

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

DISSERTAÇÃO

**DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO E
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MISTURAS BINÁRIAS
DE METANO E DIÓXIDO DE CARBONO E DE MISTURAS
TERNÁRIAS DE METANO, DIÓXIDO DE CARBONO E ÁGUA
CONFINADAS EM POROS DE CALCITA UTILIZANDO A
DINÂMICA MOLECULAR**

DAVID TAVARES FERREIRA

2020



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

**DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO E
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MISTURAS BINÁRIAS
DE METANO E DIÓXIDO DE CARBONO E DE MISTURAS
TERNÁRIAS DE METANO, DIÓXIDO DE CARBONO E ÁGUA
CONFINADAS EM POROS DE CALCITA UTILIZANDO A
DINÂMICA MOLECULAR**

DAVID TAVARES FERREIRA

Sob orientação do Professor Dr.

Filipe Arantes Furtado

Dissertação 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.

Seropédica, RJ
2020

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

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

F383d Ferreira, David Tavares, 1993-
Determinação dos Coeficientes de Difusão e
Propriedades Termodinâmicas de Misturas Binárias de
Metano e Dióxido de Carbono e de Misturas Ternárias
de Metano, Dióxido de Carbono e Água Confinadas em
Poros de Calcita Utilizando a Dinâmica Molecular /
David Tavares Ferreira. - Seropédica, 2020.
152 f.: il.

Orientador: Filipe Arantes Furtado.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2020.

1. Reservatórios não convencionais. 2. Dinâmica
Molecular. 3. Coeficiente de difusão. 4. Perfil de
densidade. I. Furtado, Filipe Arantes, 1987-, orient.
II Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Programa de 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

DAVID TAVARES FERREIRA

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 em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 10/12/2020.

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

Filipe Arantes Furtado. Dr. UFRRJ. (Orientador/Presidente da banca)

Frederico Wanderley Tavares. Dr. UFRJ.

Luís Américo Calçada. Dr. UFRRJ



Emitido em 2020

TERMO Nº 517/2020 - PPGEQ (12.28.01.00.00.00.42)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 11/12/2020 22:27)

FILIPPE ARANTES FURTADO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQ (12.28.01.00.00.00.45)
Matrícula: 2324368

(Assinado digitalmente em 11/12/2020 12:39)

LUIS AMERICO CALCADA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQ (12.28.01.00.00.00.45)
Matrícula: 2181679

(Assinado digitalmente em 13/12/2020 12:28)

FREDERICO WANDERLEY TAVARES
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 755.431.507-25

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número:
517, ano: **2020**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **10/12/2020** e o código de verificação: **384f3e436f**

Dedico este trabalho à minha avó, Marcolina Moraes (*in memoriam*), por sempre acreditar no meu potencial e me apoiar incansavelmente durante toda a caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, por me guiar em toda esta caminhada, por me levantar nos momentos em que caí e por não me deixar desistir nos momentos em que tive que levantar; a Nossa Senhora, por interceder por mim junto ao Pai e por me proteger sempre com seu manto de sagrado.

Aos meus pais, Cláudio e Gloria, pelo apoio incondicional em todas as minhas decisões, pelo incentivo durante todas as etapas e principalmente por serem meu porto seguro.

À minha irmã Mayana, meu cunhado Wanderson e minha afilhada Maria Valentina, por sempre me mostrarem um jeito leve de seguir em frente, por ouvirem minhas reclamações da vida e, principalmente, por me fazerem rir.

À minha companheira Cláudia, por seguir ao meu lado, compreendendo quando estava nervoso, ajudando-me a levantar das quedas e por dividir tantos momentos felizes comigo.

Ao meu orientador, Filipe Arantes Furtado, pela disponibilidade durante toda a caminhada, pelos ensinamentos transmitidos e pelas discussões edificantes em todo o processo. Obrigado por confiar em mim em todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório ATOMS-UFRJ, por me permitir acesso ao supercomputador Lobo Carneiro, sem cujo apoio a construção desse trabalho não seria possível.

Aos amigos do mestrado, com quem compartilhei bons momentos e boas risadas, mas que também me ajudaram a seguir em frente nos momentos difíceis comuns a todos.

Aos amigos novos e antigos pelos momentos de descontração que ajudaram a tornar a caminhada um pouco mais leve.

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.

RESUMO

FERREIRA, D. T. **Determinação dos coeficientes de difusão e propriedades termodinâmicas de misturas binárias de metano e dióxido de carbono e de misturas ternárias de metano, dióxido de carbono e água confinadas em poros de calcita utilizando a dinâmica molecular.** 2020. 152 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

A exploração de reservatórios não convencionais, principalmente reservatórios de gás, tem mostrado grande potencial na produção de gás natural. Entender o comportamento dos fluidos sob efeito de confinamento é um dos passos mais importantes no desenvolvimento de técnicas de melhoria de recuperação de componentes de petróleo. O efeito de confinamento em escala nanométrica induz uma modificação no comportamento dos fluidos, tanto em propriedades estruturais quanto em propriedades de transporte, que passam a não se comportar de maneira isotrópica como observado em condição *bulk*. O objetivo deste trabalho é obter propriedades estruturais e os coeficientes de difusão de misturas binárias de metano e dióxido de carbono e ternárias contendo metano, dióxido de carbono e água, confinadas em poros do tipo fenda, utilizando a calcita como meio confinante. Simulações por dinâmica molecular em equilíbrio foram utilizadas para determinar propriedades estruturais e de transporte das misturas submetidas a temperaturas encontradas em reservatórios. Primeiramente determinou-se a densidade média das misturas de interesse por simulação em condição *bulk* no *ensemble* NPT a uma temperatura de 300 K e pressão de 30 MPa. A partir desses resultados, para estudar o efeito de confinamento, as misturas resultantes foram confinadas em poros de calcita (1014) do tipo fenda com aberturas de 20 Å e 50 Å. As frações molares dos sistemas binários variaram entre 0 a 1 e nas misturas ternárias variou-se a fração molar total de água no poro entre 0,1 a 0,9 enquanto mantinha-se constante a relação metano/dióxido de carbono entre 0,2 e 0,8. A propriedade estrutural estudada foi o perfil de densidade, onde em misturas binárias observou-se uma adsorção preferencial à parede do dióxido de carbono e nas misturas ternárias a água apresentou uma afinidade maior com a calcita. Em relação à propriedade de transporte, o coeficiente de autodifusão foi estudado, mostrando ter grande dependência da abertura do poro, das moléculas de fluido envolvidas e da densidade dentro do poro. Pode-se concluir que a utilização tanto de água, quanto de dióxido de carbono podem ajudar na recuperação de gás em reservatórios com predominância de calcita em sua matriz rochosa.

Palavras-chave: Reservatórios não convencionais; Dinâmica Molecular; Coeficiente de difusão; Perfil de densidade.

ABSTRACT

FERREIRA, D. T. **Determination of diffusion coefficients and thermodynamic properties of binary mixtures of methane and carbon dioxide and ternary mixtures of methane, carbon dioxide and water confined in calcite pores using molecular dynamics.** 2020. 152 p. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering, Chemical Technology). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

The exploration of unconventional reservoirs, mainly gas reservoirs, has shown great potential in the production of natural gas for the next decades. Thus, understanding the behavior of fluids under confinement is one of the most important steps in the development of techniques for improving the recovery of oil components. The confinement effect on a nanoscale modifies the behavior of fluids, both in structural and transport properties, which do not behave in an isotropic manner as observed in bulk condition. The objective of this dissertation was to obtain structural properties and the diffusion coefficients of binary methane and carbon dioxide and ternary mixtures containing methane, carbon dioxide and water confined in calcite slit pores. For this purpose, equilibrium molecular dynamics was used to determine structural and transport properties of mixtures subjected to temperatures found in reservoirs. First, the average density of the mixtures of interest was determined by simulation in bulk condition in the NPT ensemble at 300 K and 30 MPa. Then, to study the confinement effect, the resulting mixtures were confined in slit-like calcite (1014) pores with 20 Å and 50 Å openings. The molar fractions of the binary systems varied between 0 to 1 and in the ternary mixtures the total molar fraction of water in the pore varied between 0.1 to 0.9 while the methane/carbon dioxide ratio was kept constant between 0.2 and 0.8. The structural property studied was the density profile, where in binary mixtures a preferential adsorption was observed to the carbon dioxide wall and in ternary mixtures, water showed a greater affinity with calcite. Regarding the transport property, the self-diffusion coefficient was studied, showing a great dependence on the opening of the pore, on the fluid molecules involved and on the density inside the pore. It can be concluded that the use of both water and carbon dioxide can help in the recovery of gas in reservoirs with a predominance of calcite in its rocky matrix.

Keywords: Unconventional reservoirs, molecular dynamics, diffusion coefficients, density profiles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Localização de reservatórios não convencionais de óleo e gás espalhados pelo mundo e estimativas de reservas tecnicamente recuperáveis em 2016. Esquema de cores: azul escuro representa produção de gás de fontes não convencionais, azul claro representa potenciais fronteiras de produção de gás de fontes não convencionais. (tcf: trilhões de pés cúbicos, Gbbl: bilhões de barris. Fonte: Adaptado Zoback e Kohli (2019).	5
Figura 2.2: Representação de sistema bidimensional sujeito a condições de contorno periódicas. Fonte: Allen e Tildesley (2017).	10
Figura 2.3: Representação de sistema bidimensional sujeito a condições de contorno Periódicas. A linha tracejada representa a esfera com raio de corte máximo para que a condição de imagem mínima seja respeitada. Fonte: Autoria Própria	11
Figura 2.4: Figura representativa se um sistema 2D com 7 moléculas. r_c é raio de corte, r_v é raio da esfera da lista de vizinhos que contempla o raio de corte mais o <i>skin</i> . A molécula roxa não faz parte da lista de vizinhos. As moléculas verde e azul clara não fazem parte do cálculo da força sentida pela molécula laranja. Fonte: Autoria Própria	11
Figura 2.5: Esquema representativo do Potencial de Lennard-Jones. Fonte: Adaptado de Generalic (2018).	13
Figura 2.6: Exemplos de interações mais comumente encontradas em campos de força. Interação intramoleculares incluem vibração de ligação a), vibração de ângulo b) e torsão de diedros c). Torção de ângulos impróprios não mostrados. Interação intermoleculares consistem na interação de van der Waals d) e interação eletrostáticas e). Fonte: Adaptado de Lindahl (2015)	13
Figura 2.7: Plot 3D de um sistema contendo Metano e Etano confinados em poros de Calcita. Fonte: Spera; Franco (2020).	29
Figura 2.8: Perfil de densidade de n-octano em poros de dolomita de diferentes aberturas. Sistemas a 353 K e 30 MPa. Fonte: (SUI et al., 2020)	30
Figura 2.9: Coeficiente de Difusão Local de Dióxido de Carbono dentro do espaçamento dos poros de sistemas contendo: (a) CO ₂ -Propano e (b) CO ₂ -Propano-Tolueno. O eixo x representa a abertura de poro normalizada Fonte: Adaptado de Mohammed e Gadikota (2019)	31
Figura 3.1: Figura representativa da célula unitária de calcita (1014) Fonte: Stöckelmann e Hentschke (1999)	45

Figura 3.2: Representação da superfície dos poros de Calcita (1014). Esquema de cores: carbonos em cinza, oxigênios em vermelho e cálcios em verde. Fonte: Dalla (2019)...	47
Figura 4.1: Dados da variação do coeficiente de difusão traçador do metano com o tamanho da caixa de simulação. Dados de uma mistura binária metano/dióxido de carbono contendo 46,4% molar de metano submetidos a uma temperatura de 323 K e pressão de 27,7 MPa. Pontos em azul representam os dados sem correção e a linha azul representa um ajuste linear dos dados. Pontos em laranja representam os dados corrigidos pela equação de Yeh-Hummer e a linha laranja é a média dos dados corrigidos.	58
Figura 4.2: Dados da variação do coeficiente de difusão traçador do dióxido de carbono com o tamanho da caixa de simulação. Dados de uma mistura binária metano/dióxido de carbono contendo 46,4% molar de metano submetidos a uma temperatura de 323 K e pressão de 27,7 MPa. Pontos em azul representam os dados sem correção e a linha azul representa um ajuste linear dos dados. Pontos em laranja representam os dados corrigidos pela equação de Yeh-Hummer e a linha laranja é a média dos dados corrigidos.....	58
Figura 4.3: Figura ilustrativa da configuração inicial de um poro de calcita (1014) contendo metano puro em seu interior. Esquema de cores: em vermelho os átomos de oxigênio, em azul os átomos de carbono, em amarelo os átomos de cálcio e em branco os átomos de hidrogênio.	61
Figura 4.4: Perfil de densidade de um sistema binário (CH ₄ -CO ₂) contendo 0,4 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K	63
Figura 4.5: Perfil de fração molar de um sistema binário (CH ₄ -CO ₂) contendo 0,4 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K.....	63
Figura 4.6: Perfis de densidade combinados de metano de um sistema binário (CH ₄ -CO ₂) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x _{CH₄}).....	64
Figura 4.7: Perfis de densidade combinados de dióxido de carbono de um sistema binário (CH ₄ -CO ₂) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x _{CH₄})	64

