o coeficiente de difusão da espécie  $i$  infinitamente diluída na espécie  $j$ ,  $\eta_j$  é a viscosidade dinâmica do solvente  $j$ ,  $r_i$  é o raio da molécula esférica da espécie  $i$ ,  $k_b$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. Na Equação 4.3, um aumento da viscosidade provoca a diminuição do coeficiente de difusão. Apesar de inicialmente proposta para sistemas diluídos, a equação de Stokes-Einstein é também utilizada para sistemas não-diluídos, em que a viscosidade do solvente é substituída pela viscosidade da mistura.

É válido ressaltar que em misturas com diluição infinita do soluto, onde ( $x_i \rightarrow 0$  e  $x_j \rightarrow 1$ ) o coeficiente de difusão traçador  $D_i^*$  tende ao coeficiente de difusão de *Maxwell-Stefan* ( $D_{ij}$ ). Este comportamento foi observado neste trabalho, podendo ser observado na Figura 17, Figura 18 e Figura 19. (LIU et al., 2011; LIU et al., 2013)

Krishna e Baten (2005) obtiveram propriedades difusivas utilizando dinâmica molecular, para misturas de n-alcenos, reproduzindo dados experimentais. Neste trabalho não foram encontrados dados simulados ou experimentais para o estado termodinâmico simulado. No entanto, os resultados apresentam comportamento semelhante aos encontrados por Krishna e Baten (2005) para uma mistura na mesma temperatura (345K) e uma pressão de 30MPa.

A relação entre os coeficientes de difusão de *Maxwell-Stefan* e Fick é dada por um fator termodinâmico, que pode ser obtido via dinâmica molecular utilizando as funções de distribuição radial de pares. Para tal, é necessário empregar as integrais de Kirkwood-Buff, como apresentado na Seção 2.7. A função de distribuição radial (RDF - *Radial Distribution Function*) foi obtida nas simulações para avaliar a estrutura da mistura de hidrocarbonetos.

A função distribuição radial prevê a contagem média de moléculas circundantes a um átomo de referência, e permite obter não apenas o fator termodinâmico ( $\Gamma$ ), como fatores de estrutura e outras propriedades termodinâmicas. Na Figura 20 são mostradas as funções de distribuição radial entre os centros de massa do metano ( $\text{CH}_4\text{-CH}_4$ ). A função  $g(r)$  é igual a zero até valores próximos ao parâmetro de interação de distância ( $\sigma_{\text{CH}_4}$ ), região em que há uma forte força repulsiva. Para  $g(r) = 1$ , a função distribuição radial indica que há um comportamento aleatório da distribuição das moléculas. Nota-se na Figura 20 que, para baixos valores de composição de  $C_1$ , as moléculas de metano tendem a ficar mais próximas, esse comportamento pode ser observado principalmente pelo sistema se encontrar em fase líquida. A função de distribuição radial está apresentada para os demais sítios de interação na Figura 21 para a composição de metano de 0,5 e temperatura de 300K

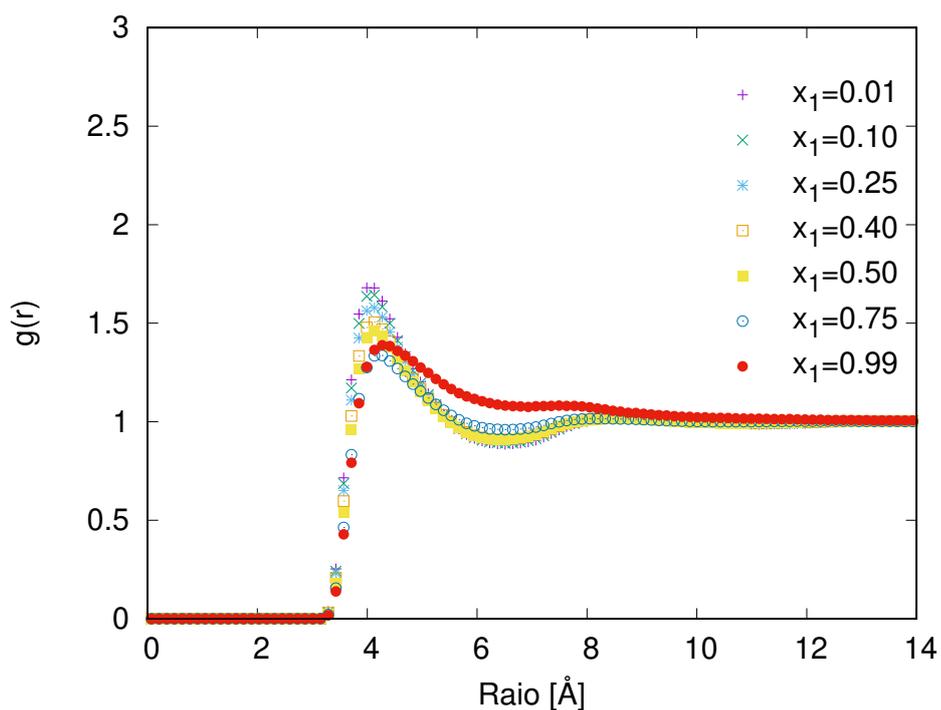


Figura 20 – Dependência da função distribuição radial com a variação da composição da mistura á 345K e 140bar. Sistema composto por 1000 moléculas. Pares correlacionados: CH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>.

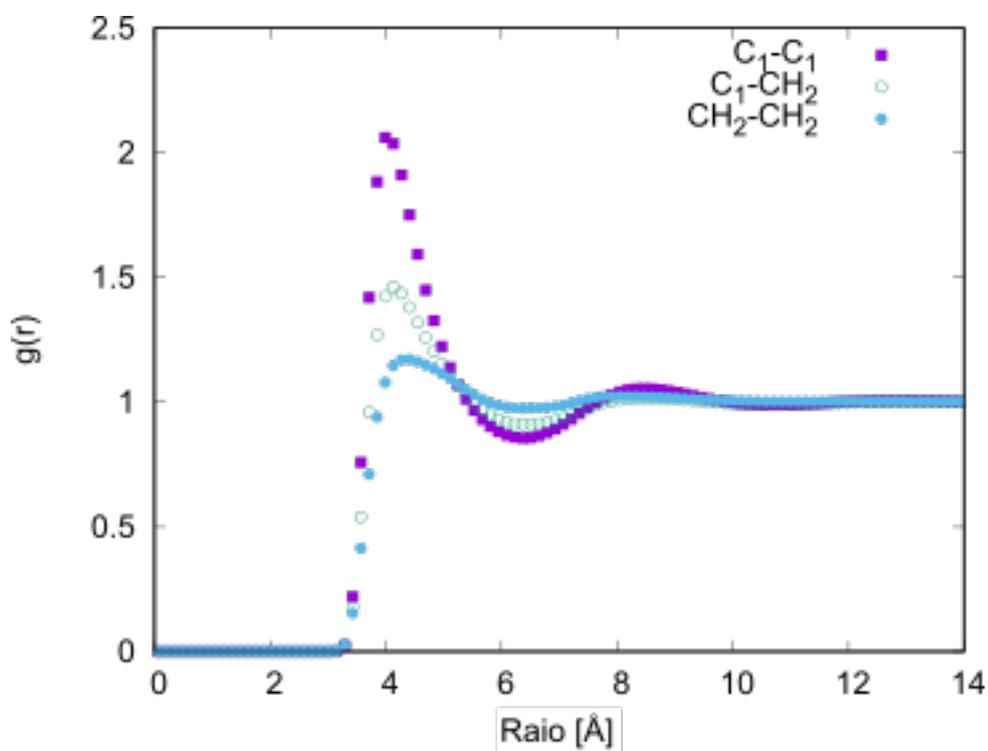


Figura 21 – Função distribuição radial entre pares para sítios de interação diferentes. Sistema: Mistura Equimolar T=345K e P=140bar

### 4.3 Propriedades de transporte utilizando dinâmica molecular em não - equilíbrio

A utilização da dinâmica molecular tem se mostrado uma ferramenta eficiente para estudo do efeito da termodifusão e na determinação do coeficiente de Soret, principalmente pela capacidade de atingir condições onde o acesso experimental é complexo (*e.g.* sistemas com ausência de convecção, fluidos confinados, altas pressões e temperaturas). A dinâmica molecular em não-equilíbrio foi utilizada neste trabalho para determinação do coeficiente de Soret e do coeficiente de termodifusão de misturas de hidrocarbonetos leves (metano/butano). Estes hidrocarbonetos estão, geralmente, presentes em grandes quantidades em reservatórios de petróleo. Para validação do método de RNEMD, utilizando o algoritmo de Nieto-Draghi e Avalos (2003), o coeficiente de Soret de uma mistura equimolar de n-pentano/n-decano a 1 atm e 300 K foi determinado. O sistema n-pentano/n-decano foi selecionado devido à presença de dados obtidos experimentalmente e por simulação na literatura.

#### 4.3.1 Validação para mistura de n-pentano e n-decano

A validação da metodologia para determinação do coeficiente de Soret foi realizada para uma mistura equimolar de n-pentano (n-C<sub>5</sub>) e n-decano (n-C<sub>10</sub>) na temperatura de 300 K e pressão de 1 atm. O algoritmo utilizado foi o de Nieto-Draghi e Avalos (2003). A mistura possui dados experimentais e simulados disponíveis na literatura. Furtado et al. (2015b) e Perronace et al. (2002a) avaliaram a determinação do coeficiente de Soret por diferentes métodos, dentre eles o método via simulação molecular com algoritmos BD-NEMD e S-NEMD. Perronace et al. (2002a) ainda obteve dados experimentais para esta mistura utilizando metodologias baseadas em espalhamento de luz. Estes resultados serão utilizados como base de comparação para a validação da aplicação do método.

A versatilidade de parâmetros que podem ser impostos ao sistema são de fundamental importância na determinação de propriedades de transporte utilizando algoritmos de BD-NEMD. A frequência com que a energia é trocada entre as regiões quente e fria do sistema é um importante parâmetro para avaliar a magnitude do gradiente de temperatura formado, a manutenção da energia total do sistema e o fluxo de energia, que é função do período de troca e do tamanho do sistema. De acordo com Müller-Plathe (1999), com a aplicação de períodos de trocas menores, o gradiente de temperatura se torna mais acentuado; e em períodos maiores entre as trocas, as perturbações impostas ao sistema apresentam menor magnitude.

Quatro intervalos de troca foram avaliados (500 fs, 600 fs, 800 fs e 1000 fs), com a finalidade de verificar a linearidade do gradiente de temperatura e de composição obtidos. O perfil de temperatura observado, utilizando as diferentes frequências está apresentado na

Figura 22.

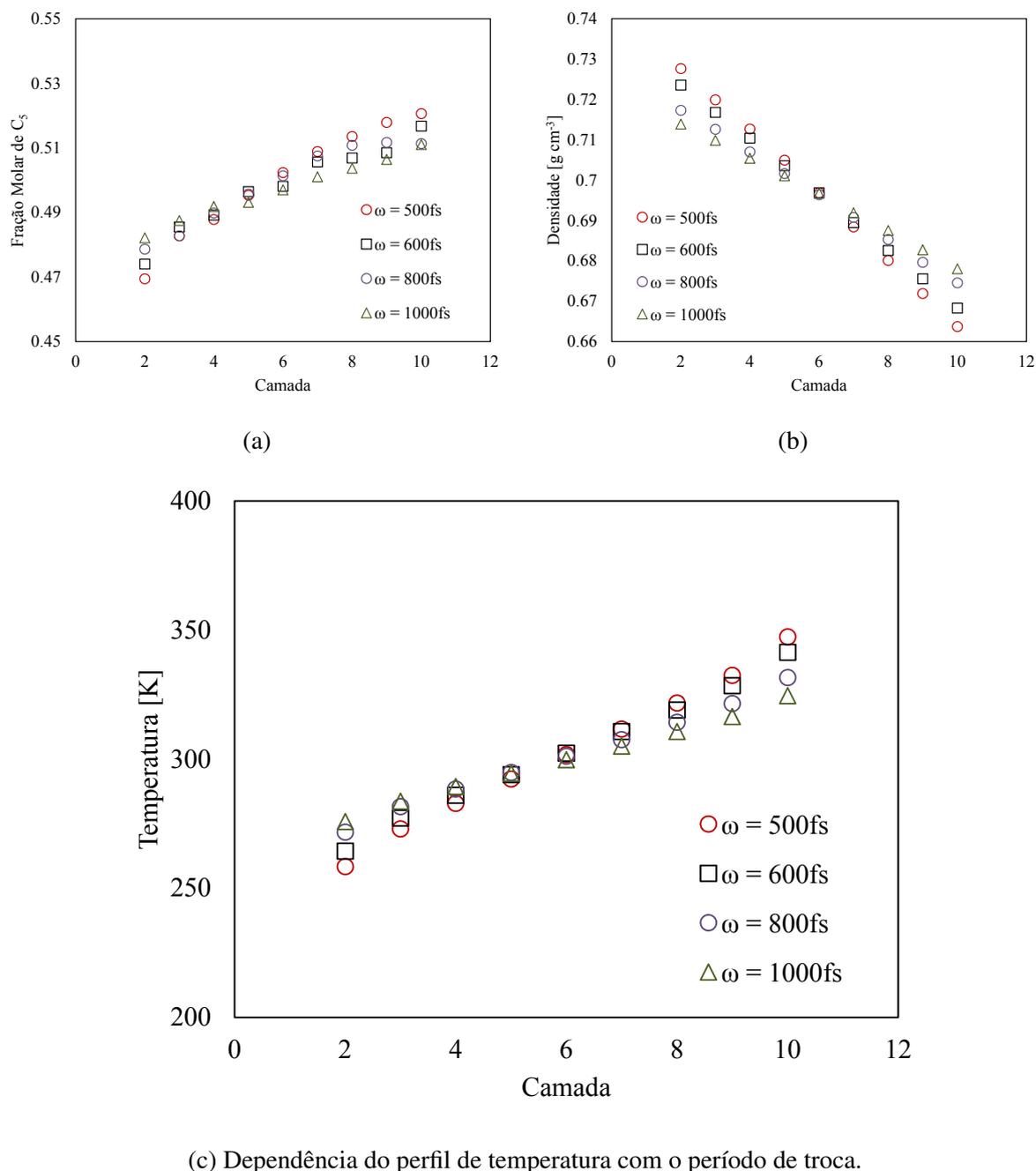


Figura 22 – Perfis de (a) fração molar, (b) densidade e (c) temperatura formados com o algoritmo de Nieto-Draghi, Ávalos e Rousseau (2005) utilizando intervalos de troca de energia de 500fs, 600fs, 800fs, 1000fs. Mistura equimolar de n-pentano/n-decano a 300 K e 1 atm.

Uma relação direta entre a diferença de temperatura nas camadas quente e fria puderam ser observadas em função do período de troca de energia. Para o sistema simulado com intervalos de troca de 500 fs, a temperatura média do sistema manteve-se em  $302.47K$  e uma variação de temperatura de  $\Delta T = 80.97K$  foi observada entre as camadas adjacentes às regiões denominadas como quente e fria. Nas simulações onde o intervalo de troca de energia foi maior (1000 fs) a

temperatura média manteve-se em  $300.004K$  e uma variação de  $\Delta T = 48.78K$  foi observada entre as camadas adjacentes às regiões denominadas como quente e fria.

A concentração das espécies em cada camada da caixa de simulação foi obtida por meio da posição do centro de massa da molécula de cada espécie. Os perfis de temperatura e densidade apresentaram comportamento linear. De acordo com os perfis de fração molar, pode-se afirmar que houve a migração do componente de menor massa molar para a região de maior temperatura da caixa.

Um dos fatores que está atrelado à escolha do campo de força na determinação dos coeficiente de transporte via métodos de não-equilíbrio utilizando algoritmos do tipo BD-NEMD é a variação da energia total do sistema. Apesar do método ter sido aplicado no ensemble microcanônico (energia total do sistema mantida constante), e os algoritmos conservarem (a priori) a energia total e momento linear do sistema, é comum observar a variação na energia total ao longo da simulação. De acordo com Furtado et al. (2015a), a variação de energia ao longo da simulação está associada ao estiramento das ligações quando uma troca artificial de energia é imposta ao sistema. Isso se dá pelo passo seguinte após a troca artificial de energia não respeitar a integração das equações do movimento de Newton. Quando a troca artificial é realizada, a direção de vetores velocidade dos átomos não é dada pela equação do movimento de Newton, o que provoca estiramento de ângulos, ligações e diedros, bem como sobreposição de átomos. O aumento artificial de energia é influenciado tanto pelo passo de tempo utilizado na integração quanto pelo período de troca. Períodos de troca menores tendem a causar maior aumento artificial de energia total.

De acordo com a Figura 23 é possível mostrar quantitativamente que quanto menor o intervalo de troca, maiores são as perturbações impostas ao sistema. Como consequência das trocas sucessivas, há uma variação na energia total do sistema.

As propriedades de transporte (viscosidade, condutividade térmica, coeficiente de difusão e de Soret) obtidas para a mistura equimolar de n-pentano/n-decano a 1 atm e 298 K, tanto com simulações em equilíbrio (EMD) quanto em não-equilíbrio (NEMD) estão apresentadas na Tabela 10. A condutividade térmica determinada através das funções de autocorrelação de Green-Kubo apresentaram resultados similares aos encontrados por Perronace et al. (2002b). O coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan e a viscosidade também foram avaliados. O resultado experimental de coeficiente de difusão determinado por métodos de espalhamento de luz (TDFRS - *Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering*) corresponde ao coeficiente de difusão de Fick e por esse motivo pode estar em discordância com o resultado obtido por simulação neste trabalho.

Os resultados obtidos para o coeficiente de Soret, foram relativamente próximos aos encontrados por Furtado et al. (2015b) e Perronace et al. (2002a), principalmente para um valor intermediário de período de troca de 800 fs, onde o desvio foi de 11%. Para os demais períodos de troca o desvio permaneceu entre 23% para 1000 fs, e 34% para a troca de 500 fs.

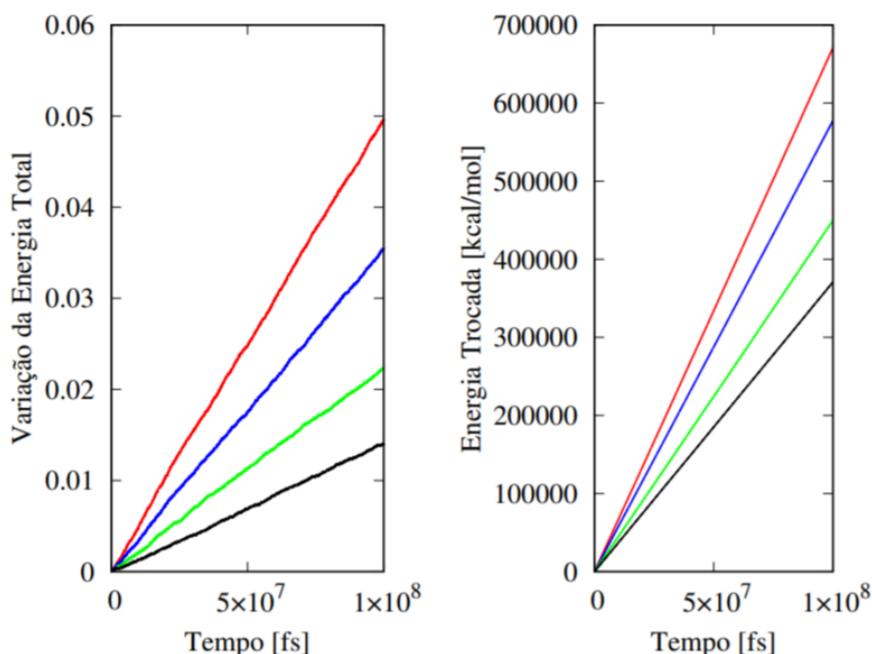


Figura 23 – Variação da energia total do sistema e energia trocada ao longo da simulação, com os intervalos de troca de 500fs (vermelho), 600fs (azul), 800fs (verde) e 1000fs (preto).

Tabela 9 – Propriedades de transporte (condutividade térmica, viscosidade e coeficiente de difusividade de *Maxwell-Stefan*) determinadas para a mistura equimolar de pentano-decano á 298K e 1atm utilizando o método em equilíbrio (EMD)

	Método	$\eta$ [mPa s]	$\lambda$ [W/mK]	$D_{MS}$ [ $10^{-9}m^2/s$ ]
Este Trabalho	EMD	$0.266 \pm 0.02$	$0.108 \pm 0.001$	$4.22 \pm 0.14$
	S-NEMD	-	$0.105 \pm 0.001$	-
Perronace et al. (2002b)	EMD-GK	-	$0.109 \pm 0.002$	-

Tabela 10 – Coeficiente de Soret determinado via dinâmica molecular em não equilíbrio para diferentes intervalos de troca do algoritmo de Nieto-Drighi e Avalos (2003), o desvio relativo (DR) é em relação ao dado obtido experimentalmente por Perronace et al. (2002b)

	Método	Troca	$S_T$ [ $10^{-3} K^{-1}$ ]	DR [%]
Este Trabalho	BD-NEMD	500	$2.23 \pm 0,24$	32%
		600	$2.47 \pm 0,32$	24%
		800	$2.92 \pm 0,26$	11%
		1000	$2.52 \pm 0,41$	23%
Perronace et al. (2002b)	TDFRS	-	$3.27 \pm 0.23$	-
	HeX	-	$2.91 \pm 0.05$	-
Furtado et al. (2015b)	BD-NEMD	400	2.7	17%

### 4.3.2 Coeficiente de Soret para misturas de metano e n-butano

#### 4.3.2.1 Efeito da composição da mistura

O coeficiente de Soret foi determinado para uma mistura de metano/n-butano a 345 K e 140 bar em quatro composições distintas (frações molares de metano de 0,25, 0,40, 0,50 e 0,75). As propriedades de transporte em equilíbrio para as mesmas composições foram apresentadas na seção (informar aqui a seção). O algoritmo de Nieto-Draghi e Avalos (2003) foi aplicado com dois períodos de troca (600 e 1000 fs), e o sistema foi simulado por um tempo total de 100 ns com passo de tempo de 1 fs, garantindo que ambos os perfis de temperatura e composição estivessem bem estabelecidos e o sistema estivesse em regime permanente. Os perfis de temperatura e composição estão mostrados na Figura 24 e Figura 25, respectivamente.