Figura 4.8: Perfis de fração molar de um sistema binário (CH ₄ -CO ₂) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x _{CH₄})	65
Figura 4.9: Perfis de densidade combinados de metano de um sistema binário (CH ₄ -CO ₂) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x _{CH₄}).....	66
Figura 4.10: Perfis de densidade de um sistema binário (CH ₄ -CO ₂) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x _{CH₄})	66
Figura 4.11: Perfis de fração molar de um sistema binário (CH ₄ -CO ₂) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x _{CH₄}).....	67
Figura 4.12: Perfis de densidade do metano em sistemas ternários (CH ₄ -CO ₂ -H ₂ O) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300K. Fração molar de água de 0,30. Frações molares de metano em base seca (x _{CH₄}).....	68
Figura 4.13: Perfis de densidade do dióxido de carbono em sistemas ternários (CH ₄ -CO ₂ -H ₂ O) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300K. Fração molar de água de 0,30. Frações molares de metano em base seca (x _{CH₄}).	68
Figura 4.14: Perfis de densidade de água em sistemas ternários (CH ₄ -CO ₂ -H ₂ O) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300K. Fração molar de água de 0,30. Frações molares de metano em base seca (x _{CH₄}).....	69
Figura 4.15: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH ₄ -CO ₂ -H ₂ O) contendo 0,6 de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,3.	69
Figura 4.16: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH ₄ -CO ₂ -H ₂ O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,1.....	70
Figura 4.17: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH ₄ -CO ₂ -H ₂ O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,1.....	70
Figura 4.18: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH ₄ -CO ₂ -H ₂ O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,3.....	70

Figura 4.19: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,3.....	71
Figura 4.20: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,7.....	71
Figura 4.21: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,7.....	71
Figura 4.22: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,9.....	72
Figura 4.23: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,9.....	72
Figura 4.24: Deslocamento Quadrático Médio (MSD) de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) contendo 0,4 em fração molar de metano confinado em poro do tipo fenda de calcita (1014) com 50 Å a 300 K. Painel (a) corresponde ao deslocamento quadrático médio do metano e painel (b) corresponde a deslocamento quadrático médio do dióxido de carbono. Curva amarela corresponde ao MSD na direção x, curva azul corresponde ao MSD na direção y, curva verde corresponde ao MSD na direção z, e curva laranja corresponde a MSD nas direções x e y.....	74
Figura 4.25: Coeficiente de Difusão Traçador do metano de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) confinado em poros de calcita (1014) com de 20 Å e 50 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x_{CH_4}).....	75
Figura 4.26: Perfis de fração molar de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares médias de metano (x_{CH_4}). Painel (a) representa o poro de 20 Å e painel (b) representa o poro de 50 Å.....	76
Figura 4.27: Coeficiente de Difusão Traçador do dióxido de carbono de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) confinado em poros de calcita (1014) com de 20 Å e 50 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x_{CH_4}).	78

Figura 4.28: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,8 de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3..... 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Condições de simulação em ambiente bulk utilizadas na determinação da densidade média das misturas para estudo do efeito de confinamento. Sistemas ternários contendo diferentes teores totais de água	34
Tabela 3.2: Resumo de sistemas estudados em condição bulk. Condições de temperatura (K), pressão (MPa) e fração molar são mostradas abaixo.	35
Tabela 3.3: Parâmetros de interação dos campos de força OPLS-AA e TraPPE-UA para descrição das moléculas de metano.	39
Tabela 3.4: Parâmetros de interação dos campos de força Cygan et. al. (2012) e EPM2 para descrição das moléculas de dióxido de carbono.	40
Tabela 3.5: Parâmetros de interação dos campos de força SPC/E e TIP4P/2005 para descrição das moléculas de água.	41
Tabela 3.6: Resumo dos sistemas bulk estudados na etapa de validação dos campos de força. As propriedades e condições de simulação de cada sistema estão descritas abaixo.	45
Tabela 3.7: Posição dos átomos na célula unitária de Calcita (1014) usadas nas simulações em ambiente confinado	46
Tabela 3.8: Parâmetros do campo de força representativos da Calcita (1014) retirados do trabalho de Xiao, Edwards e Gräter (2011).	47
Tabela 4.1: Dados de densidade obtidos por dinâmica molecular para substâncias puras a 323 K e 30 MPa comparadas com dados retirados no NIST database. O símbolo σ representa o desvio padrão dos dados simulados	50
Tabela 4.2: Dados de densidade (ρ) obtidos por dinâmica molecular de uma mistura binária de metano e dióxido de carbono. Simulações realizadas a 300 K e 30,405 MPa contendo 0,332 de metano em sua composição. Dados simulados foram comparadas com dados experimentais retirados do trabalho de Hwang et al. (1997). O símbolo σ representa o desvio padrão dos dados simulados.	51
Tabela 4.3: Dados de viscosidade (μ) obtidos por dinâmica molecular em equilíbrio para componentes puros a 323 K e 30 MPa e comparadas com resultados experimentais. O símbolo σ representa o desvio padrão dos dados simulados.	53
Tabela 4.4: Dados de viscosidade obtidos por dinâmica molecular em equilíbrio de uma mistura binária de metano e dióxido de carbono a 323 K e 27,7 MPa contendo 0,464 de metano em sua composição. Os dados simulados foram comparados com resultados	

experimentais de Dewitt e Thodos (1966). O símbolo σ representa o desvio padrão dos dados simulados.....	55
Tabela 4.5: Dados de coeficiente de autodifusão obtidos por dinâmica molecular em equilíbrio de componentes puros. MD correspondem a dados sem correção e MD + YH correspondem dados com correção de Yeh-Hummer (2004). A incerteza é representada por $2 \times \sigma$, sendo σ o desvio padrão dos dados.	56
Tabela 4.6: Resultados de densidade dos sistemas estudados a 300 K e 30 MPa em ambiente bulk. Sistemas binários contendo metano e dióxido de carbono. Sistemas ternários contendo metano, dióxido de carbono e água. Frações molares em base seca para sistemas ternários.....	60
Tabela 4.7: Dimensão das componentes x e y dos poros utilizados nas simulações em ambiente confinado. Sistemas binários contendo metano e dióxido de carbono. Sistemas ternários contendo metano, dióxido de carbono e água. Nos sistemas ternários, quantidade total de água está representado em frações molares.	61
Tabela 4.8: Coeficientes de Difusão Traçador médio de misturas ternárias (CH ₄ -CO ₂ -H ₂ O) confinadas em poro do tipo fenda de calcita (1014) com 20 Å a 300 K. Subscrito 1 refere-se ao metano, 2 ao dióxido de carbono e 3 de água. Poro contendo 0,3 de água. Composições de metano em base seca. A incerteza é representada por $2 \times \sigma$, sendo σ o desvio padrão dos dados.	79
Tabela 4.9: Coeficientes de Difusão Traçador médio de misturas ternárias (CH ₄ -CO ₂ -H ₂ O) confinadas em poro do tipo fenda de calcita (1014) com 50 Å a 300 K. Subscrito 1 refere-se ao metano, 2 ao dióxido de carbono e 3 de água. Poro contendo 0,3 de água. Composições de metano em base seca. A incerteza é representada por $2 \times \sigma$, sendo σ o desvio padrão dos dados.	81
Tabela 4.10: Coeficientes de Difusão Traçador médio de misturas ternárias (CH ₄ -CO ₂ -H ₂ O) confinadas em poro do tipo fenda de calcita (1014) com 20 Å a 300 K. Subscrito 1 refere-se ao metano, 2 ao dióxido de carbono e 3 de água. Poro contendo 0,9 de água. Composições de metano em base seca. A incerteza é representada por $2 \times \sigma$, sendo σ o desvio padrão dos dados.	83
Tabela 4.11: Coeficientes de Difusão Traçador médio de misturas ternárias (CH ₄ -CO ₂ -H ₂ O) confinadas em poro do tipo fenda de calcita (1014) com 50 Å a 300 K. Subscrito 1 refere-se ao metano, 2 ao dióxido de carbono e 3 de água. Poro contendo 0,9 de fração molar de água. Composições de metano em base seca. A incerteza é representada por $2 \times \sigma$, sendo σ o desvio padrão dos dados.	84

SUMÁRIO

RESUMO.....	VIII
ABSTRACT	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS	XV
Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos.....	2
Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Reservatórios de Petróleo	4
2.1.1 Gradação Composicional.....	5
2.2 Simulação Molecular	7
2.2.1 Condições de Contorno Periódicas.....	9
2.2.2 Campos de Força	12
2.3 Determinação de Propriedades de Transporte Utilizando a Dinâmica Molecular	17
2.3.1 Dinâmica Molecular em Equilíbrio	18
2.4 Propriedade de Transporte em Fluidos Confinados	28
Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Detalhes Gerais.....	33
3.2 Sistemas Estudados.....	33
3.2.1 Sistemas Confinados	34
3.2.2 Sistemas <i>Bulk</i>	35
3.3 Campos de Força	36
3.4 Validação dos Campos de Força	42
3.4.1 Densidade	42
3.4.2 Viscosidade e Coeficiente de Autodifusão	43
3.5 Construção do Modelo de Poro de Calcita	45
3.6 Propriedades Estudadas sob Efeito de Confinamento	47
Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1 Validação dos Campos de Força	49
4.1.1 Densidade	50
4.1.2 Viscosidade.....	52
4.1.3 Coeficiente de Autodifusão	55

4.1.4 Escolha de Campos de Força.....	59
4.2 Fluidos Confinados.....	60
4.2.1 Perfis de Densidade	61
4.2.2 Coeficientes de Autodifusão Médio	73
Capítulo 5 – CONCLUSÕES.....	85
5.1 Considerações Finais	85
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
APÊNCICES	100
Apêndice A – Resumo dos Sistemas Estudados.....	100
Apêndice B – Perfis de Densidade e Frações Molares dos Sistemas Confinados....	103
Apêndice C – Coeficientes de Difusão Traçador dos sistemas Confinados.....	132

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O entendimento da dinâmica de funcionamento de um reservatório de petróleo é de suma importância para o desenvolvimento de técnicas de recuperação do óleo ou do gás contidos nos reservatórios. Dados nacionais e internacionais mostram que a produção de recursos de petróleo tem crescido na última década. Algumas empresas como British Petroleum e Shell mostraram que, pelo menos até 2030, mesmo com o aumento do uso de energia renováveis, grande parte do consumo de energia será advinda de combustíveis fósseis. O gás natural terá grande destaque nesse mercado pelo descobrimento de quantidades substanciais deste gás em reservatórios não convencionais em todo o mundo.

A classe de reservatórios não convencionais geralmente é definida como sendo reservatórios que necessitam de algum processo de recuperação diferente das práticas convencionais. Esses reservatórios exigem soluções assertivas de recuperação que devem superar as restrições econômicas para que sua recuperação seja viável economicamente. O aumento de exploração de fontes não convencionais tem estimulado a pesquisa com o intuito de entender os mecanismos de armazenamento de gás, estudo de coeficientes de transporte sob efeitos de confinamento, entre outros fenômenos.

O consumo de combustíveis fósseis lança enormes quantidades de gases do efeito na atmosfera, principalmente o dióxido de carbono, o que contribui para o agravamento do aquecimento do planeta. A Agência Internacional de Energia afirma que uma das soluções em larga escala é o investimento em captura e armazenamento de carbono. Algumas formas de armazenamento geológico do dióxido de carbono podem ser citadas como injeção de gás em aquíferos salinos, armazenamento em poços de óleo e gás esgotados e recuperação avançada de componentes de petróleo.