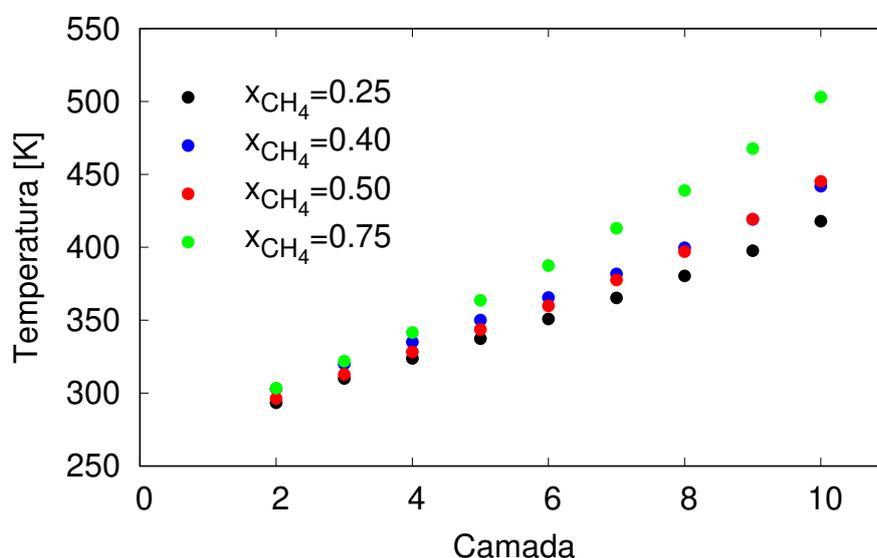


Figura 24 – Dependência do perfil de temperatura com a composição das misturas de metano/n-butano para intervalos de troca de  $\omega=600$ fs .

O algoritmo de Nieto-Draghi e Avalos (2003), aplicado ao sistema de metano/n-butano em quatro diferentes composições, mostrou variação na formação do perfil de temperatura. Para sistemas ricos em metano  $x_{CH_4} = 0,75$  um gradiente de temperatura mais acentuado foi formado. Uma vez que o número de moléculas foi fixado (1000 moléculas), isso pode estar relacionado ao número de átomos presentes na simulação. Sistemas ricos em n-butano possuem mais átomos para o mesmo número de moléculas que um sistema rico em metano.

Os gradientes de composição e temperatura apresentaram comportamento linear como mostrado na Figura 25. Para misturas com fração molar de metano igual 0,75 foi observada uma pequena não linearidade que pode estar relacionada a um menor número de átomos, que faz com que, para uma mesma temperatura e período de troca, tanto o fluxo térmico quanto o gradiente de temperaturas sejam maiores e menos lineares. Isso é confirmado pelo gradiente de composição

da mistura com composição de metano igual a 0,75 (Figura 25), em que pode-se observar um perfil não linear de composição.

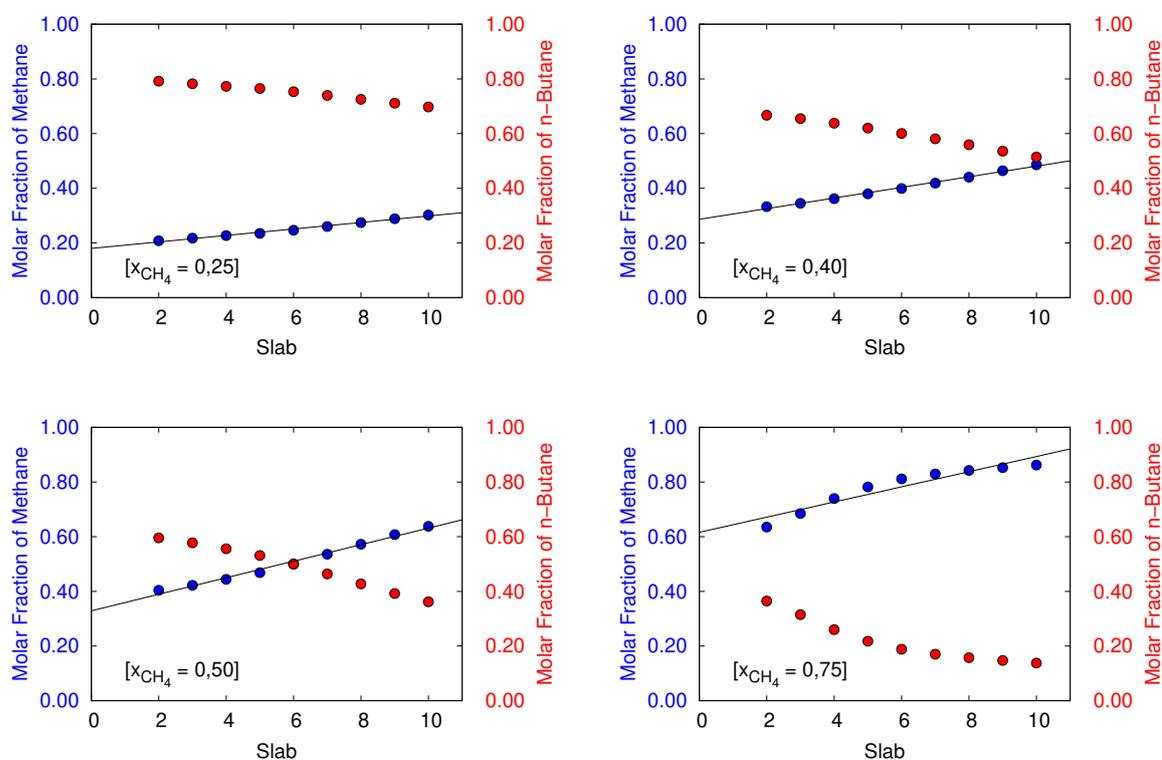


Figura 25 – Perfil de composição formado para misturas contendo 0.25, 0.40, 0.50 e 0.75 em fração molar de metano em sistema do tipo *bulk* com 1000 moléculas e intervalos de troca de 600fs.

A Tabela 11 apresenta os resultados do gradiente formado nas simulações. De posse dos perfis de temperatura e composição dos sistemas, foi possível obter o coeficiente de Soret de acordo com a equação abaixo

$$S_T = -\frac{1}{x_1(1-x_1)} \left( \frac{\partial x_1}{\partial z} \right) \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right) \quad (4.4)$$

Tabela 11 – Regressão linear dos perfis de temperatura e composição formados na simulação com temperatura média de 345K e pressão de 140bar, diferença de temperatura entre a camada quente e fria ( $\Delta T$ ) e coeficiente de Soret ( $S_T$ ).

Fração Molar ( $x_1$ )	$dT/dz$ [K/Å]	$dx_1/dz$	$\Delta T$ [K]	$S_T \cdot 10^{-3}$ [1/K]
0,25	15,051	0,011	124,485	-4,203
0,40	16,832	0,019	137,697	-4,813
0,50	18,193	0,030	149,484	-6,650
0,75	12,766	0,021	133,195	-8,923

Os coeficientes de Soret obtidos para o metano, nas mistura binárias estudadas, em função da composição são mostrados na Figura 26. Nota-se que o sinal dos coeficientes obtidos é negativo, o que significa que o metano tende a migrar para a região mais quente do sistema. Quanto maior a composição do metano no sistema, maior é (em módulo) o coeficiente de Soret da espécie na mistura. O resultado de uma das misturas foi comparado com os resultados obtidos experimentalmente por (LEGROS et al., 2013), apresentando um desvio entre 6,36% para  $\omega = 600$ fs 8,33% para  $\omega = 1000$  fs . Ainda na Figura 26 são mostrados os resultados para dois períodos de troca utilizados (600 e 1000 fs). Para o período de 600 fs houve um aumento significativo na temperatura média do sistema, devido aos mesmos motivos pelos quais os gradientes de temperatura e composição apresentaram comportamento não-linear.

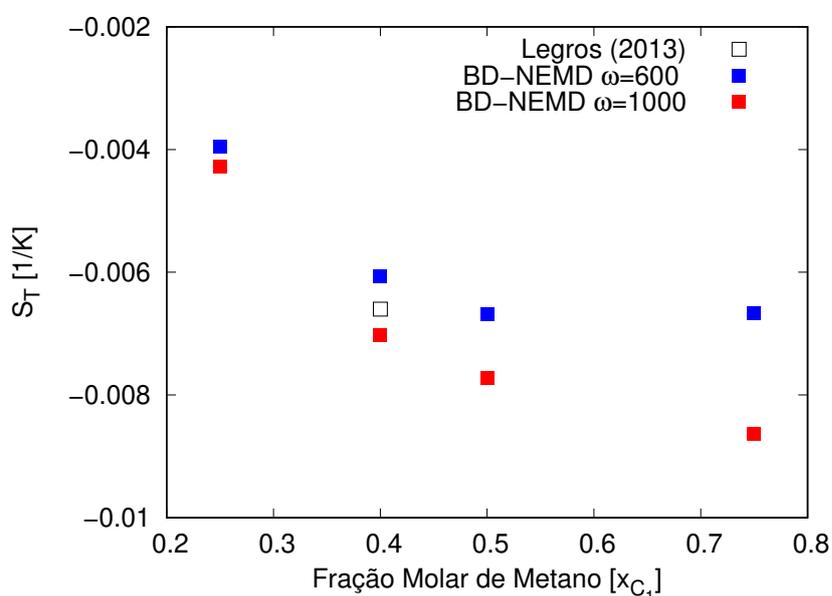


Figura 26 – Coeficiente de Soret ( $S_T$ ) obtido para as composições de 0.25, 0.40, 0.50 e 0.75 em fração de metano, utilizando intervalos de trocas diferentes com o algoritmo de ND&A.

De acordo com Leahy-Dios e Firoozabadi (2007) e Furtado e Firoozabadi (2019) os coeficientes de termodifusão podem ser interpretados utilizando os conceitos de similaridade e mobilidade. A similaridade está relacionada à resposta do sistema frente a uma força motriz de natureza térmica. A similaridade está relacionada às forças microscópicas que agem em um sistema. Enquanto isso, a mobilidade está relacionada ao movimento Browniano das moléculas no sistema. Um aumento da velocidade das moléculas no sistema faz com que a mobilidade aumente. Dessa forma, como pontuado por Leahy-Dios e Firoozabadi (2007) e Furtado e Firoozabadi (2019), a mobilidade está relacionada diretamente aos coeficientes de autodifusão e de difusão traçador. De acordo com os autores, o coeficiente de termodifusão pode ser descrito,

para uma mistura binária, pela Equação 4.5

$$D_T = \frac{(Q_1^* - Q_2^*)D_{12}}{RT^2 \left[ 1 + x_1 \left( \frac{\partial \ln \phi_1}{\partial x_1} \right)_{P,T} \right]} = \frac{\Delta Q^* \mathfrak{D}_{12}}{RT^2} \quad (4.5)$$

em que  $D_T$  é o coeficiente de termodifusão,  $\Delta Q^* = (Q_1^* - Q_2^*)$  é a diferença entre os calores líquidos de transporte  $Q_i^*$  dos componentes na mistura, definido como a quantidade de energia que uma região deve absorver para manter temperatura e pressão constantes enquanto 1 mol do componente  $i$  deixa aquela região.  $R$  é a constante dos gases e o termo, e  $\Gamma$  é o fator termodinâmico, que está relacionado a não-idealidade do sistema dado pela expressão abaixo

$$\Gamma = \left[ 1 + x_1 \left( \frac{\partial \ln \phi_1}{\partial x_1} \right)_{P,T} \right]$$

Leahy-Dios e Firoozabadi (2007) propuseram interpretar o termo  $\Delta Q^*$  como uma medida da similaridade do sistema. Para moléculas do mesmo tipo o coeficiente de termodifusão é nulo, enquanto o coeficiente de difusão de *Maxwell-Stefan*, constante dos gases e temperatura são não-nulos. Isso implica que, no limite de similaridade entre as moléculas (*i.e.* a mesma molécula), o valor de  $\Delta Q^*$  deve ser, obrigatoriamente, igual a zero. Assim,  $\Delta Q^*$  pode ser utilizado como uma medida da similaridade, sendo na realidade, a disparidade entre as moléculas. Leahy-Dios e Firoozabadi (2007) propuseram ainda interpretar  $\mathfrak{D}_{12}$  como uma medida da mobilidade, uma vez que  $\mathfrak{D}_{12}$  é proporcional aos coeficientes de difusão traçador.