A recuperação avançada tanto de óleo como de gás é uma das alternativas empregadas com a finalidade de armazenar subterraneamente o dióxido de carbono e aumentar a produção desses reservatórios. A injeção do dióxido de carbono aumentaria o volume de produção do reservatório por expulsar os componentes do petróleo (óleo e/ou gás) enquanto ficaria adsorvido nas rochas que compõem o reservatório. Desta forma, o entendimento das interações dos fluidos com a rocha, as modificações causadas pelo efeito de confinamento, as propriedades estruturais e de transporte dos componentes envolvidos no processo precisam ser bem entendidos para que a recuperação seja feita de forma eficaz.

Os experimentos nas condições em que os processos de extração acontecem são de difícil controle pois usualmente ocorrem a elevadas pressões e temperaturas. O aparato experimental existente pode não ser suficiente para a completa descrição de todos os processos envolvidos e aqueles que estão disponíveis ainda são extremamente sofisticados e, por consequência, bastante custosos. O estudo por simulação molecular tem sido uma alternativa, pois permite o entendimento dos fenômenos em escala microscópica e pode ajudar a entender o comportamento dos fluidos sob efeito de confinamento que ainda não é acessível via experimento. A utilização da simulação deve ser cautelosa, pois existem lacunas a serem preenchidas, como por exemplo, problemas de tamanho finito, representação adequada de certas propriedades pelos campos de força, entre outros. Ainda assim, é uma área que pode contribuir muito para o melhoramento de técnicas já usadas e a proposição de novas metodologias.

Diante do exposto, neste trabalho um poro de calcita (1014) do tipo fenda com aberturas de 20 Å e 50 Å foi estudado utilizando condições encontradas em reservatórios. Diferentemente do que se encontra na literatura, este trabalho utilizou a densidade média das misturas de interesse que foram determinadas através de simulações em condição *bulk* no *ensemble* NPT a uma temperatura de 300 K e pressão de 30 MPa. Com o intuito de tentar entender como o efeito de confinamento modifica as propriedades das misturas de fluidos, as misturas com densidades médias determinadas foram confinadas nos poros de calcita com as duas aberturas mencionadas anteriormente. As misturas binárias foram simuladas com fração molar de metano variando entre 0 e 1, já as misturas ternárias foram simuladas variando a fração molar total de água entre 0,1 a 0,9, enquanto que a relação metano/dióxido de carbono variou de 0,2 a 0,8. As misturas escolhidas também são representativas de moléculas encontradas em reservatórios e também utilizadas na recuperação de gás e fraturamento hidráulico. Até o presente, existem poucos, ou quase nenhum estudo na literatura que leve em consideração a diversidade de sistemas ternários abordadas neste trabalho.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação é determinar propriedades de transporte de diferentes misturas com potencial aplicabilidade na gradação composicional de

reservatórios de petróleo. Para atingi-lo, fazem-se necessários os seguintes objetivos específicos:

- Utilizar a dinâmica molecular em equilíbrio para simular sistemas confinados em escala nanométrica;
- Simular sistemas confinados em poros de calcita (1014) submetidos a uma temperatura de 300 K;
- Estudar os efeitos de confinamento em propriedades de transportes e estruturais de misturas a partir da densidade média dos sistemas em condição *bulk*;
 - Determinar coeficiente de difusão traçador de misturas binárias contendo metano e dióxido de carbono e misturas ternárias contendo metano, dióxido de carbono e água
 - Determinar perfis de densidade e perfis de fração molar das misturas anteriormente citadas.

Esta dissertação está dividida em mais quatro capítulos. O Capítulo 2 é referente à Revisão Bibliográfica, em que são mostrados alguns dos problemas enfrentados na indústria do petróleo, aspectos da dinâmica molecular, estudos na determinação de propriedades de transporte em condição *bulk* e em sistemas confinados. O Capítulo 3 descreve a metodologia seguida na validação dos campos de força, desenvolvimento da parede confinante e da metodologia das simulações em ambiente confinado. No Capítulo 4, os resultados obtidos pelas simulações deste trabalho são descritos, discutidos e comparados com resultados da literatura. Por fim, o Capítulo 5 trata das principais conclusões acerca dos resultados, assim como sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Um sistema natural que contenha elementos e processos essenciais capazes de gerar condições para que gás e/ou óleo se acumule é chamado de sistema petrolífero. O petróleo tem sua formação numa rocha sedimentar chamada *rocha geradora*, a qual deve ter a quantidades suficientes de matéria orgânica para que aconteça a degradação de querogênio e formação de hidrocarbonetos e consequente acumulação desses (SPEIGHT, 2017).

O processo de acumulação é seguido do processo de expulsão do petróleo (óleo e/ou gás) para a *rocha reservatório* (ARAÚJO et al., 2015). As rochas reservatórias podem ser arenitos, calcarenitos e rochas sedimentares que apresentem porosidade e permeabilidade suficientes para que ocorra a acumulação do petróleo (THOMAS, 2004). Após a formação do petróleo e expulsão da rocha geradora, o petróleo continua a fluir pela rocha porosa (rocha reservatório) até sofrer a interceptação da *rocha selante*. A rocha selante apresenta baixa permeabilidade e porosidade, garantindo que o petróleo existente na rocha reservatório não migre até a superfície (MONTEIRO; SILVA, 2010).

Existem diferentes maneiras de se classificar os reservatórios de petróleo. Um deles leva em conta as condições das rochas reservatório nas quais o petróleo encontra-se acumulado, dividindo os reservatórios em convencionais e não convencionais. Basicamente, os reservatórios convencionais são aqueles sistemas onde o petróleo, após ser gerado, migrou para a rocha reservatório e esse sistema está ‘protegido’ pela rocha selante (EIA, [s.d.]; SPEIGHT, 2017).

Já os reservatórios não convencionais se caracterizam pela rocha geradora também ser a rocha reservatório e a rocha selante, pela baixa permeabilidade e porosidade dessa rocha. Esse tipo de reservatório geralmente precisa de tecnologias mais sofisticadas como estimulação artificial e perfuração horizontal para que sua exploração seja economicamente viável e ainda assim, as taxas de recuperação baixas (SUÁREZ, 2012). Engloba uma grande quantidade de subgrupos como por exemplo, *shale gas*, *tight oil*, *coalbed methane*, entre outros, podendo ter diferentes características como a presença de altos gradientes de temperatura, podendo ser homogêneo ou naturalmente fraturado, profundo (BAPTISTA, 2011).

Existe uma grande quantidade de reservatórios não convencionais espalhados pelo mundo, sendo que a produção de gás natural dos Estados Unidos sendo majoritariamente proveniente de reservatórios do tipo *shale gas* e *tight gas* (EIA, 2020). Na Figura 2.1 têm-se a localização dos principais reservatórios não convencionais no mundo que estão em produção e a localização desses reservatórios com potencial de exploração.

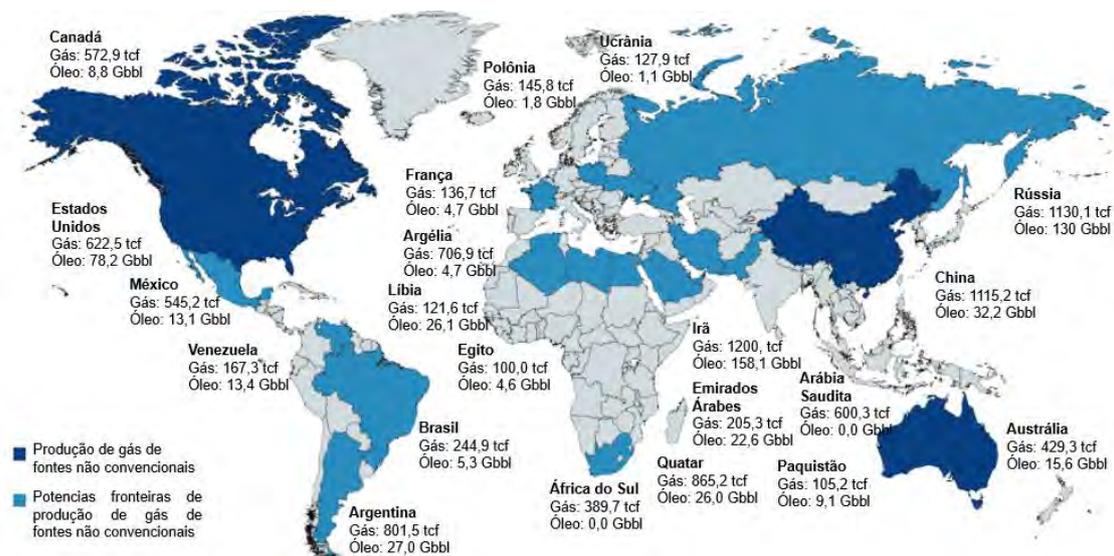


Figura 2.1: Localização de reservatórios não convencionais de óleo e gás espalhados pelo mundo e estimativas de reservas tecnicamente recuperáveis em 2016. Esquema de cores: azul escuro representa produção de gás de fontes não convencionais, azul claro representa potenciais fronteiras de produção de gás de fontes não convencionais. (tcf: trilhões de pés cúbicos, Gbbl: bilhões de barris. Fonte: Adaptado Zoback e Kohli (2019).

Em 2013, um relatório produzido pela Administração de Informação sobre Energia (EIA) dos Estados Unidos revelou resultados da avaliação de reservatórios não convencionais de gás de 42 países. O relatório indicou que as reservas do tipo *shale* tecnicamente recuperáveis no mundo era de $222,73 \times 10^{12} \text{ m}^3$, mostrando o a abundância e o enorme potencial dessa fonte de gás (EIA, 2013).

2.1.1 Gradação Composicional

O petróleo é um dos recursos naturais mais importantes no mundo devido ao seu papel dominante como fonte energética nas últimas décadas e também para o futuro. A recuperação da maior quantidade de petróleo possível das reservas naturais necessita de uma boa estratégia de produção, que por consequência requer um bom entendimento da

composição do fluido no reservatório (GALLIÉRO; MONTEL, 2008). A composição do petróleo pode variar drasticamente entre reservatórios, podendo conter de hidrocarbonetos leves até hidrocarbonetos pesados (com C_{30+}), compostos aromáticos, compostos asfálticos, resinas dióxido de carbono, água, ácido sulfídrico, entre outros (SPEIGHT, 1999).

A gradação composicional é umas das informações mais importantes, pois mostra como é a distribuição de componentes ao longo do reservatório. Muitos efeitos naturais podem influenciar na forma como os componentes se distribuem no (ou a partir do) sistema petrolífero. Como, por exemplo, no efeito gravitacional segregando os componentes mais leves dos mais pesados, a presença de altos gradientes de temperatura pode levar ao aparecimento do fenômeno da termodifusão, em que os componentes mais leves se concentram nas regiões mais quentes, a presença de fluxo de água pode mudar a distribuição de composições do reservatório, entre outros fenômenos (ESPÓSITO et al., 2017; HØIER; WHITSON, 2001). A união desses e outros fenômenos pode gerar variações significativas na segregação das espécies.

Ainda é difícil o desenvolvimento que leve em conta todos os processos envolvidos na distribuição dos componentes ao longo dos reservatórios seja por falta de entendimento de como esses processos se interrelacionam, seja pelo surgimento de expressões matemáticas complexas com condições de contorno variáveis ou desconhecidas (NIKPOOR, 2014).

De forma geral, o efeito gravitacional tem um maior impacto na gradação composicional como mostrado por diversos autores. Porém, alguns reservatórios estão sob forte efeito de gradientes de temperatura que fazem com que o fenômeno da termodifusão seja considerável. Um dos casos mais famosos é o reservatório de Yufutsu no Japão, o qual apresentava um gradiente vertical de 2,5 K a cada 100 metros e uma diferença de 140°C entre o topo e o fundo do poço (ESPÓSITO et al., 2017; GHORAYEB; FIROOZABADI; ANRAKU, 2003). Ghorayeb, Firoozabadi, Anraku (2003) estudaram de forma sistemática tal reservatório uma distribuição de espécies pouco usual. A concentração do metano, componentes mais leves, aumentava com a profundidade, e a concentração de componentes mais pesados (C_{7+}) e a densidade do fluido diminuía com a profundidade.

Outro grande desafio de uma representação correta dos sistemas petrolíferos vem do efeito de confinamento, que através das interações fluido-fluido, e rocha-fluido modificam significativamente o comportamento dos componentes do petróleo, tornando

necessário o conhecimento dos coeficientes de transporte dos fluidos sob efeito de confinamento. O conhecimento do máximo de informações sobre características e processos que ocorrem nos reservatórios faz com que a simulação, o desenvolvimento e a otimização de processos sejam mais eficazes e economicamente mais rentáveis. (ESPÓSITO et al., 2017).

2.2 SIMULAÇÃO MOLECULAR

A simulação molecular tem como objetivo acompanhar a evolução de um sistema microscópico através da movimentação e interação dos átomos que compõem esse sistema. A partir dessas informações se torna possível correlacionar propriedades macroscópicas de tal sistema, como propriedades termodinâmicas, estruturais e de transporte, com as propriedades microscópicas calculadas (ALLEN; TILDESLEY, 2017). Os passos básicos da simulação molecular consistem em: (1) elaboração de um modelo para descrição das interações microscópicas do sistema a partir de arcabouço teórico, (2) cálculo de trajetórias dos componentes do sistema e (3) análise das trajetórias para uma interpretação microscópica do fenômeno de interesse (HAILE, 1992).

Na simulação molecular existem diversos métodos, por exemplo, a Dinâmica Molecular (MD – “*Molecular Dynamics*”), a Dinâmica Browniana, o método de Monte Carlo, entre outros, sendo a Dinâmica Molecular e o método de Monte Carlo os mais utilizados. Apesar de ambos serem baseados nas mesmas hipóteses, o método de Monte Carlo é puramente estocástico e sua ideia geral é a avaliação de integrais multidimensionais (HAILE, 1992). Por outro lado, a MD em equilíbrio permite o acompanhamento da evolução temporal de um sistema de partículas através da integração das equações de Newton do movimento de forma determinística, até que as propriedades de interesse do sistema flutuem em torno de um valor médio (FRENKEL; SMIT, 1996).

As duas técnicas são similares na determinação de propriedades em equilíbrio, por exemplo, a pressão de um fluido atômico, pois produzem resultados com precisão estatística semelhante. Porém, a Dinâmica Molecular se mostra mais eficiente na determinação de propriedades como capacidade calorífica, compressibilidade e fenômenos interfaciais (FRENKEL; SMIT, 1996; HAILE, 1992; LEACH, 2001). A Dinâmica Molecular ainda permite o estudo de diversos sistemas e fenômenos, como o estudo de processos oxidativos, nano-biosensores, propriedades de transporte em fluidos

sob efeito de confinamento, entre outros (BARCARO; MONTI, 2020; MOHAMMED; GADIKOTA, 2020; TIAN et al., 2020).

Na dinâmica molecular, a evolução temporal do sistema é obtida resolvendo-se numericamente as equações de Newton do movimento a partir das trajetórias e das velocidades dos átomos do sistema. A força sobre cada um dos átomos de um sistema conservativo é calculada como um gradiente de um potencial na direção do vetor posição sobre aquele átomo, como apresentado na Equação 1. Esse potencial ($U(\mathbf{r}^N)$) é uma função que descreve o potencial de interação das partículas do sistema, que é descrito pelos campos de força e será abordado na seção 2.2.2. (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

$$\mathbf{F}_i(t) = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.1)$$

Na Equação 1, \mathbf{F}_i é a força exercida na partícula i por todas as outras ($N - 1$) partículas, $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N\}$ são as posições de todas as partículas do sistema e \mathbf{r}_i é a posição da partícula i e o potencial de interação $U(\mathbf{r}^N)$ é a energia potencial do sistema. Para um sistema com N partículas e a utilizando a equação de Newton do movimento, \mathbf{F}_i da Equação 1 pode ser calculada pela Equação 2:

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.2)$$

A resolução analítica da equação acima, para um sistema contendo N partículas, não é trivial devido ao elevado número de posições ($3N$) e momentos lineares ($3N$) a serem levados em conta. Como dito anteriormente, a resolução da equação de Newton é feita numericamente através de métodos de discretização temporal, em que as trajetórias das moléculas são computadas por longo período, utilizando pequenos passos de tempos. Existe uma variedade de algoritmos de integração já consolidados como Verlet, *Leap-Frog* e *velocity-Verlet* (SWOPE et al., 1982; VERLET, 1967). A descrição detalhada desses algoritmos pode ser encontrada em livros textos como Haile (1992) e Allen e Tildesley (2017) e não será discutida nessa revisão.

2.2.1 Condições de Contorno Periódicas

Ao utilizar-se a MD para o estudo de sistemas, na grande maioria das vezes é necessário que as simulações sejam feitas com um número reduzido de moléculas $10 \leq N \leq 100000$. O tamanho do sistema vai ser limitado pela capacidade de processamento e armazenamento da máquina que está sendo utilizada. A utilização de um espaço delimitado para que a simulação ocorra se faz necessária para que as moléculas não se ‘percam’ no espaço, esse espaço é chamado caixa de simulação. As caixas de simulação podem assumir variadas geometrias como cúbicas, esféricas, ortorrômicas, entre outros (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

Nessa condição, uma caixa de simulação virtual traz consigo dois problemas principais: o primeiro é o número reduzido de moléculas quando se tenta determinar propriedades macroscópicas, ou seja, algo bem distante de um sistema real; o segundo é a presença das paredes causando efeitos de borda, os quais são indesejados pra certos tipos de simulação. A solução para esses dois problemas se encontra nas condições de contorno periódicas (ALLEN; TILDESLEY, 2017; FRENKEL; SMIT, 1996).

As condições de contorno periódicas consistem na replicação da caixa de simulação principal em todas as direções, formando um sistema “infinito”. Desta forma, uma molécula se movendo na caixa central faz com que todas as suas imagens se movam da mesma forma nas caixas vizinhas. Quando uma molécula cruza a fronteira de uma caixa, sua imagem estará cruzando a fronteira da caixa na face oposta, conservando assim, o número de moléculas presente na caixa principal e suas réplicas. Um esquema bidimensional pode ser visto na Figura 2.2.

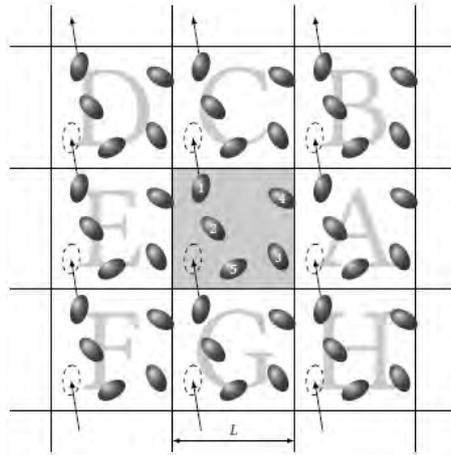


Figura 2.2: Representação de sistema bidimensional sujeito a condições de contorno periódicas. Fonte: Allen e Tildesley (2017).

Grande parte do gasto computacional das simulações é proveniente dos cálculos das forças atuando em todas as partículas. Imaginando o cálculo dos potenciais intermoleculares de uma partícula da caixa principal, que contém N partículas, seria necessário o cálculo de $(N - 1)$ valores de força por partícula. Se a caixa estiver sujeita a condições de contorno periódicas, também devem ser contabilizadas as interações com as imagens, o que faria com que o cálculo fosse inviável pois o número de cálculos de forças escalaria em N^2 . Então, para que não haja a interação da partícula com a sua imagem e o sistema apresente um comportamento tendencioso, define-se um raio de corte para limitar os cálculos de interação (ALLEN; TILDESLEY, 2017; HAILE, 1992).

A convenção da imagem mínima, então, consiste na definição de um raio de corte (r_c) que não seja maior que metade do comprimento da caixa de simulação cúbica, como mostrado na Equação 3 e Figura 2.3.

$$r_c \leq \frac{L}{2} \quad (2.3)$$

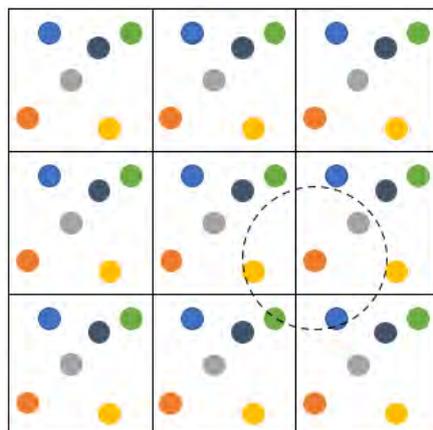


Figura 2.3: Representação de sistema bidimensional sujeito a condições de contorno Periódicas. A linha tracejada representa a esfera com raio de corte máximo para que a condição de imagem mínima seja respeitada. Fonte: Autoria Própria

Ao utilizar a convenção de imagem mínima, as interações entre moléculas separadas por distâncias maiores que o raio de corte são zeradas, fazendo com que o custo computacional seja reduzido. Ainda assim, no próximo passo de tempo, todos os pares de moléculas devem ser checados novamente. A utilização da lista de vizinhos proposta por Verlet (1967) pode ser utilizada para melhorar a eficiência dos cálculos. Esse método consiste na formação de uma lista de todos os pares de partículas contidas dentro de um raio maior (r_v), e esse raio é definido pela Equação 4 e Figura 2.4:

$$r_v = r_c + skin \quad (2.4)$$

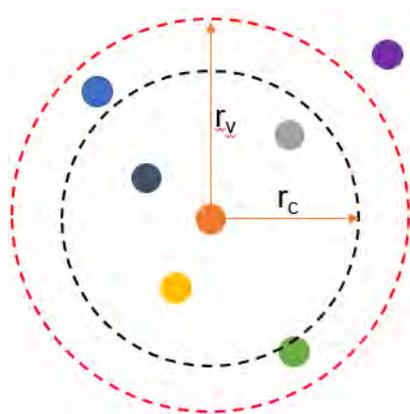


Figura 2.4: Figura representativa de um sistema 2D com 7 moléculas. r_c é raio de corte, r_v é raio da esfera da lista de vizinhos que contempla o raio de corte mais o *skin*. A molécula roxa não faz parte da lista de vizinhos. As moléculas verde e azul clara não fazem parte do cálculo da força sentida pela molécula laranja. Fonte: Autoria Própria

onde r_c é o raio de corte e o *skin* é uma distância extra. A lista é atualizada a cada certo intervalo de tempo, dessa forma apenas os pares contidos nessa lista são checados para os cálculos, e se estiverem dentro do raio de corte, a energia de interação do par é contabilizada.

2.2.2 Campos de Força

Os campos de força são um conjunto de parâmetros e equações matemáticas que descrevem as interações entre átomos que compõem um sistema molecular para determinação da energia potencial do sistema. A forma básica de um campo de força inclui termos de interação entre átomos ligados e não ligados. As forças intramoleculares levam em conta a vibração de ligação, a vibração de ângulos e torção de diedros próprios e impróprios. Já as interações de átomos/moléculas não ligadas descrevem as interações de van der Waals e interações eletrostáticas (LEACH, 2001). Alguns campos de força ainda podem adicionar mais componentes na descrição da energia potencial como a torção de impróprios. Além das interações inter e intramoleculares citadas acima, ainda existem as ligações especiais, as quais têm como objetivo, impor restrições ao sistema, tanto para incluir conhecimentos experimentais quanto para evitar grandes desvios em relação a dados experimentais (MARTIN et al., 2016). A energia potencial modelada por um campo de força pode ser representada pela Equação 5:

$$U(\mathbf{r}_{ij}) = E_{pair\ ij} + E_{coul\ ij} + E_{bond} + E_{bend} + E_{dihedral} + E_{improper} \quad (2.5)$$

em que $U(\mathbf{r}_{ij})$ denota a energia potencial, que é uma função das posições das N partículas. Os dois primeiros termos do lado direito da equação representam as interações intermoleculares, sendo $E_{pair,ij}$ as interações de van der Waals, geralmente modeladas com o potencial de Lennard-Jones e a $E_{coul,ij}$ as interações eletrostáticas, usualmente modeladas com o potencial de Coulomb. Um exemplo de interação intermolecular de um par de partículas, modelada utilizando o potencial de Lennard-Jones, é mostrado na Figura 3. Na Figura 3, a energia potencial de pares $E_{pair,ij}$ é função da distância \mathbf{r}_{ij} entre os átomos i e j .