Substituindo a relação  $S_T = D_T/D_{12}$  na Equação 4.5, e utilizando-se a Equação 2.7 e Equação 2.25, obtém-se a Equação 4.6. A Equação 4.6 pode ser utilizada para calcular a razão  $\Delta Q^*/\Gamma$  com os valores de coeficiente de Soret determinados neste trabalho.

$$\frac{\Delta Q^*}{\Gamma} = S_T RT^2 \quad (4.6)$$

Assim, neste trabalho, o termo  $\Delta Q^*/\Gamma$  foi utilizado para avaliar a disparidade entre as moléculas do sistema, enquanto  $\mathfrak{D}_{12}$  foi utilizado como uma medida da mobilidade das moléculas.

Na Figura 27 é possível observar que a disparidade da mistura diminui com o a fração molar de metano, enquanto a mobilidade aumenta com a fração molar de metano. O produto entre a mobilidade e disparidade contribuem para uma diminuição contínua do coeficiente de termodifusão com o aumento da fração molar de metano. O aumento da mobilidade das moléculas no sistema com o aumento da fração molar de metano pode ser explicado pela diminuição da viscosidade da mistura e pelo aumento do coeficiente de difusão traçador do metano e n-butano. O coeficiente de difusão traçador está diretamente relacionado à mobilidade da mistura enquanto, segundo a equação de Stokes-Einstein (Equação 4.3)), uma diminuição

da viscosidade aumenta o coeficiente de difusão. Os dados que comprovam a diminuição da viscosidade e aumento do coeficiente de difusão traçador estão dispostos na seção 3.3.2.4.

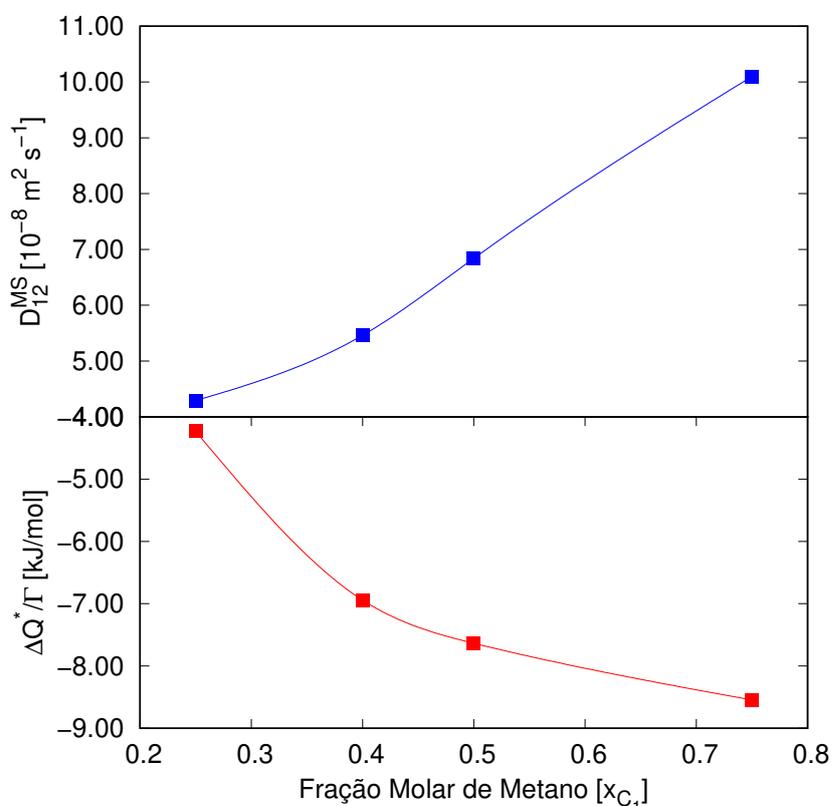


Figura 27 – Mobilidade do fluido dado pelo coeficiente de *Maxwell-Stefan* e Disparidade e similaridade variando com a composição de metano na mistura á temperatura de 345K e pressão de 140bar. Os dados escolhidos para essa interpretação foram os produzidos com intervalos de troca de  $\omega = 1000 f_s$  por estarem mais próximos do dado experimental.

#### 4.3.2.2 Efeito da pressão

O coeficiente de Soret foi determinado para uma mistura líquida binária de metano e n-butano com 0,40 em fração molar de metano, temperatura médias de 345K e pressões variando de 100bar a 180bar. a comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os obtidos via simulação estão apresentados na Figura 28 e os desvios relativos mostrados na Tabela 12.

A Figura 28 mostra que há uma diminuição no coeficiente com o aumento da pressão do sistema, característica que pode estar associada a diminuição da mobilidade com o aumento da pressão. Os resultados mostras uma concordância satisfatória com dados obtidos experimentalmente por (LEGROS et al., 2013) com desvios relativos variando entre -0.13% to 11.12%.

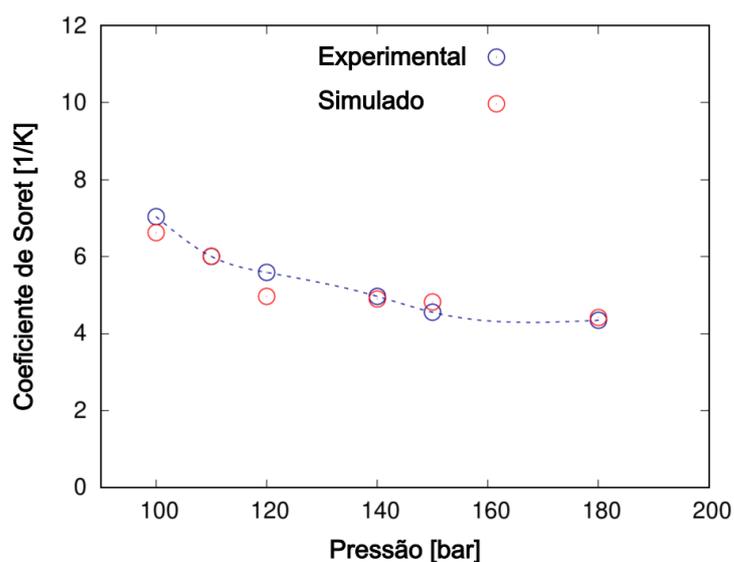


Figura 28 – Resultado do coeficiente de Soret variando com a pressão em uma composição fixa de 0,4 em fração molar de metano a temperatura de 345K. Resultados apresentados por (LEGROS et al., 2013) (○). Resultados simulados neste trabalho (○)

Tabela 12 – Dependência do coeficiente de Soret com a variação de temperatura e desvio relativo ente o resultado simulado e experimental dado em um sistema á T=345K e 0,4 em fração molar de metano.

Pressão [bar]	Literat. (LEGROS et al., 2013) $S_T \cdot 10^{-3} [1/K]$	Este Trab. $S_T \cdot 10^{-3} [1/K]$	Desvio Relativo [%]
100,0	7,03	6,62	5,89%
110,0	6,00	6,01	-0,13%
120,0	5,59	4,97	11,12%
140,0	4,97	4,90	1,36%
150,0	4,55	4,82	-5,92%
180,0	4,34	4,42	-1,64%

## 4.4 Propriedades de Transporte em Fluidos Confinados

A utilização da dinâmica molecular na determinação de propriedades termodinâmicas de fluidos confinados em poros, para compreensão de fenômenos em escala microscópica e para análises qualitativas e quantitativas, são corriqueiras na literatura, como mostrado nos capítulos acima. A distribuição espacial do fluido no interior do poro foi avaliada por meio do perfil de densidade perpendicular ao eixo de confinamento (em todas as simulações o eixo de confinamento está na direção  $z$ ). Os perfis de densidade foram obtidos por simulação para condições distintas de carregamento de moléculas no poro ( $N$  iguais a 200, 300 e 400 moléculas), temperatura do fluido (300, 350, 400 e 450 K) e grau de confinamento (poros de tipo fenda de calcita(1014) com 2, 3 e 4 nm), em uma mistura equimolar de metano/n-butano. Na Figura 29 são apresentados os dados para algumas das condições simuladas.

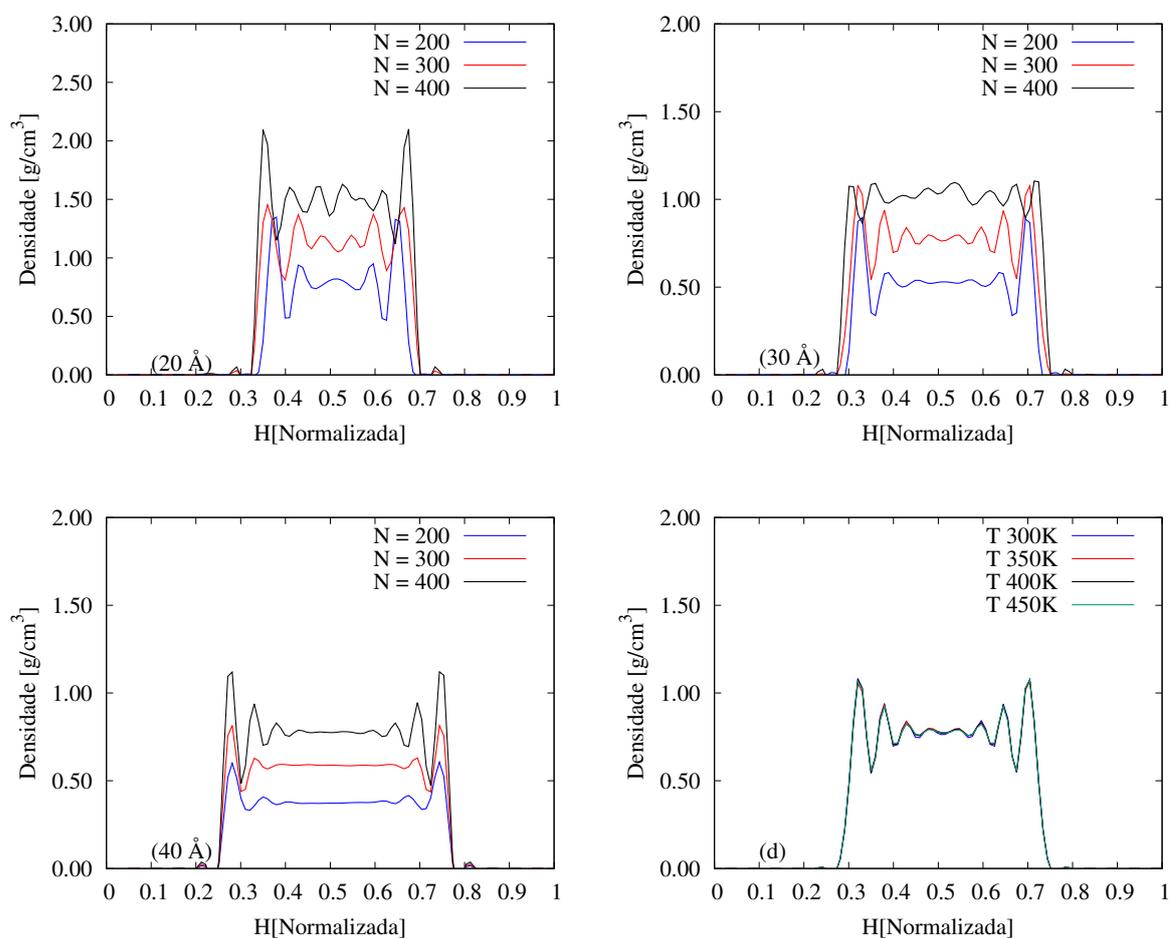


Figura 29 – Perfil de densidade da mistura formado no eixo de confinamento  $z$  em diferentes graus de confinamento para poros do tipo fenda modelados como calcita (1014) com dimensões de 2nm, 3nm e 4nm e diferentes carregamentos (*i.e* número de moléculas) e o comparativo do efeito de confinamento com a variação de temperatura para o poro de 30 Å. A temperatura simulada foi de 345 K.