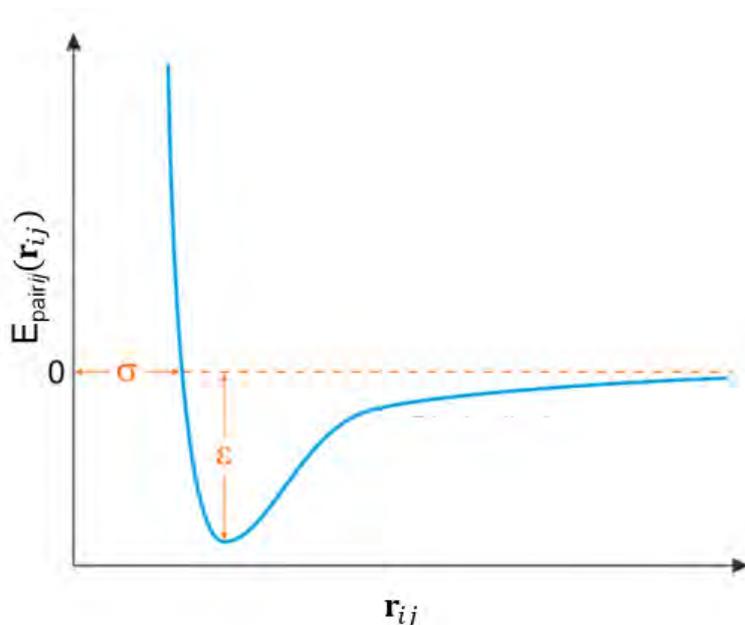


Figura 2.5: Esquema representativo do Potencial de Lennard-Jones. Fonte: Adaptado de Generalic (2018).

Os demais termos da Equação 4 descrevem as interações intermoleculares. E_{bond} e E_{bend} descrevem a energia de vibração da ligação e do ângulo formado por 3 átomos ligados em sequência. Para moléculas com mais de três átomos, existem as contribuições de torção de diedros representados pela parcela $E_{dihedral}$ e de torção de ângulos impróprios $E_{improper}$.

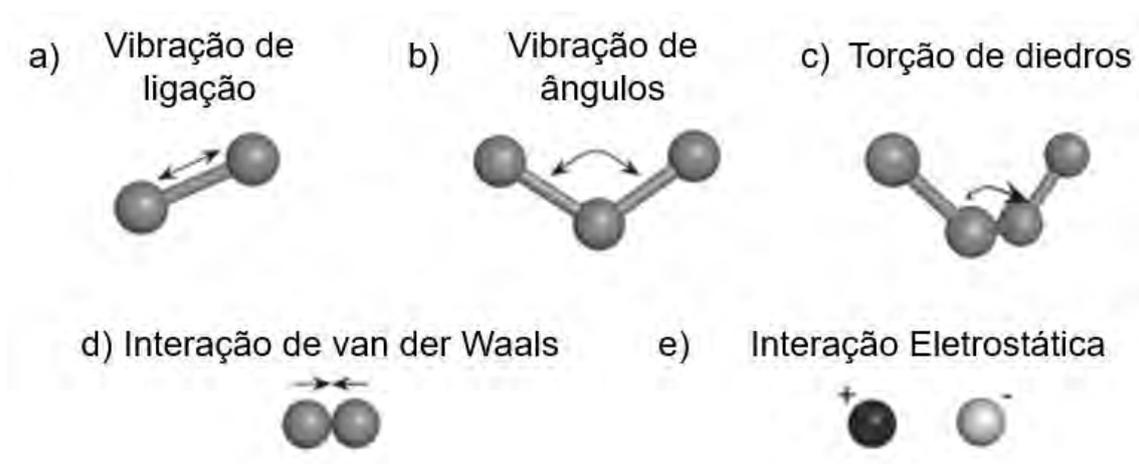


Figura 2.6: Exemplos de interações mais comumente encontradas em campos de força. Interação intramoleculares incluem vibração de ligação a), vibração de ângulo b) e torsão de diedros c). Torção de ângulos impróprios não mostrados. Interação intermoleculares consistem na interação de van der Waals d) e interação eletrostáticas e). Fonte: Adaptado de Lindahl (2015)

Na simulação molecular, a representação mais próxima da realidade depende diretamente da qualidade dos parâmetros propostos por um campo de força

(JORGENSEN et al., 1983). Cálculos semi-empíricos da mecânica quântica ou simulações *Ab initio* podem oferecer uma representação rigorosa da estrutura e interações moleculares, obtendo resultados precisos para propriedades dinâmicas perto da região supercrítica e para misturas com baixa densidade (LIANG; TSAI, 2010a, 2010b). No entanto, campos de força tão sofisticados trazem consigo mais parâmetros que acabam elevando o tempo computacional das simulações (HIGGODA et al., 2019).

Por outro lado, a parametrização baseada em experimentos, acerca da estrutura e propriedades termofísicas, também geram resultados de qualidade dentro do intervalo em que essas propriedades foram obtidas, e permitem certo grau de extrapolação (AIMOLI; MAGINN; ABREU, 2014a).

A complexidade de cada modelo depende do tipo de representação escolhida para a molécula, podendo ser encaixadas em dois grupos; a modelagem *coarsed-grained* (*United Atoms* – UA) e a modelagem *All Atoms* (AA). Modelos com uma fundamentação *coarse-grained* consistem na redução da complexidade da molécula pela redução do número de sítios de interação, que consiste em agrupar diversos átomos nos chamados pseudo-átomos (*e.g.* agrupar 4 átomos de hidrogênio e um de carbono, em um único pseudo-átomo). Reduzir o número total de partículas de uma simulação reduz o número de interações a serem calculadas, levando a um menor tempo de simulação (BARNOUD; MONTICELLI, 2015). A modelagem *All-Atoms* consiste na descrição de todas as interações dentro de uma molécula. Tal modelo leva a uma representação mais fiel das moléculas, a custo do aumento de esforço computacional para realização das simulações.

Existe uma grande variedade de campos de força UA, sendo muitos deles dedicados a macromoléculas. Um exemplo é o campo de força MARTINI, que inicialmente foi desenvolvido para descrição de lipídios, sendo posteriormente estendido para polímeros e nanopartículas de carbono (MARRINK; DE VRIES; MARK, 2004; MONTICELLI, 2012; ROSSI et al., 2011). Outro exemplo é o campo de força SIRAH, que descreve as interações do DNA, proteínas e água (DANS et al., 2010).

Ainda é possível citar os campos de força AMBER e CHARMM que descrevem as interações de lipídios, carboidratos, ácidos nucleicos, peptídeos e moléculas orgânicas menores (BROOKS et al., 1983; WEINER et al., 1986, 1984). Ambos os campos citados acima podem ser encontrados na forma UA e AA.

A classe de moléculas menores, como hidrocarbonetos e água, desperta grande interesse na formulação de campos de força devido a sua grande aplicabilidade em processos industriais, processos biológicos e fenômenos interfaciais. Nath, Escobedo e de

Pablo (1998) formularam o campo de força do tipo UA para n-alcenos chamado NERD. O campo de força NERD foi obtido para uma vasta gama de temperaturas e tamanhos de cadeia através do ajuste de dados PVT. Os modelos TraPPE (*Transferable Potencial for Phase Equilibria*) e OPLS (*Optimized Potentials for Liquid Simulations*), muito utilizados em simulações moleculares. Ambos podem ser descritos da forma mais simplificada (UA) ou mais completa (AA), e modelam uma vasta quantidade de moléculas, sendo amplamente empregados em simulações de sistemas orgânicos. O campo OPLS desenvolvido por Jorgensen, Madura e Swenson (1984) foi inicialmente parametrizado para reproduzir propriedades como densidade e entalpia de vaporização de hidrocarbonetos líquidos. Martin e Siepmann (1998) desenvolveram o campo de forças TraPPE otimizando seus parâmetros em relação a densidade a altas pressões e pelo segundo coeficiente do virial para alcanos, álcoois, éteres, ésteres, cetonas e aldeídos.

Podem-se encontrar na literatura inúmeros campos de força que representam a água. Os modelos podem ser basicamente divididos entre aqueles que consideram: diferentes números de sítios de interação; se a molécula é rígida ou flexível; e efeitos de polarização. Guillot (2002) reportou um total de 46 campos de força distintos parametrizados para a água, indicando indiretamente a falta de sucesso na reprodução quantitativa das propriedades da água.

O modelo SPC/E desenvolvido por Berendsen, Grigera e Straatsma (1987) é um campo de força de três sítios de interação, com ligações e ângulos rígidos e foi ajustado para reproduzir a capacidade calorífica. Porém não reproduz bem a temperatura de fusão da água, como reportado por Vega, Sanz e Abascal (2005). Wu, Tepper e Voth, (2006) desenvolveram o modelo SPC, chamando-o de SPC/Fw, que modela a água também com três sítios de interação, mas com ângulo e ligações flexíveis, utilizando como parâmetros o coeficiente de difusão e constante dielétrica da água.

Na família dos campos TIP, a versão de 4 sítios de interação com ligações e ângulos rígidos, TIP4P, é amplamente utilizada em simulações. Foi primeiramente parametrizada para água líquida em condições normais (25°C e 1 atm), para reproduzir as seguintes propriedades: capacidade calorífica, calor de vaporização, densidade e fator de compressibilidade (JORGENSEN et al., 1983). Subsequentes modificações foram feitas para atender situações específicas como TIP4P/Ice para água sólida e uma parametrização geral para todo diagrama de fases da água condensada chamado TIP4P/2005 (ABASCAL et al., 2005; ABASCAL; VEGA, 2005).

A modelagem de estruturas cristalinas tem sido investigada para o estudo de fenômenos interfaciais por diferentes motivos, seja no entendimento da dinâmica de fluidos confinados ou sequestro de gases do efeito estufa. Nessa classe de campos de força, o modelo CLAYFF é um campo genérico parametrizado a partir de estruturas e dados de espectroscopia de inúmeros minerais complexos e hidroxilados. Esse campo trata a maioria das interações interatômicas como sendo interações não-ligantes oferecendo uma base para simular sistemas com um número de átomos elevado (CYGAN; LIANG; KALINICHEV, 2004). O campo CLAYFF tem sido extensamente utilizado na modelagem de poros de reservatórios de petróleo com alto teor de minerais (ZHANG et al., 2020).

Podem-se citar outros campos na área de minerais como o campo de força de Xiao, Edwards e Gräter (2011), muito utilizado na modelagem de cristais de carbonato de cálcio, que foi desenvolvido para simular a resposta mecânica desse mineral com água e proteínas. Esse campo tem sido utilizado na simulação de poros de calcita em condições de reservatórios (FRANCO; CASTIER; ECONOMOU, 2016; SANTOS et al., 2018).

Muitos autores têm estudado a utilização de campos de força para determinação de propriedades para as quais estes não foram inicialmente parametrizados, o que pode ser considerado uma extrapolação de seu uso. Como o caso de Aimol, Maginn e Abreu (2014b) que estudaram propriedades de transporte do metano e do dióxido de carbono utilizando diferentes campos de força. Os autores relataram que os modelos de dióxido de carbono com ligações rígidas, no geral apresentaram melhores resultados em relação a dados experimentais de viscosidade, condutividade térmica e coeficiente de autodifusão. E para o metano, a modelagem mais sofisticada, OPLS-AA, apresentou resultados mais próximos a dados de experimentos com exceção da condutividade térmica.

Zheng et al. (2020) estudaram a viscosidade de misturas de dióxido de carbono e n-alcenos utilizando o campo de força SAFT (UA). Os autores reportaram que, apesar de boas estimativas para fluidos simples com temperaturas altas e pressões baixas, o campo de força apresentou desvios quando misturas tinham componentes de cadeias mais longas e estava sujeito a temperaturas baixas e pressões altas. Pokharel et al. (2018) utilizaram campos de força do tipo AA (*all-atoms*), sendo OPLS para alcanos e SPC/E para água, na determinação do coeficiente de autodifusão e coeficiente de difusão de Fick. Os autores obtiveram erros de até 9% em relação a valores experimentais para os coeficientes de autodifusão e de até 30% para o coeficiente de difusão de Fick.

Os campos de força que modelam a água têm sido extensamente investigados quanto a sua capacidade de reproduzir propriedades de transporte da água. González e Abascal (2010) estudaram a viscosidade de modelos rígidos de água por dinâmica molecular em equilíbrio. Os autores analisaram os modelos SPC/E, TIP3P, TIP4P, TIP5P e TIP4P/2005, encontrando os menores desvios para os campos de força SPC/E e TIP4P/2005. Fanourgakis, Medina e Prosmiiti (2012) também estudaram modelos rígidos, reportando afirmações similares a González e Abascal (2010) sobre os campos de força SPC/E e TIP4P/2005. Os autores também reportaram uma melhor representação da propriedade a temperaturas mais altas.