Um perfil de densidade simétrico foi observado em todas os sistemas, o fenômeno de adsorção de moléculas próximo à interface sólido-fluido também pode ser verificada. Para graus de confinamento menores que 3 nm é possível verificar a formação de 2 á 3 camadas adsorvidas, e não há a presença da fase *bulk*, independentemente da quantidade de moléculas inseridas no poro. Há uma intensificação das flutuações no perfil de densidade para o poro com maior grau de confinamento (2nm). Para poros com dimensões de 4nm a formação da fase *bulk* pôde ser observada pela ausência de flutuações no centro do poro. A densidade da fase *bulk* desse sistema é semelhante às simuladas para sistemas sem o efeito do confinamento.

O equilíbrio térmico do sistema foi observado através da obtenção do perfil bidimensional de temperatura em todas as simulações. O perfil de temperatura do fluido no interior do poro foi obtido através da discretização da caixa em células, e a temperatura em cada uma delas foi obtida em função da energia cinética de cada átomo dentro dessas células. Os perfis para quatro simulação independentes em temperaturas distintas de 300K, 350K, 400K e 450K para poros com dimensões de 40Å, preenchidos com 400 moléculas de cada espécie (metano/n-butano) estão mostrados na Figura 30. Os perfis obtidos com simulações em equilíbrio mostram flutuação locais na temperatura, a variação máxima local de temperatura entre uma camada e outra foi de 8K. Essa diferença pode estar associada ao baixo número de átomos presentes nas camadas discretizadas em alguns instantes da simulação.

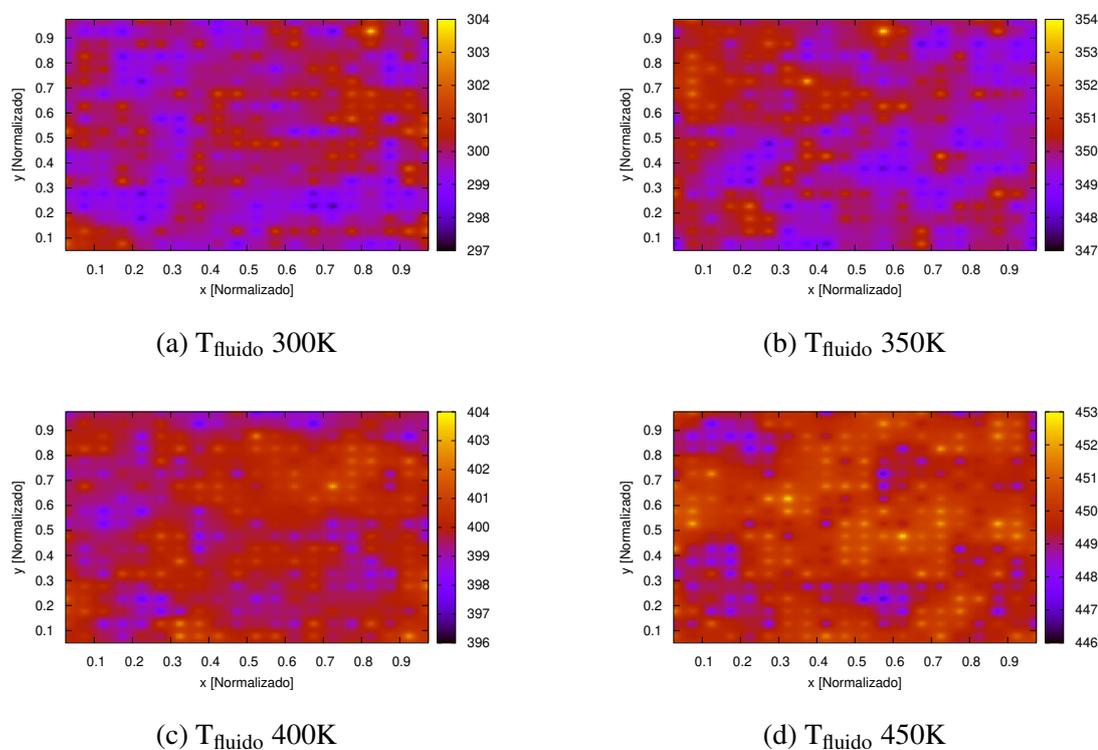


Figura 30 – Perfil bidimensional de temperatura da mistura equimolar de metano/n-butano confinados em poros tipo fenda modelado como calcita com dimensões de  $x=39\text{Å}$   $y=39\text{Å}$  nas temperaturas de (a)300K, (b)350K, (c)400K e (d)450K.

Do mesmo modo o perfil de densidade pode ser obtido por meio da discretização e da contagem de átomos no interior de cada camada com volume definido. O perfil de densidade bidimensional pode ser observado na Figura 31.

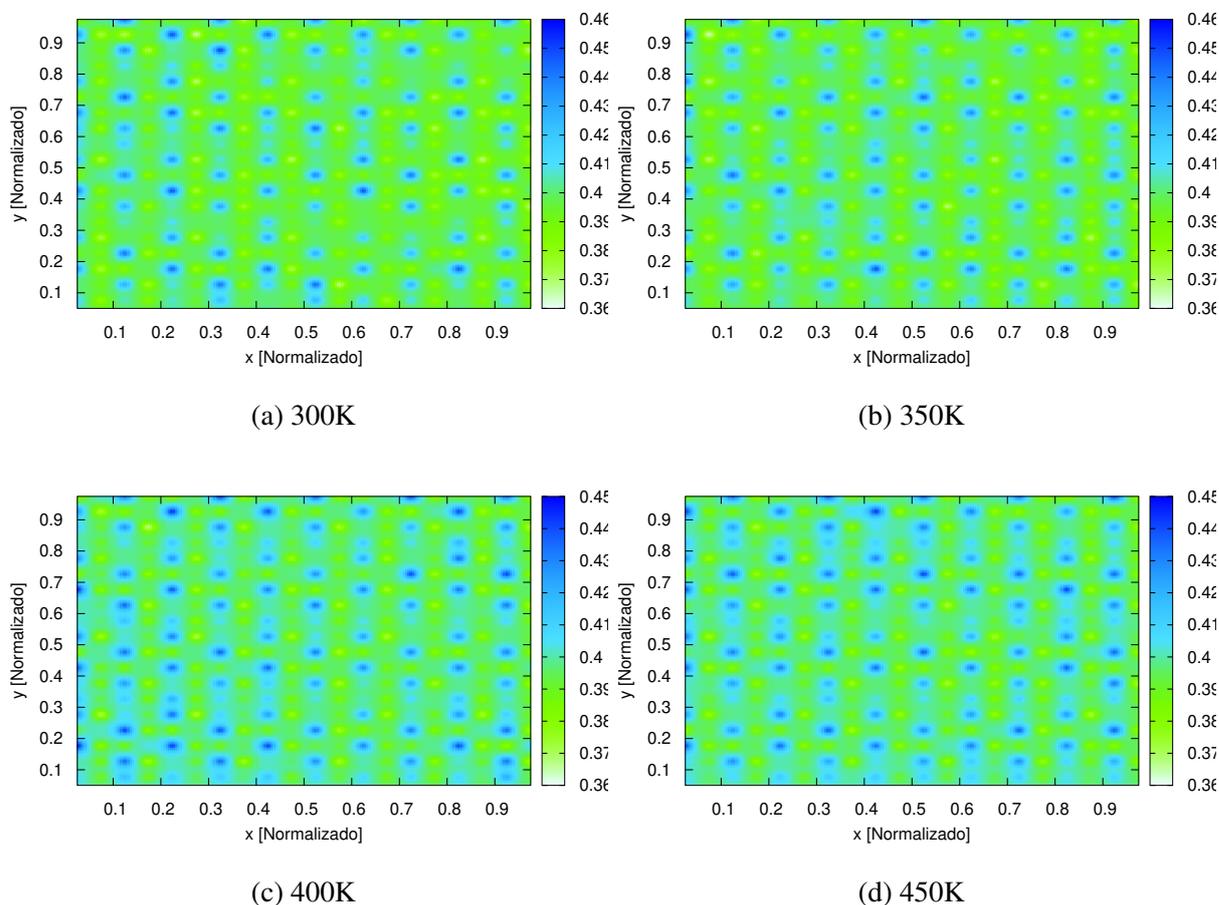


Figura 31 – Perfil bidimensional de densidade da mistura de metano e n-butano no poro de 30Å em temperaturas de (a)300K, (b)350K, (c)400K e (d)450K.

A Figura 31 mostra como se comporta o perfil de densidade do metano frente ao efeito de confinamento com paredes de calcita. Notou-se uma preferência dos hidrocarbonetos por interagir com os sítios de oxigênio expostos no cristal de calcita. Essa avaliação foi realizada pela sobreposição das posições dos átomos de oxigênio expostos, que coincidiu com os picos de densidade. O aumento da temperatura não alterou significativamente a distribuição composicional do fluido para simulações em equilíbrio. Pode-se avaliar que a densidade local em função da interação com sítios específicos, como o de oxigênio, é cerca de 13% maior que a densidade observada em outros pontos do sistema.

A mobilidade dos fluidos foi calculada através do coeficiente de difusão traçador de cada espécie. Para cálculo desses coeficientes apenas das componentes paralelas do descolamento foram utilizados, uma vez que na direção do confinamento o deslocamento quadrático médio

nessa direção tende a permanecer constante. Portanto a equação do descolamento médio quadrático para esse caso pode ser

$$D_{||} = \frac{\langle |r(t_0 + t) - r(t_0)| \rangle}{2dt} \quad (4.7)$$

onde  $d=2$  pelo fato de estarem sendo consideradas as difusões apenas nos eixo  $x$  e  $y$ .