Moultos et al. (2014) compararam diferentes campos de força na determinação de coeficiente de autodifusão para água pura e misturas de água e dióxido de carbono em uma grande variedade de temperaturas e pressões. Para água foram testados os campos de força SPC, SPC/E e TIP4P/2005 em condições próximas a seu ponto crítico, tendo o campo TIP4P/2005 os melhores resultados e SPC os piores. Já nas misturas binárias, os campos testados para dióxido de carbono foram o EPM2 e TraPPE, ambos com ligações e ângulos rígidos. As combinações EPM2-TIP4P/2005 e TraPPE-SPC/E obtiveram melhores resultados, sendo a primeira tendo resultados mais precisos a baixas temperaturas e a segunda em temperaturas mais altas.

A escolha do campo de força adequado para cada simulação é uma das tarefas mais importantes já que os resultados que serão obtidos terão grande influência dele. É essencial que o campo de forças selecionado seja validado para o material e para a propriedade de interesse.

2.3 DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DE TRANSPORTE UTILIZANDO A DINÂMICA MOLECULAR

A informação sobre as propriedades de transporte de fluidos é de grande importância em aplicações econômicas envolvendo transferência de energia, massa ou momento. A disponibilidade de informações experimentais precisas e modelos matemáticos para estimar coeficiente de autodifusão, condutividade térmica e viscosidade são fundamentais para assegurar um design seguro e eficiente na maioria dos processos da indústria (HENDRIKS et al., 2010). Existe um grande interesse na determinação de

propriedades termodinâmicas e de transporte em diferentes condições. Essas condições podem chegar a valores de temperatura e pressão elevadas, como para aplicações em processos de recuperação avançada de insumos de petróleo (EOR), extração supercrítica na indústria de alimentos e fármacos, fraturamento hidráulico na extração de petróleo (DE MELO et al., 2020; ESENE et al., 2019). Essa demanda não tem sido suprida com dados experimentais na literatura, principalmente em casos de misturas com mais de dois componentes.

Uma das formas de se obter predições dessas propriedades de transporte é através da utilização da Dinâmica Molecular. Esse artifício computacional tem se tornado uma opção para regiões onde os dados experimentais são insuficientes e/ou inexistentes (LEACH, 2001).

Existem duas formas gerais para determinação de propriedades de transporte, utilizando dinâmica molecular, que podem ser encontrados na literatura. O primeiro é chamado de Dinâmica Molecular em Equilíbrio, que é um método baseado na medição das flutuações locais do sistema ao longo do tempo tendendo ao infinito. Esse método tem como bases as formulações de Green-Kubo ou as relações de Einstein para determinação de propriedades de transporte (GREEN, 1954; KUBO, 1957).

O segundo método é chamado de Dinâmica Molecular de Não Equilíbrio (NEMD – *Non Equilibrium Molecular Dynamics*). A metodologia básica das simulações utilizando a NEMD consiste em estabelecer um fluxo de calor, massa ou momento no sistema para que coeficientes de transporte como viscosidade, condutividade térmica ou coeficiente de termodifusão possam ser obtidos através dos gradientes de velocidade, temperatura e concentração respectivamente (CICCOTTI; KAPRAL; SERGI, 2005; EVANS; MORRIS, 2008). Dessa forma, a NEMD se assemelha a procedimentos experimentais. Dentre os métodos de não equilíbrio, pode-se citar duas classes principais, o método sintético (*Synthetic Non- Equilibrium Molecular Dynamics* - S-NEMD) e o método de fronteira (*Boundary-Driven Non-Equilibrium Molecular Dynamics* – BD-NEMD).

2.3.1 Dinâmica Molecular em Equilíbrio

As propriedades de transporte podem ser determinadas pela Dinâmica Molecular em equilíbrio através da observação de flutuações locais que acontecem em sistemas

considerados em equilíbrio. Utilizando a Teoria de Resposta Linear, essas pequenas flutuações podem ser comparadas a perturbações externas intencionalmente impostas ao sistema (ALLEN; TILDESLEY, 2017; FRENKEL; SMIT, 1996).

As relações de Green-Kubo, ou as relações de Einstein são utilizadas para determinação da propriedade como condutividade térmica, viscosidade e coeficiente de autodifusão. As funções de autocorrelação utilizadas no formalismo de Green-Kubo relacionam uma dada propriedade mecânica do sistema em um tempo zero com essa mesma propriedade mecânica num tempo t . Essa propriedade mecânica varia dependendo da propriedade de transporte de interesse, como velocidade para coeficiente de autodifusão, fluxo térmico para condutividade térmica e tensor pressão para viscosidade (MAGINN et al., 2019).

2.3.1.1 Condutividade Térmica e Viscosidade

A condutividade se caracteriza pela capacidade intrínseca de uma substância de conduzir ou transferir calor induzido por um gradiente de temperatura e pode ser modelada através da Lei de Fourier. No formalismo de Green-Kubo, essa propriedade térmica é relacionada com a função de autocorrelação do fluxo térmico. A definição microscópica para o fluxo de energia de um sistema de um componente é dada pela Equação 2.6,

$$\mathbf{J} = \frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^N (K_i + U_i) \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \mathbf{v}_i \right] \quad (2.6)$$

onde o primeiro termo dentro das chaves corresponde as energias cinética (K_i) e potencial (U_i) do átomo i num sistema com N átomos. \mathbf{S}_i é o tensor tensão de cada átomo do sistema e \mathbf{v}_i é o vetor velocidade dos átomos (LEE, 2007; SIRK; MOORE; BROWN, 2013). Utilizando uma das relações de Green-Kubo (Equação 2.7), a condutividade térmica (λ) pode ser calculada via simulação por dinâmica molecular.

$$\lambda = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle dt \quad (2.7)$$

onde T e V são, respectivamente, a temperatura e o volume do sistema, k_B a constante de Boltzmann, e os parênteses angulados indicam a média no conjunto estatístico entre cada valor $\mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0)$ que podem ser obtidas por utilizando múltiplas origens temporais e/ou múltiplas simulações. A integral mostrada da Equação 2.7 geralmente é resolvida utilizando métodos de integração numérica.

Alexander et al. (2020) mostraram que existe pouca dependência do tamanho do sistema com a determinação da condutividade térmica por dinâmica molecular em equilíbrio. Os autores também afirmaram que maiores caixas de simulação podem gerar melhores resultados.

Lee (2014) utilizou o campo de força SPC/E para determinação da condutividade térmica da água em temperaturas variando de 300 a 550 K. O autor reportou desvios de 7 a 29% em comparação a dados experimentais, com maior desvio em torno de 400 K.

A condutividade térmica do metano foi estudada por Fernández, Vrabec e Hasse (2004), a molécula foi modelada como esfera de Lennard-Jones. Os autores reportaram desvios de até 20% em relação a dados experimentais, porém nenhuma tendência foi observada sobre esses desvios. Aimoli, Maginn e Abreu (2014b) estudaram a condutividade térmica do metano e dióxido de carbono com diferentes campos de força, utilizando modelos *coarsed-grained* e *all-atoms*. Foi reportado, de maneira geral, altos desvios para dióxido de carbono e metano. Os maiores desvios para o dióxido de carbono foram observados para densidades em torno de $\sim 600 \text{ kg/m}^3$ para todos os campos de força estudados, e modelos rígidos (EPM2, TraPPE e Zhang) apresentaram resultados dentro de incertezas experimentais em densidades moderadas, entre 600 e 1100 kg/m^3 . Em relação ao metano, o modelo flexível OPLS-AA apresentou os maiores desvios em todas as situações estudadas. Os modelos *coarse-grained*, TraPPE e SAFT- γ apresentaram melhores resultados, sendo que a condutividade térmica determinada pelo campo de força SAFT- γ estava dentro das incertezas experimentais em densidades maiores que 300 kg/m^3 .

A viscosidade dinâmica (Equação 2.8) pode ser obtida pelo mesmo formalismo de Green-Kubo, utilizando função de autocorrelação dos componentes que não pertencem à diagonal do tensor tensão

$$\mu = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle P_{\alpha\beta}(t) \cdot P_{\alpha\beta}(0) \rangle dt \quad (2.8)$$

$$P_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N (m v_{\alpha,i}(t) v_{\beta,i}(t) + r v_{\alpha,i}(t) f_{\beta,i}(t))$$

em que o termo $\langle P_{\alpha\beta}(t) \cdot P_{\alpha\beta}(0) \rangle$ é a função de autocorrelação do tensor tensão, e α e β são coordenadas cartesianas (x , y e z) utilizadas no cálculo, $f_{\beta,i}$ é a força atuando na partícula i na direção β , $v_{\alpha,i}$ é a velocidade da partícula i na direção α (ALLEN; TILDESLEY, 2017). Lembrando que qualquer combinação dos termos (xy , xz , yz , yx , zx e zy) pode ser utilizada para determinação da viscosidade dinâmica. Para obtenção de melhores resultados, a média das três contribuições da diagonal superior ou inferior pode ser utilizada (LEE, 2007).

Segundo os estudos de Jamali et al. (2018b), Moulton et al. (2016) e Yeh e Hummer (2004), a viscosidade não sofre influência do tamanho finito inerente à simulação molecular. Os resultados dos autores mostraram que existe uma pequena variação que não pode ser atribuída ao tamanho finito das caixas de simulação.

A viscosidade do metano e do dióxido de carbono foram estudados por Aimoli, Maginn e Abreu (2014b), que testaram diferentes campos de força na determinação dessa propriedade sob diversas condições de temperatura e pressão. Os autores encontraram de maneira geral, uma melhor representação da viscosidade pelo campo de força de EPM2 para o dióxido de carbono e do OPLS-AA para o metano. Kondratyuk (2019) estudou n-alcenos líquidos utilizando o campo de força OPLS-AA mostrando que a viscosidade determinada pelo formalismo de Green-Kubo gera resultados próximos à dados experimentais com desvios de até 10%.

2.3.1.2 Coeficientes de Difusão

O fenômeno da autodifusão se refere à movimentação das moléculas em um sistema sem gradiente de concentração. Essa movimentação é proveniente do movimento Browniano das moléculas desse sistema. Denomina-se coeficiente de autodifusão (D_i) o coeficiente relacionado a sistemas puros e coeficiente de difusão traçador (D_i^*) o coeficiente de autodifusão de uma espécie em uma mistura.

É possível relacionar a mobilidade das moléculas com o coeficiente de autodifusão das moléculas de um sistema, já que os dois fenômenos estão ligados ao movimento Browniano (DE GROOT; MAZUR, 1984; LEAHY-DIOS, 2008). A mobilidade está ligada diretamente à velocidade das moléculas, ou seja, um aumento na velocidade gera um aumento na mobilidade. Outro fator importante é a viscosidade do sistema. Sistemas mais viscosos impedem a movimentação das moléculas, gerando uma diminuição na mobilidade e, por consequência, no coeficiente de autodifusão das moléculas (FURTADO; FIROOZABADI, 2019). Geet e Adamson (1965) evidenciaram uma relação inversa entre mobilidade x tamanho de cadeia em n-alcenos. Essa observação foi confirmada por Leahy-Dios e Firoozabadi (2007) que observaram que o aumento do tamanho da cadeia de n-alcenos de cadeia linear gera uma diminuição no coeficiente de autodifusão das moléculas e um aumento na viscosidade dinâmica da substância.

Em uma simulação em equilíbrio, o coeficiente de autodifusão pode ser obtido de duas formas. A primeira forma, pela relação de Green-Kubo, utilizando a função de autocorrelação da velocidade das partículas como mostrado na Equação 2.9:

$$D_i = \frac{1}{d} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle dt \quad (2.9)$$

sendo d a dimensionalidade do sistema (1, 2 ou 3) sendo que $d = 1$ trata-se de um sistema unidimensional, $d = 2$ para um sistema bidimensional e $d = 3$ para um sistema tridimensional, e \mathbf{v} a velocidade de uma partícula no tempo zero 0 e num tempo t qualquer. Uma formulação equivalente é a equação de Einstein (Equação 2.10) que leva em conta o deslocamento quadrático médio (MSD) das partículas do sistema

$$D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle \quad (2.10)$$

sendo \mathbf{r} o vetor posição das moléculas que compõem o sistema. O coeficiente de autodifusão é proporcional à inclinação da curva de deslocamento médio quadrático médio das partículas em função do tempo. Ambos os métodos devem obter resultados similares entre si.