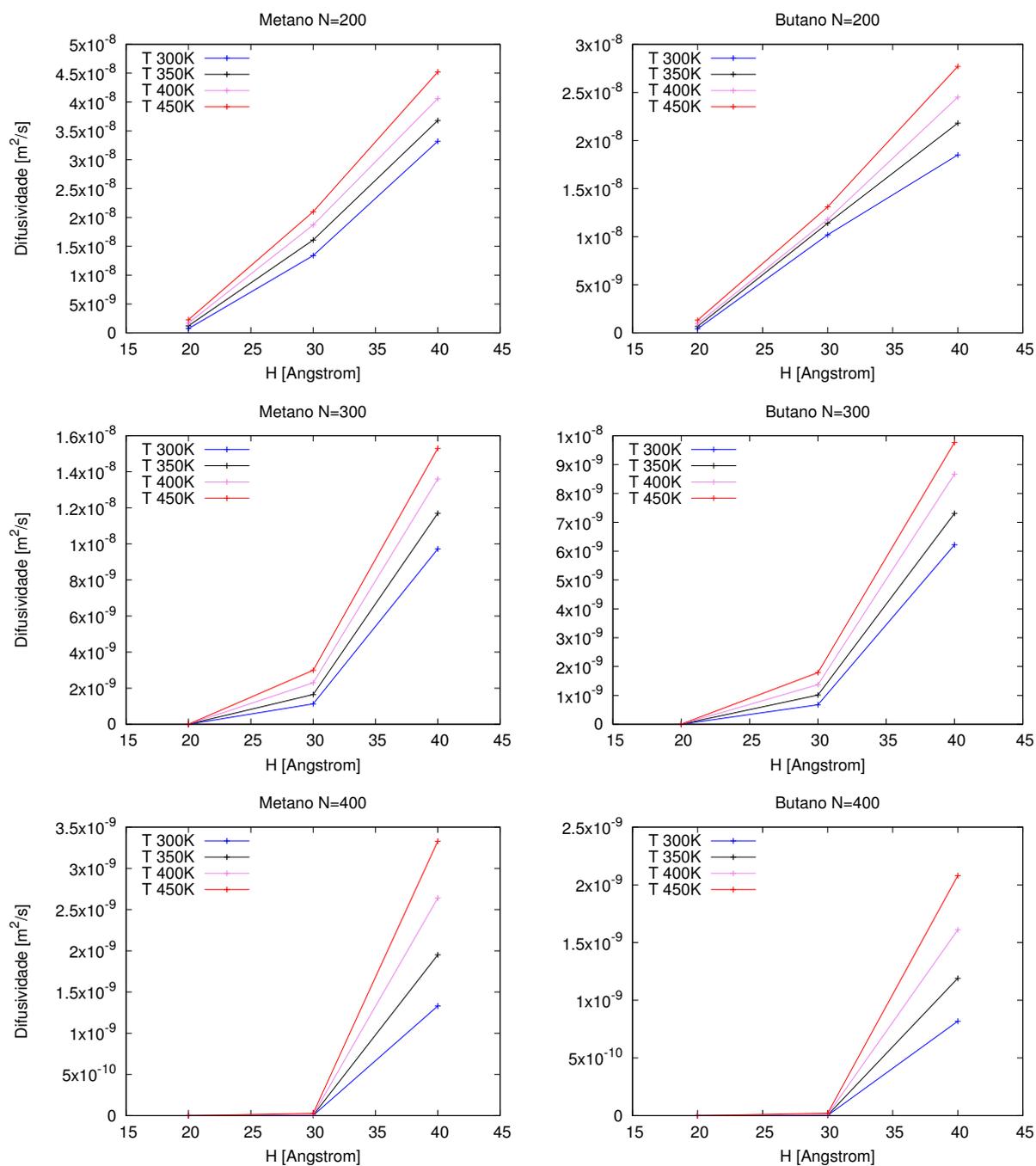


Figura 32 – Dependência do coeficiente de difusividade traçador com o grau de confinamento e a variação da temperatura. A esquerda os coeficiente de difusão traçador do metano com 200 300 e 400 moléculas no poro. A direita os coeficientes de difusão traçador do n-butano

A Figura 32 mostra qualitativamente e quantitativamente como se comporta o coeficiente de difusão traçador médio (calculado em toda a região do poro) de cada espécie da mistura com a variação do grau de confinamento e da temperatura do fluido no interior do poro em função do número de moléculas. Comportamentos semelhantes são observados para os três sistemas, o aumento do grau de confinamento reduz significativamente o coeficiente de difusão traçador das espécies, principalmente pelos efeitos de adsorção. Para poros de  $h = 20 \text{ \AA}$ , o coeficiente de difusão traçador das espécies tende a se igual, independente do número de moléculas dentro os casos estudados. Para o sistema com 400 moléculas, esse comportamento também é observado em poros de  $h = 30 \text{ \AA}$ . Uma maior mobilidade das moléculas de metano em relação às moléculas de n-butano pôde ser observada. Nota-se uma dependência maior dos coeficiente de difusão traçador com a temperatura para um grau de confinamento menor.

## 5 CONCLUSÃO

O uso da simulação molecular foi empregado como método de previsão das propriedades de transporte de misturas de hidrocarbonetos em temperaturas de 300 K, 345 K e 390 K a 140 bar em dois sistemas distintos. Um sistema onde não há presença do confinamento, ou seja, o fluido apenas interage com ele mesmo em todo o volume de controle, e um sistema onde há a presença da parede, modelada atomisticamente como calcita (mineral abundante em rochas reservatórios).

Os resultados das simulações para mistura de metano e n-butano em sistemas do tipo *bulk* mostram boa concordância com correlações empíricas, equações de estado e dados experimentais para as propriedades termodinâmicas e de transporte. Verificou-se que, nas condições estudadas, a variação de composição e temperatura exercem grande influência nas propriedades de transporte do sistema, principalmente para frações molares de metano acima de 0,75. Nessa composição, as densidades das misturas, nas condições estudadas, são próximas a do metano puro. A temperatura influenciou diretamente a viscosidade e mobilidade das moléculas na mistura. Um aumento da temperatura provocou uma diminuição da viscosidade do sistema, acompanhada pelo aumento dos coeficientes de difusão obtidos. Este resultado está em concordância com o que é previsto pela Equação de Stokes-Einstein. O coeficiente de Soret foi determinado para a mistura metano/n-butano, mostrando que na presença de um gradiente de temperatura, o n-butano se acumula na região fria do sistema.

O efeito de tamanho do sistema foi verificado na determinação das propriedades de transporte do sistema metano/n-butano. Para os coeficientes de difusão traçador de cada um dos compostos na mistura, o fator de correção de Yeh e Hummer (2004) foi aplicado com o objetivo de estimar o valor do coeficiente no limite termodinâmico. De fato, o termo analítico apresentou resultado similar a métodos que utilizam diversas simulações com extrapolação de resultados para condição de infinitas moléculas no sistema.

A dinâmica molecular foi aplicada em um sistema de fluido confinado para estudo do efeito do confinamento no coeficiente de difusão. A distribuição composicional de uma mistura equimolar de metano/n-butano confinada em *slit-pores* de calcita foi avaliada em termos de perfil de densidade. Os perfis mostram que, devido às interações rocha-fluido, há efeitos de adsorção e estruturação dos fluidos em camadas estratificadas no interior do poro. Consequentemente foi observada uma menor mobilidade do fluido com o aumento do grau de confinamento.

Os resultados obtidos nesta dissertação abrem caminho para um aprofundamento do estudo de fluidos confinados em matrizes rochosas, um tema de interesse da indústria do petróleo. Dados de coeficientes de transporte de fluidos confinados não são facilmente encontrados na literatura e sua determinação experimental é desafiadora. Tais resultados podem ser utilizados na

área de engenharia de reservatórios para cálculos de gradação composicional de reservatório, estimativa do estado inicial de um reservatório, estimativas de reservas de óleo, delineamento de estratégias de recuperação avançada, entre outros.

## Recomendações de Pesquisa

De posse dos resultados deste trabalho, diversas questões permitem propôr os seguintes itens para trabalhos futuros:

- Avaliar, sistematicamente, o efeito de tamanho do sistema na determinação do coeficiente de Soret de misturas complexas;
- Obtenção de uma metodologia para determinação do coeficiente de Soret em fluidos confinados;
- Realizar um estudo sistemático para determinação dos coeficientes de difusão de misturas com mais de 2 componentes confinadas em poros de diferentes dimensões;
- Verificar a influência da modelagem da parede sobre o fluido, simulando rochas de diferentes naturezas;
- Avaliar a influência de aditivos na interação rocha-fluido e na mobilidade de moléculas confinadas.

# Referências

- ABREU, C. R. A. Playmol is a(nother) software for building molecular models. <http://atoms.peq.coppe.ufrj.br/playmol/>, 2019.
- AGUILERA, R. Shale gas reservoirs: Theoretical, practical and research issues. *Petroleum Research*, Elsevier BV, v. 1, n. 1, p. 10–26, sep 2016.
- AIMOLI, C. G.; MAGINN, E. J.; ABREU, C. R. Force field comparison and thermodynamic property calculation of supercritical CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> using molecular dynamics simulations. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier BV, v. 368, p. 80–90, apr 2014.
- AIMOLI, C. G.; MAGINN, E. J.; ABREU, C. R. A. Transport properties of carbon dioxide and methane from molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 141, n. 13, p. 134101, oct 2014.
- ALAGHEMANDI, M. et al. The thermal conductivity and thermal rectification of carbon nanotubes studied using reverse non-equilibrium molecular dynamics simulations. *Nanotechnology*, v. 20, p. 115704, 03 2009.
- ALBA-SIMIONESCO, C. et al. Effects of confinement on freezing and melting. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 18, n. 6, p. R15–R68, jan 2006.
- ALGAER, E. A.; MÜLLER-PLATHE, F. Molecular dynamics calculations of the thermal conductivity of molecular liquids, polymers, and carbon nanotubes. *Soft Materials*, Informa UK Limited, v. 10, n. 1-3, p. 42–80, jan 2012.
- ANSELME, M. J.; GUDE, M.; TEJA, A. S. The critical temperatures and densities of the n-alkanes from pentane to octadecane. *Fluid Phase Equilibria*, v. 57, n. 3, p. 317 – 326, 1990. ISSN 0378-3812.
- ANTOUN, S.; SAGHIR, M. Z.; SRINIVASAN, S. Composition effect on thermophobicity of ternary mixtures: An enhanced molecular dynamics method. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 149, n. 3, p. 034502, jul 2018.
- BARROZO, S.; BENEDETTI, A. V. Mathematical approach of diffusion in the eletrochemical context. *Química Nova*, GN1 Genesis Network, 2015.
- BONELLA, S.; FERRARIO, M.; CICCOTTI, G. Thermal diffusion in binary mixtures: Transient behavior and transport coefficients from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 33, n. 42, p. 11281–11290, oct 2017.
- BROOKS, B. R. et al. CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley-Blackwell, v. 4, n. 2, p. 187–217, 1983.
- CARMICHAEL, L. T.; BERRY, V. M.; SAGE, B. H. Viscosity of a mixture of methane and butane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, American Chemical Society (ACS), v. 12, n. 1, p. 44–47, jan 1967.

- COLOMBANI, J. et al. A molecular dynamics study of thermal diffusion in a porous medium. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 4, n. 2, p. 313–321, jan 2002.
- CORDOMÍ, A.; CALTABIANO, G.; PARDO, L. Membrane protein simulations using amber force field and berger lipid parameters. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 8, n. 3, p. 948–958, 2012. PMID: 26593357.
- DARKEN, L. S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 41, p. 277–294, 04 2010.
- DAWASS, N. et al. Kirkwood-buff integrals from molecular simulation. *Fluid Phase Equilibria.*, 2018.
- DEDNAM, W.; BOTHA, A. E. Evaluation of kirkwood-buff integrals via finite size scaling: a large scale molecular dynamics study. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, v. 574, p. 012092, jan 2015.
- ESPOSITO, R. O. et al. *Compositional Grading in Oil and Gas Reservoirs*. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2017. ISBN 9780128124529.
- EVANS, D. J.; MORRISS, O. Non-newtonian molecular dynamics. *Computer Physics Reports*, Elsevier BV, v. 1, n. 6, p. 297–343, jul 1984.
- FAISSAT, B. et al. Fundamental statements about thermal diffusion for a multicomponent mixture in a porous medium. *Fluid Phase Equilibria*, v. 100, p. 209 – 222, 1994. ISSN 0378-3812.
- FOROUTAN, M.; FATEMI, S. M.; ESMAEILIAN, F. A review of the structure and dynamics of nanoconfined water and ionic liquids via molecular dynamics simulation. *The European Physical Journal E*, Springer Nature, v. 40, n. 2, feb 2017.
- FRANCO, L. F. M.; CASTIER, M.; ECONOMOU, I. G. Anisotropic parallel self-diffusion coefficients near the calcite surface: A molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 145, n. 8, p. 084702, aug 2016.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding Molecular Simulation, Second Edition: From Algorithms to Applications (Computational Science Series, Vol 1)*. [S.l.]: Academic Press, 2001. ISBN 0-12-267351-4.
- FRENTROP, H. et al. Transport diffusivities of fluids in nanopores by non-equilibrium molecular dynamics simulation. *Molecular Simulation*, Informa UK Limited, v. 38, n. 7, p. 540–553, jun 2012.
- FURTADO, F. A.; FIROOZABADI, A. Fickian and thermal diffusion coefficients of binary mixtures of isobutylbenzene and n-alkanes at different concentrations from the optical beam deflection technique. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 151, n. 2, p. 024202, jul 2019.
- FURTADO, F. A. et al. A low-disturbance nonequilibrium molecular dynamics algorithm applied to the determination of thermal conductivities. *AIChE Journal*, v. 61, n. 9, p. 2881–2890, sep 2015.