O número de moléculas utilizadas em simulações por MD é apenas uma pequena fração de um sistema real e por isso está bem longe do limite termodinâmico. Então,

quando se tem um número reduzido de moléculas e o sistema está sujeito a condições de contorno periódicas, as interações de longa distância, provenientes das interações eletrostáticas e hidrodinâmicas, podem causar efeitos de tamanho finito na determinação de certas propriedades (CELEBI et al., 2020; JAMALI et al., 2018b; MOULTOS et al., 2016). Alguns autores já mostraram também que a determinação de propriedades termodinâmicas e de transporte perto do ponto crítico e de regiões de transição de fase também estão sujeitas a efeitos de tamanho finito e correções devem ser aplicadas para mitigar esses efeitos (BRUCE; WILDING, 1999; DAS et al., 2006).

De fato, observa-se que o coeficiente de autodifusão sofre grande influência do efeito de tamanho do sistema simulado, e esse efeito pode ser atenuado utilizando-se sistemas maiores, ou seja, aumentando o número de moléculas ou então aumentando o raio de corte para o cálculo da energia potencial do sistema (GUEVARA-CARRION; VRABEC; HASSE, 2011; MOULTOS et al., 2016). Tais alternativas podem ser dispendiosas em relação ao consumo de tempo de CPU, e podem também não eliminar totalmente os efeitos de tamanho finito. Gonçalves et al. (2019) mostraram que algumas propriedades, incluindo o coeficiente de autodifusão de substâncias menos polares é bastante sensível ao tratamento do raio de corte nas simulações.

O estudo de Dünweg e Kremer (1993) foi pioneiro na investigação da problemática de efeito do tamanho finito. Os autores observaram que o coeficiente de autodifusão varia linearmente com $N^{-1/3}$, sendo N o número de moléculas contidas na caixa de simulação. Ou seja, o coeficiente de autodifusão no limite termodinâmico pode ser obtido através da extrapolação linear de $N^{-1/3} \rightarrow 0$. Yeh e Hummer (2004) propuseram uma correção originária das interações hidrodinâmicas para calcular o coeficiente de autodifusão no limite termodinâmico (sistema infinito). A correção de Yeh-Hummer, que pode ser vista na Equação 2.11, foi derivada para partículas esféricas de Lennard-Jones e água pura.

$$D_i^\infty = D_i^{MD} + \frac{\xi k_B T}{6\pi\mu L} \quad (2.11)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, L é o tamanho da caixa de simulação, μ é a viscosidade do sistema a uma temperatura T . ξ é uma constante adimensional igual a 2,837297 para caixas de simulações cúbicas. Vale lembrar que a utilização da correção de Yeh e Hummer (2004) para efeitos de tamanho finito para sistemas polares ou com

presença de íons no meio não garante uma correção acurada dos coeficientes de autodifusão.

Moulton et al. (2016) estudaram diferentes substâncias puras, mostrando que mesmo em sistemas considerados grandes ($N = 2000$ moléculas) existem desvios de até 8% entre o coeficiente de autodifusão obtido diretamente por simulações e pelo coeficiente corrigido pela Equação 2.11. Santos *et al* (2020) estudaram a mistura metano/n-hexano sob condições de pressão variando de 30 a 50 MPa e temperaturas variando de 303,2 de 333,1 K, encontrando resultados próximos a experimentais ao utilizar a correção de Yeh-Hummer.

Jamali et al. (2018a) propuseram um método de determinação da viscosidade de líquidos através do efeito do tamanho finito de sentido pelo coeficiente de autodifusão. O método se baseia na regressão linear do coeficiente de autodifusão de pelo menos dois sistemas com tamanhos diferentes. A inclinação do ajuste linear entre os dois ou mais coeficientes de autodifusão é proporcional à viscosidade. Os autores testaram o método para água, um líquido iônico (Bmin[Tf₂N]), 250 misturas binárias e 26 misturas ternárias, encontrando resultados comparáveis aos obtidos pelo método de Einstein e Green-Kubo em equilíbrio.

- Coeficientes de Difusão Mútua

O fenômeno da difusão mútua é fenômeno relacionado ao movimento coletivo de um componente sendo responsável pela transferência de massa. Esse fenômeno pode ser descrito por duas teorias: a primeira pela Lei de Fick ou pela teoria de Maxwell-Stefan. Um sistema sujeito a um gradiente de concentração, a transferência de massa, geralmente é descrita fenomenologicamente pela lei de Fick. A Equação 2.12 descreve, de forma generalizada para um sistema de n componentes, a lei de Fick, onde esse sistema terá $(n - 1)^2$ coeficientes de difusão de Fick. \mathbf{J}_i se refere ao fluxo difusivo, c_t é a concentração molar total, D_{ij} é o coeficiente de difusão de Fick e ∇x_j significa o gradiente de composição em fração molar.

$$\mathbf{J}_i = -c_t \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla x_j \quad (2.12)$$

A difusão de Maxwell-Stefan (MS) leva em consideração o gradiente do potencial químico como força motriz para o fenômeno da difusão (TAYLOR; KRISHNA, 1993). Essa interpretação do fenômeno da difusão foi proposta por James Maxwell para sistemas binários gasosos em 1867 e em sistemas líquidos por Joseph Stefan alguns anos mais tarde. A Equação 2.13 mostra a formulação para determinação do coeficiente de MS (\mathfrak{D}_{ij}), sendo R a constante de gases, T a temperatura absoluta, $\nabla\mu_i$ o gradiente do potencial químico a temperatura e pressão constantes do componente i . $(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)$ significa a diferença das médias das velocidades das espécies i e j , sendo essa parcela da equação responsável por contabilizar as forças de fricção das espécies da mistura.

$$-\frac{1}{RT}\nabla_{T,p}\mu_i = \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_j(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)}{\mathfrak{D}_{ij}} \quad (2.13)$$

A determinação experimental do coeficiente de MS é complicada pela falta de aparato para determinação direta do potencial químico, então a utilização da dinâmica molecular é uma rota para sua determinação. Em uma mistura binária os coeficientes de MS são simétricos, $\mathfrak{D}_{ij} = \mathfrak{D}_{ji}$ e em um sistema contendo n componentes, têm-se $n(n-1)/2$ coeficientes de MS. Os coeficientes de MS podem ser obtidos dinâmica molecular em equilíbrio utilizando os coeficientes de Onsager (Λ_{ij}) como mostrado na Equação 2.14 (KRISHNA; VAN BATEN, 2005; LIU et al., 2011). Λ_{ij} é computado pela relação cruzada do deslocamento quadrático médio das espécies i e j , sendo N_i e N_j o número de molécula dos componentes i e j respectivamente. N_i é o número total de moléculas da simulação, \mathbf{r} é o vetor posição de cada molécula num tempo t . A Equação 2.15 mostra, para um sistema binário, o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan obtidos utilizando os coeficientes de Onsager.

$$\Lambda_{ij} = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{6N} \frac{1}{m\Delta t} \left(\left(\sum_{l=1}^{N_i} (r_{l,i}(t + \Delta t) - r_{l,i}(t)) \right) \right. \\ \left. \times \left(\sum_{k=1}^{N_j} (r_{k,j}(t + \Delta t) - r_{k,j}(t)) \right) \right) \quad (2.14)$$

$$D_{12} = \left[\frac{x_2}{x_1} \Lambda_{11} + \frac{x_1}{x_2} \Lambda_{22} + 2\Lambda_{12} \right] \quad (2.15)$$

Por representarem o mesmo fenômeno, existe uma equivalência entre os coeficientes de difusão de Fick e de difusão de Maxwell-Stefan. A Equação 2.16 mostra a relação entre os dois coeficientes para uma mistura binária através do fator termodinâmico Γ . Para um sistema multicomponente, o fator termodinâmico é representado por uma matriz de fatores Γ_{ij} .

$$D_{ij} = \Gamma D_{ij} \quad (2.16)$$

O fator termodinâmico é uma correção pela não idealidade dos sistemas e, para uma mistura binária, pode ser obtido através da Equação 2.17, onde γ_i representa o coeficiente de atividade do componente i , e x_i a fração molar do componente i . T , P e N_j indicam que a derivação acontece sob temperatura, pressão e número de mols das espécies j constantes ($i \neq j$) (KRISHNA; VAN BATEN, 2005).

$$\Gamma = 1 + x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (2.17)$$

A determinação do fator termodinâmico por simulação molecular pode ser feita através da teoria de Kirkwood e Buff (1951), onde a matriz de coeficientes Γ_{ij} é obtida pelas médias das flutuações da concentração no *ensemble* Grand-Canônico. Os autores mostraram que essas flutuações estavam relacionadas à integral da função de distribuição radial em relação ao volume. Também é possível determinar a matriz de coeficientes do fator termodinâmico utilizando outras metodologias como o método de inserção de partícula, chamado de método de Widom, ou ainda por equações de estado (BALAJI; SCHNELL; VLUGT, 2013; KEFFER; ADHANGALE, 2004; MACIEL; ABREU; TAVARES, 2018). Schnell et al. (2011) propuseram um método de determinação direta do fator termodinâmico por simulação em equilíbrio, o qual consistia na amostragem de flutuações na concentração dentro de pequenos subvolumes na caixa de simulação e posterior correção de tamanho finito. Os autores validaram os resultados para partículas de Lennard-Jones e Liu et al. (2011) validaram para uma mistura ternária de metanol, acetona e tetracloreto de carbono.

(MAKRODIMITRI; UNRUH; ECONOMOU, 2012) determinou o coeficiente de Fick através do coeficiente de MS e o fator termodinâmico pela equação de estado SAFT. Liu et al. (2011) afirmou que o uso do fator termodinâmico obtido por equações de estado ou modelos de energia livre de Gibbs em excesso não é recomendado quando se pretende utilizar juntamente com a simulação molecular, pois simulações e experimentos geram valores diferentes de fatores termodinâmicos. Recentemente dos Santos (2019) expandiu a metodologia de Nichols e Wheeler (2015) chamado de Método de Correlação de Fourier (FCM) na determinação direta do coeficiente de Fick para misturas de n-alcenos e dióxido de carbono à altas pressões encontrando resultados de acordo com dados experimentais.

Assim como o coeficiente de autodifusão, a difusão mútua também sofre com problemas de tamanho finito em sua determinação via dinâmica molecular. Jamali et al. (2018b) investigaram a fundo diferentes misturas utilizando sistemas de partículas de Lennard-Jones quanto sistemas moleculares. Os autores propuseram uma equação baseada na correção de Yeh-Hummer, para determinação do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan no limite termodinâmico, como mostrado na Equação 2.18. O termo corretivo de Yeh-Hummer foi acrescido do inverso do fator termodinâmico para contabilizar as não idealidades do sistema. Sendo \mathfrak{D}^{MD} o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan obtido por simulação molecular e \mathfrak{D}^{∞} é o coeficiente isento de efeito de tamanho finito.

$$\mathfrak{D}^{\infty} = \mathfrak{D}^{MD} + \left(\frac{1}{\Gamma}\right) \frac{\xi k_B T}{6\pi\eta L} \quad (2.18)$$

Para o coeficiente de difusão de Fick (Equação 2.19), o termo corretivo de Yeh-Hummer vale integralmente, pois essa correção tem origem hidrodinâmica e o coeficiente de Fick tem relação direta com equações hidrodinâmicas (CELEBI et al., 2020).

$$D^{\infty} = D^{MD} + \frac{\xi k_B T}{6\pi\eta L} \quad (2.19)$$

2.4 PROPRIEDADE DE TRANSPORTE EM FLUIDOS CONFINADOS

O conhecimento do comportamento termodinâmico e de propriedades de transporte, desde fluidos simples a polímeros, sob efeito de confinamento, é importante para uma vasta gama de processos químicos e bioquímicos. O interesse no comportamento de fluidos sob efeito de confinamento tem sido o objetivo de estudos por algumas décadas. Existe uma dificuldade no entendimento e descrição de sistemas desse tipo (principalmente sistemas em escalas nanométricas), em que a simulação molecular pode ser utilizada como uma ferramenta útil para o entendimento. A utilização da técnica computacional e a evolução nos modelos representativos de meios confinantes têm auxiliado nos estudos em sistemas sob efeito de confinamento.