FURTADO, F. A. et al. Non-equilibrium molecular dynamics used to obtain soret coefficients of binary hydrocarbons mixtures. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, FapUNIFESP (SciELO), v. 32, n. 3, p. 683–698, sep 2015.

GALLIERO, G. et al. Impact of thermodiffusion on the initial vertical distribution of species in hydrocarbon reservoirs. *Microgravity Science and Technology*, Springer Nature, v. 28, n. 2, p. 79–86, nov 2015.

GALLIÉRO, G.; MONTEL, F. Nonisothermal gravitational segregation by molecular dynamics simulations. *Physical Review E*, American Physical Society (APS), v. 78, n. 4, oct 2008.

GALLIERO, G.; MONTEL, F. Understanding compositional grading in petroleum reservoirs thanks to molecular simulations. In: *EUROPEC/EAGE Conference and Exhibition*. [S.l.]: Society of Petroleum Engineers, 2009.

GE, S.; ZHANG, X.-X.; CHEN, M. A molecular dynamics simulation of the diffusivity of  $\text{O}_2$  in supercritical water. *International Journal of Thermophysics*, v. 31, n. 11, p. 2176–2186, Dec 2010.

GHORAYEB, K.; ANRAKU, T.; FIROOZABADI, A. Interpretation of the fluid distribution and GOR behavior in the yufutsu fractured gas-condensate field. In: *SPE Asia Pacific Conference on Integrated Modelling for Asset Management*. [S.l.]: Society of Petroleum Engineers, 2000.

GROOT, S. R. D.; MAZUR, P. *Non-equilibrium thermodynamics*. Dover ed. [S.l.]: Dover Publications, 2011. ISBN 0486647412.

GUBBINS, K. E. et al. The role of molecular modeling in confined systems: impact and prospects. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 13, n. 1, p. 58–85, 2011.

HANNAOUI, R. et al. Molecular dynamics simulations of heat and mass transport properties of a simple binary mixture in micro/meso-pores. *Chemical Physics*, Elsevier BV, v. 389, n. 1-3, p. 53–57, nov 2011.

HANNAOUI, R.; GALLIÉRO, G.; BONED, C. Molecular dynamics simulation of thermodiffusion and mass diffusion in structureless and atomistic micropores. *Comptes Rendus Mécanique*, Elsevier BV, v. 341, n. 4-5, p. 469–476, apr 2013.

HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 4, n. 1, aug 2012.

HARO, M. López de; COHEN, E. G. D. The enskog theory for multicomponent mixtures. iii. transport properties of dense binary mixtures with one tracer component. *The Journal of Chemical Physics*, v. 80, n. 1, p. 408–415, 1984.

HÜNENBERGER, P. H. Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations. In: *Advanced Computer Simulation*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2005. p. 105–149.

HØIER, L.; WHITSON, C. H. Compositional grading - theory and practice. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. [S.l.]: Society of Petroleum Engineers, 2000.

HOOVER, W. G. Nonequilibrium molecular dynamics. *Annual Review of Physical Chemistry*, Annual Reviews, v. 34, n. 1, p. 103–127, oct 1983.

HOWELL, R. C.; PROFFEN, T.; CONRADSON, S. D. Pair distribution function and structure factor of spherical particles. *Phys. Rev. B* 73, 094107 (2006), v. 4, out. 2006.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, v. 14, p. 33–38, 1996.

IKESHOJI, T.; HAFSKJOLD, B. Non-equilibrium molecular dynamics calculation of heat conduction in liquid and through liquid-gas interface. *Molecular Physics*, Informa UK Limited, v. 81, n. 2, p. 251–261, feb 1994.

JAMALI, S. H. et al. Finite-size effects of binary mutual diffusion coefficients from molecular dynamics. *Journal of Chemical Theory and Computation*, American Chemical Society (ACS), v. 14, n. 5, p. 2667–2677, apr 2018.

JORGENSEN, W. L.; MADURA, J. D.; SWENSON, C. J. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 106, n. 22, p. 6638–6646, oct 1984.

KENDALL, J.; MONROE, K. P. THE VISCOSITY OF LIQUIDS. II. THE VISCOSITY-COMPOSITION CURVE FOR IDEAL LIQUID MIXTURES.1. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 39, n. 9, p. 1787–1802, sep 1917.

KMIECIK, S. et al. Coarse-grained protein models and their applications. *Chemical Reviews*, American Chemical Society ACS, v. 116, n. 14, p. 7898–7936, jun 2016.

KRISHNA, R.; BATEN, J. M. van. The darken relation for multicomponent diffusion in liquid mixtures of linear alkanes: an investigation using molecular dynamics (MD) simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society (ACS), v. 44, n. 17, p. 6939–6947, aug 2005.

KUBO, R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, Physical Society of Japan, v. 12, n. 6, p. 570–586, jun 1957.

LEACH, A. *Molecular Modelling: Principles and Applications (2nd Edition)*. [S.l.]: Pearson, 2001. ISBN 0-582-38210-6.

LEAHY-DIOS, A.; FIROOZABADI, A. Molecular and thermal diffusion coefficients of alkane-alkane and alkane-aromatic binary mixtures: effect of shape and size of molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 111, n. 1, p. 191–198, jan 2007.

LEAIST, D. G.; HAO, L. Very large thermal separations for polyelectrolytes in salt solutions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, The Royal Society of Chemistry, v. 90, p. 1909–1911, 1994.

LECCE, S. D.; ALBRECHT, T.; BRESME, F. A computational approach to calculate the heat of transport of aqueous solutions. *Scientific Reports*, Springer Nature, v. 7, p. 44833, mar 2017.

LEGROS, J.-C. et al. Preparation of the KIBILI experiment. *Comptes Rendus Mécanique*, Elsevier BV, v. 341, n. 4-5, p. 455–461, apr 2013.

LIN, W. A review on shale reservoirs as an unconventional play - the history, technology revolution, importance to oil and gas industry, and the development future. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, Wiley, v. 90, n. 5, p. 1887–1902, oct 2016.

- LIU, X. et al. Fick diffusion coefficients of liquid mixtures directly obtained from equilibrium molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 115, n. 44, p. 12921–12929, nov 2011.
- LIU, X. et al. Diffusion coefficients from molecular dynamics simulations in binary and ternary mixtures. *International Journal of Thermophysics*, Springer Nature, v. 34, n. 7, p. 1169–1196, jul 2013.
- MACIEL, J. A. C. d. S. L.; ABREU, C. R. A.; TAVARES, F. W. CHEMICAL POTENTIALS OF HARD-CORE MOLECULES BY A STEPWISE INSERTION METHOD. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, scielo, v. 35, p. 277 – 288, 06 2018. ISSN 0104-6632.
- MAGINN, E. J. et al. Best practices for computing transport properties 1. self-diffusivity and viscosity from equilibrium molecular dynamics [article v1.0]. *Living Journal of Computational Molecular Science*, University of Colorado at Boulder, v. 1, n. 1, 2019.
- MANSOORI, G. A.; RICE, S. A. Confined fluids: Structure, properties and phase behavior. In: *Advances in Chemical Physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2014. p. 197–294.
- MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 14, p. 2569–2577, 1998.
- MARTÍNEZ, L. et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley-Blackwell, v. 30, n. 13, p. 2157–2164, oct 2009.
- MÜLLER-PLATHE, F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 106, n. 14, p. 6082–6085, apr 1997.
- MÜLLER-PLATHE, F. Reversing the perturbation in nonequilibrium molecular dynamics: An easy way to calculate the shear viscosity of fluids. *Physical Review E*, American Physical Society (APS), v. 59, n. 5, p. 4894–4898, may 1999.
- MORROW, B. H.; HARRISON, J. A. Vapor–liquid equilibrium simulations of hydrocarbons using molecular dynamics with long-range lennard-jones interactions. *Energy & Fuels*, v. 33, n. 2, p. 848–858, 2019.
- MOULTOS, O. A. et al. System-size corrections for self-diffusion coefficients calculated from molecular dynamics simulations: The case of CO<sub>2</sub>, n-alkanes, and poly(ethylene glycol) dimethyl ethers. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 145, n. 7, p. 074109, aug 2016.
- MOZAFFARI, S. H.; SRINIVASAN, S.; SAGHIR, M. Z. Evaluations of molecular dynamics methods for thermodiffusion in binary mixtures. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, ASME International, v. 9, n. 3, p. 031011, apr 2017.
- MUTISYA, S. M. et al. Molecular dynamics simulations of water confined in calcite slit pores: An NMR spin relaxation and hydrogen bond analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 121, n. 12, p. 6674–6684, mar 2017.

NATH, S. K.; ESCOBEDO, F. A.; PABLO, J. J. de. On the simulation of vapor–liquid equilibria for alkanes. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 108, n. 23, p. 9905–9911, jun 1998.

NIETO-DRAGHI, C.; AVALOS, J. Non-equilibrium momentum exchange algorithm for molecular dynamics simulation of heat flow in multicomponent systems. *Molecular Physics - MOL PHYS*, v. 101, p. 2303–2307, 07 2003.

NIETO-DRAGHI, C.; ÁVALOS, J. B.; ROUSSEAU, B. Computing the soret coefficient in aqueous mixtures using boundary driven nonequilibrium molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 122, n. 11, p. 114503, mar 2005.

NING, H. T.; WIEGAND, S. Experimental investigation of the soret effect in acetone/water and dimethylsulfoxide/water mixtures. *The Journal of chemical physics*, v. 125 22, p. 221102, 2006.

NYGÅRD, K. Local structure and density fluctuations in confined fluids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Elsevier BV, v. 22, p. 30–34, apr 2016.

ONSAGER, L. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 37, p. 405–426, Feb 1931.

PAPAVASILEIOU, K. D. et al. Molecular dynamics simulation of pure n-alkanes and their mixtures at elevated temperatures using atomistic and coarse-grained force fields. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 123, n. 29, p. 6229–6243, 2019.

PASSEY, Q. R. et al. From oil-prone source rock to gas-producing shale reservoir - geologic and petrophysical characterization of unconventional shale gas reservoirs. In: *International Oil and Gas Conference and Exhibition in China*. [S.l.]: Society of Petroleum Engineers, 2010.

PERRONACE, A. et al. Soret coefficient for liquid argon-krypton mixtures via equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics: A comparison with experiments. *Physical Review E*, American Physical Society (APS), v. 66, n. 3, sep 2002.

PERRONACE, A. et al. Soret and mass diffusion measurements and molecular dynamics simulations of n-pentane–n-decane mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 116, n. 9, p. 3718–3729, mar 2002.

PITAKBUNKATE, T. et al. Effect of confinement on pressure/volume/temperature properties of hydrocarbons in shale reservoirs. *SPE Journal*, Society of Petroleum Engineers (SPE), v. 21, n. 02, p. 621–634, apr 2016.

PLATTEN, J. K. The soret effect: A review of recent experimental results. *Journal of Applied Mechanics*, ASME International, v. 73, n. 1, p. 5, 2006.

PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, Elsevier BV, v. 117, n. 1, p. 1–19, mar 1995.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The properties of gases and liquids*. New York: McGraw-Hill, 2001.

RAHMAN, M.; SAGHIR, M. Thermodiffusion or soret effect: Historical review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Elsevier BV, v. 73, p. 693–705, jun 2014.

- RAMIREZ, T. R. et al. Comparative study of formation evaluation methods for unconventional shale gas reservoirs: Application to the haynesville shale (texas). In: *North American Unconventional Gas Conference and Exhibition*. [S.l.]: Society of Petroleum Engineers, 2011.
- ROUQUEROL, J. et al. Guidelines for the characterization of porous solids. In: *Characterization of Porous Solids III*. [S.l.]: Elsevier, 1994. p. 1–9.
- SANTOS, M. S. et al. Molecular dynamics simulation of n-alkanes and CO<sub>2</sub> confined by calcite nanopores. *Energy & Fuels*, American Chemical Society (ACS), v. 32, n. 2, p. 1934–1941, jan 2018.
- SETZMANN, U.; WAGNER, W. A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 k at pressures up to 100 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, AIP Publishing, v. 20, n. 6, p. 1061–1155, nov 1991.
- SHINODA, W.; SHIGA, M.; MIKAMI, M. Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 69, n. 13, apr 2004.
- SPEIGHT, J. G. Chapter 4 - reservoir fluids. In: SPEIGHT, J. G. (Ed.). *Introduction to Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands (Second Edition)*. Second edition. Boston: Gulf Professional Publishing, 2016. p. 123 – 175. ISBN 978-0-12-849906-1.
- SRINIVASAN, S.; SAGHIR, M. Z. Experimental approaches to study thermodiffusion – a review. *International Journal of Thermal Sciences*, Elsevier BV, v. 50, n. 7, p. 1125–1137, jul 2011.
- STÖCKELMANN, E.; HENTSCHKE, R. Adsorption isotherms of water vapor on calcite: a molecular dynamics-monte carlo hybrid simulation using a polarizable water model. *Langmuir*, American Chemical Society (ACS), v. 15, n. 15, p. 5141–5149, jul 1999.
- SWOPE, W. C. et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 76, n. 1, p. 637–649, jan 1982.
- TILDESLEY, M. P. A. e D. J. *Computer Simulation of Liquids*. [S.l.]: OXFORD UNIV PR, 2017. ISBN 0198803192.
- TRAVALLONI, L.; CASTIER, M.; TAVARES, F. W. Phase equilibrium of fluids confined in porous media from an extended peng–robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 362, p. 335 – 341, 2014. ISSN 0378-3812. Special Issue on PPEPPD 2013.
- TRAVALLONI, L. et al. Thermodynamic modeling of confined fluids using an extension of the generalized van der waals theory. *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 10, p. 3088 – 3099, 2010. ISSN 0009-2509.
- VAZ, R. V.; GOMES, J. R.; SILVA, C. M. Molecular dynamics simulation of diffusion coefficients and structural properties of ketones in supercritical co<sub>2</sub> at infinite dilution. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 107, p. 630 – 638, 2016. ISSN 0896-8446.
- VOGEL, E.; KÜCHENMEISTER, C.; BICH, E. Viscosity correlation for n-butane in the fluid region. *High Temperatures-High Pressures*, Old City Publishing, Inc, v. 31, n. 2, p. 173–186, 1999.

- VOGEL, M. Temperature-dependent mechanisms for the dynamics of protein-hydration waters: A molecular dynamics simulation study. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 113, n. 28, p. 9386–9392, jul 2009.
- WANG, J.-C.; FICHTHORN, K. A. Influence of molecular structure on the properties of confined fluids by molecular dynamics simulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier BV, v. 206, n. 1-3, p. 267–276, jul 2002.
- WANG, S. et al. Supercritical methane diffusion in shale nanopores: Effects of pressure, mineral types, and moisture content. *Energy & Fuels*, American Chemical Society (ACS), v. 32, n. 1, p. 169–180, dec 2017.
- WEINER, S. J. et al. A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 106, n. 3, p. 765–784, feb 1984.
- WIRNSBERGER, P.; FRENKEL, D.; DELLAGO, C. An enhanced version of the heat exchange algorithm with excellent energy conservation properties. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 143, n. 12, p. 124104, sep 2015.
- WOLD, I.; HAFSKJOLD, B. Nonequilibrium molecular dynamics simulations of coupled heat and mass transport in binary fluid mixtures in pores. *International Journal of Thermophysics*, v. 20, n. 3, p. 847–856, May 1999. ISSN 1572-9567.
- XIAO, S.; EDWARDS, S. A.; GRÄTER, F. A new transferable forcefield for simulating the mechanics of CaCO<sub>3</sub> crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 115, n. 41, p. 20067–20075, sep 2011.
- YAN, T. et al. Molecular dynamics simulation of ionic liquids: the effect of electronic polarizability. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 108, n. 32, p. 11877–11881, aug 2004.
- YEH, I.-C.; HUMMER, G. System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society (ACS), v. 108, n. 40, p. 15873–15879, oct 2004.
- YOUNGLOVE, B. A.; ELY, J. F. Thermophysical properties of fluids. II. methane, ethane, propane, isobutane, and normal butane. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, AIP Publishing, v. 16, n. 4, p. 577–798, oct 1987.
- ZHANG, M.; MÜLLER-PLATHE, F. Reverse nonequilibrium molecular-dynamics calculation of the soret coefficient in liquid benzene/cyclohexane mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 123, n. 12, p. 124502, sep 2005.

# **Anexos**

Tabela 13 – Resultados de densidade obtidos com o campo de força Trappe-UA para misturas de metano e n-bitano em diferentes temperaturas e pressões de 140 bar e resultados obtidos via equações de estado de Peng-Robinson

T /K	( $x_1$ )	$\rho_{\text{MD-NpT}} / \text{kg m}^{-3}$	$\rho_{\text{EOS-PR}} / \text{kg m}^{-3}$	Desvio [%]
300	0.01	591.96±0.67	627.25	5.63%
	0.10	572.54±0.36	609.91	6.13%
	0.25	534.81±0.47	569.71	6.13%
	0.40	485.26±0.51	510.88	5.02%
	0.50	444.07±0.22	457.79	3.00%
	0.75	281.64±1.49	266.76	-5.58%
	0.99	113.36±0.01	115.60	1.94%
T /K	( $x_1$ )	$\rho_{\text{MD-NpT}} / \text{kg m}^{-3}$	$\rho_{\text{EOS-PR}} / \text{kg m}^{-3}$	Desvio [%]
345	0.01	544.91±0.17	576.21	5.43%
	0.10	523.15±0.48	552.01	5.23%
	0.25	478.40±0.31	497.27	3.80%
	0.40	418.94±0.70	419.13	0.05%
	0.50	364.88±1.49	352.02	-3.65%
	0.75	189.81±0.82	182.32	-4.11%
	0.99	88.75±0.07	90.61	2.06%
T /K	( $x_1$ )	$\rho_{\text{MD-NpT}} / \text{kg m}^{-3}$	$\rho_{\text{EOS-PR}} / \text{kg m}^{-3}$	Desvio [%]
390	0.01	492.90±0.19	514.53	4.20%
	0.10	466.71±0.22	481.68	3.11%
	0.25	411.29±0.53	409.73	-0.38%
	0.40	333.21±1.06	317.03	-5.10%
	0.50	270.20±0.68	253.44	-6.61%
	0.75	141.82±0.46	139.90	-1.37%
	0.99	74.41±0.12	75.74	1.76%

Tabela 14 – Resultados de viscosidade como uma função da temperatura e da composição para uma mistura de metano e n-butano.

T [K]	$(x_1)$	Viscosity /10 <sup>-5</sup> Pa.s	Viscosidade /10 <sup>-5</sup> Pa.s	Desvio [%]
		Kendall and Monroe	Green-Kubo (MD)	
300	0.00	18.433	-	-
	0.01	18.126	13.60 ± 0.36	24.97%
	0.10	15.511	12.60 ± 0.70	18.77%
	0.25	11.735	10.08 ± 0.54	14.07%
	0.40	8.627	7.89 ± 0.71	8.54%
	0.50	6.894	6.99 ± 0.12	-1.34%
	0.75	3.610	3.11 ± 0.12	13.95%
	0.99	1.642	1.52 ± 0.07	7.42%
	1.00	1.581	-	-
345	0.00	12.893	-	-
	0.01	12.700	10.26 ± 0.43	19.23%
	0.10	11.045	9.51 ± 0.27	13.87%
	0.25	8.618	7.22 ± 0.07	16.25%
	0.40	6.576	5.56 ± 0.40	15.39%
	0.50	5.411	4.38 ± 0.04	19.05%
	0.75	3.119	2.02 ± 0.04	35.27%
	0.99	1.635	1.63 ± 0.04	0.26%
	1.00	1.587	-	-
390	0.00	9.228	-	-
	0.01	9.107	7.62 ± 0.49	16.29%
	0.10	8.070	6.50 ± 0.55	19.46%
	0.25	6.523	5.40 ± 0.45	17.19%
	0.40	5.186	3.57 ± 0.15	31.08%
	0.50	4.406	2.75 ± 0.11	37.68%
	0.75	2.805	1.71 ± 0.02	39.03%
	0.99	1.687	1.60 ± 0.10	4.97%
	1.00	1.648	-	-

Tabela 15 – Resultados do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan ( $D_{MS}$ ), e obtidos pela relação de Darken ( $D_{Darken}$ )

T /K	( $x_1$ )	$D_{MS} /10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{Darken} /10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Desvio [%]
300	0.01	1.43±0.02	1.47	2.89%
	0.10	1.58±0.16	1.54	-2.58%
	0.25	1.82±0.06	1.68	-8.64%
	0.40	1.93±0.02	1.92	-0.35%
	0.50	2.49±0.21	2.13	-17.07%
	0.75	4.09±0.14	3.58	-14.37%
	0.99	7.35±0.00	7.07	-3.93%
T /K	( $x_1$ )	$D_{MS} /10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{Darken} /10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Desvio [%]
345	0.01	1.96±0.12	2.13	7.59%
	0.10	2.35±0.27	2.29	-2.59%
	0.25	2.52±0.17	2.54	0.70%
	0.40	3.21±0.13	3.03	-6.04%
	0.50	4.16±0.28	3.55	-17.21%
	0.75	7.71±0.48	6.61	-16.65%
	0.99	9.03±0.61	8.81	-2.45%
/K	( $x_1$ )	$D_{MS} /10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{Darken} /10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Desvio [%]
390	0.01	3.26±0.32	3.16	-3.27%
	0.10	3.38±0.28	3.41	0.94%
	0.25	4.29±0.48	3.99	-7.52%
	0.40	5.46±0.07	5.14	-6.35%
	0.50	6.84±0.55	6.35	-7.64%
	0.75	11.68±0.00	10.12	-15.44%
	0.99	12.48±0.00	13.03	4.23%