O fluido confinado em escala nanométrica apresenta comportamento físico e termodinâmico diferentes se comparados às mesmas condições de temperatura e pressão em seio de fluido (bulk). Diferentemente de condições bulk, onde o fluido apresenta propriedades isotrópicas em condições de equilíbrio, o efeito de confinamento impõe uma não-homogeneidade ao sistema devido às interações entre as moléculas do fluido e a parede do material confinante. Isso se dá, dentre outros motivos, pela alta razão superfície/volume, interações específicas entre moléculas e parede e a restrição espacial da geometria de confinamento (FRANCO; CASTIER; ECONOMOU, 2016; KUMAR; KRISHNAMOORTI, 2010). Como consequência, a anisotropia surge nas propriedades estruturais e dinâmicas, onde o entendimento dessas é crucial para o sucesso de processos em que o conhecimento dessas propriedades tem importância. Um exemplo é a exploração de fluidos em reservatórios tipo shale.

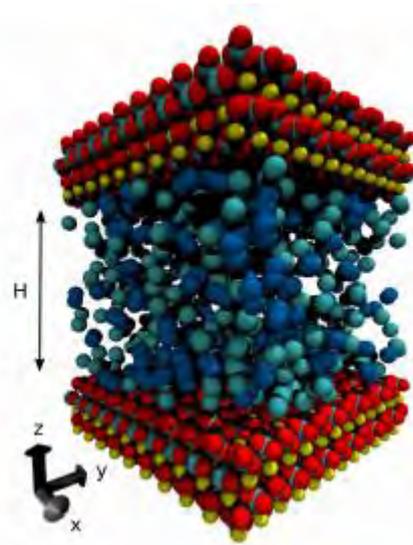


Figura 2.7: Plot 3D de um sistema contendo Metano e Etano confinados em poros de Calcita. Fonte: Spera; Franco (2020).

O comportamento de fases de fluidos sob confinamento ainda é pouco entendido, e por esse motivo tem sido extensamente estudado, devido a mudanças em pressões críticas, viscosidade, fator de compressibilidade, entre outras propriedades. Modificações de equações de estado conhecidas, como a de van der Waals, feita por Derouane (2007), adicionam um termo de interação fluido-parede. Os resultados de Derouane (2007) foram considerados satisfatórios pelos autores para poros maiores que 20 \AA , sendo corroborados por simulações feitas por Singh et al. (2009). Ou ainda a modificação da equação de Peng-Robinson por Cui et al. (2018), que mostraram a existência de uma relação linear entre o aumento da temperatura crítica com a diminuição do tamanho do poro, e uma relação quadrática entre o aumento da pressão crítica com a redução dos tamanhos dos poros. Os autores também reportaram que o grau de confinamento tem influência nas pressões de saturação dos fluidos em poros menores que 100 nm . O estudo contemplou poros de até 100 nm com substâncias puras, misturas binárias de hidrocarbonetos e uma amostra real de fluido do campo de Eagle Ford nos Estados Unidos (CUI et al., 2018).

Travalloni et al. (2010) desenvolveram uma extensão da equação de van de Waals para fluidos confinados. O modelo proposto pelos autores modelava o comportamento do fluido como função do tamanho do poro e das interações fluido-parede. A modificação da equação de estado conseguiu descrever diferentes tipos de isotermas e ainda detectou o aparecimento de um segundo ponto crítico, como previsto por trabalhos teóricos. Barbosa et al. (2019) utilizaram dados obtidos por dinâmica molecular para formulação de uma extensão da equação de Peng-Robinson para poros do tipo fenda. Os autores

reportaram boa performance na predição de adsorção de mistura a altas pressões com resultados comparáveis a predições de DFT (teoria de densidade funcional).

O confinamento espacial induz a uma organização microscópica do fluido em camadas paralelas à direção do confinamento. Esse ordenamento é geralmente caracterizado pelos perfis de densidade. As camadas, com diferentes densidades, são um indicativo da perda de isotropia do fluido e a formação delas está diretamente ligada a processos adsortivos, que ocorrem nas superfícies das paredes dos poros. (NYGÅRD, 2016). A Figura 2.8, retirada do trabalho de cc mostra como a densidade do n-octano se estratifica dentro de um poro de dolomita. É possível observar camadas de diferentes densidades dentro de um mesmo poro, e a formação de mais camadas em poros de diferentes aberturas.

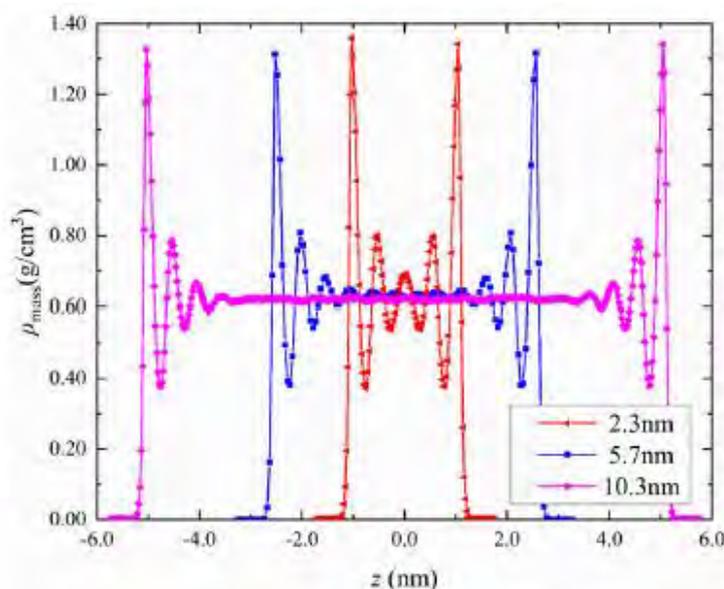


Figura 2.8: Perfil de densidade de n-octano em poros de dolomita de diferentes aberturas. Sistemas a 353 K e 30 MPa. Fonte: (SUI et al., 2020)

Santos et al. (2018) estudaram o comportamento de misturas binárias de n-alcenos e dióxido de carbono confinados em poros de calcita do tipo fenda. Os autores reportaram que as moléculas de dióxido de carbono tendem a se acumular nas regiões próximas à parede do poro. Badmos et al. (2019) estudaram sistemas binários de n-butano e mais um componente, dentre eles, dióxido de carbono, ácido sulfídrico e nitrogênio em poros de sílica. Foi observado pelos autores que tanto o dióxido de carbono quanto o ácido sulfídrico formam camadas de adsorção mais próximas à parede que o n-butano. Já o nitrogênio apresentou perfis de densidade com picos em posições similares ao n-butano.

Esses e outros trabalhos na literatura mostram indicativos que algumas substâncias podem ser utilizadas na recuperação avançada de fluidos de reservatórios de petróleo, pelo fato dessas substâncias deslocarem hidrocarbonetos para regiões mais centrais dos poros, deixando a extração de moléculas de interesse facilitada.

A formação de camadas com diferentes densidades afeta fortemente as propriedades dinâmicas do fluido. Franco, Castier e Economou (2016) utilizaram a modificação de Einstein-Smoluckowski para demonstrar a anisotropia das componentes do coeficiente de autodifusão (D_{xx} , D_{yy} , D_{zz}) para metano (CH_4) em calcita. Os autores concluíram que a estrutura cristalina do meio confinante tem papel importante na anisotropia do coeficiente de difusão em fluidos confinados. Na Figura 2.9 abaixo, é possível observar a variação do coeficiente de difusão traçador do dióxido de carbono em diferentes posições dentro do poro. Nas regiões mais próximas à parede, as moléculas de fluido estão mais sujeitas a efeitos adsorptivos, fazendo com que sua mobilidade diminua drasticamente.

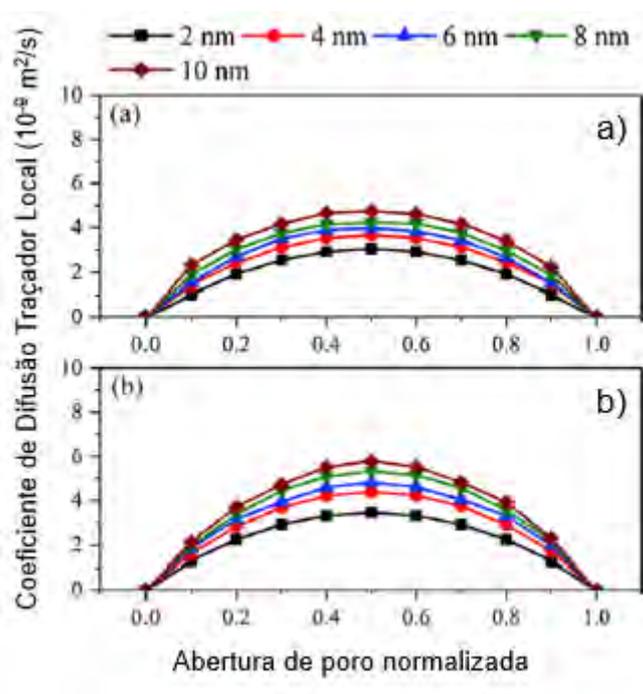


Figura 2.9: Coeficiente de Difusão Local de Dióxido de Carbono dentro do espaçamento dos poros de sistemas contendo: (a) CO_2 -Propano e (b) CO_2 -Propano-Tolueno. O eixo x representa a abertura de poro normalizada. Fonte: Adaptado de Mohammed e Gadikota (2019)

Mutisya et al. (2017) investigaram o coeficiente de autodifusão estratificado da água em poros de calcita do tipo fenda. Os autores dividiram o poro em diferentes camadas imaginárias, e observaram que cada camada apresentava um coeficiente de

autodifusão distinto até o centro do poro, onde o comportamento do fluido já se aproximava ao de um sistema *bulk*. Zaragoza et al. (2019) estudaram a anisotropia da difusão para água em nanotubos de carbono, mostrando que além das interações intermoleculares, a geometria do poro influencia as propriedades do fluido. Outro tópico abordado por esses autores foi a viscosidade do fluido, comparando o método tradicional de Green-Kubo e uma formulação da equação de Stokes-Einstein chegando a resultados divergentes para as duas abordagens, concluindo que estudos mais aprofundados devem ser desenvolvidos.

A viscosidade, como apresentada na seção 2.3.1.1, pode ser relacionada aos elementos fora da diagonal dos tensores tensão do fluido, e a utilização dos seis termos pode melhorar a estatística do resultado em um fluido homogêneo. Porém, Liu et al. (2005) mostrou que a utilização dos componentes do tensor tensão tendo a direção de cisalhamento igual a de confinamento não deve ser usada para determinação da viscosidade em fluidos confinados pois essas componentes são praticamente nulas. Sofos, Karakasidis e Liakopoulos (2009) mostrou que as propriedades de transporte se aproximam dos valores da propriedade em condição *bulk* após um certo tamanho de confinamento.

Simonnin et al. (2017) estudaram o efeito do tamanho finito do sistema na determinação do coeficiente de autodifusão em fluidos sob efeito de confinamento em poros do tipo fenda. Os autores reportaram que além do tamanho do sistema, o uso de condições de contorno periódicas afeta o coeficiente de autodifusão. Foi observado que o coeficiente de autodifusão dos componentes diminuía com o aumento da caixa de simulação na direção paralela ao confinamento, com esse evento sendo atribuído ao uso de condições de contorno periódicas. Foi proposto um termo corretivo que leva em consideração o tamanho do espaçamento do poro e ao tamanho da caixa de simulação nas coordenadas paralelas ao confinamento.

Diversos autores têm tentado estudar o fluxo de fluidos sob confinamento, e o fluxo contínuo pode não ser aplicável. Sui et al. (2020) estudaram o fluxo do n-octano confinado em dolomita. Os autores mostraram que utilizando a densidade e viscosidade do fluido em condição *bulk* e condição de deslizamento, a equação de Navier-Stokes pode prever razoavelmente a distribuição de velocidade dos n-alcanos estudados. Os autores também reportam que o fluxo em regiões próximas a parede não pode ser descrito pela teoria hidrodinâmica do contínuo por grandes oscilações locais de viscosidade.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DETALHES GERAIS

As simulações foram conduzidas utilizando o *software* LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). Esse software é um código de simulação molecular clássica gratuito, escrito em linguagem C++ e distribuído pela *Sandia National Laboratories* (PLIMPTON, 1995). Pelo alto custo computacional das simulações, o supercomputador Lobo Carneiro foi utilizado para execução das rotinas. O Lobo Carneiro se encontra nas dependências da Universidade Federal do Rio de Janeiro sob administração do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE-UFRJ). Com uma capacidade de executar 226 trilhões de operações matemáticas por segundo, o supercomputador conta com 260 nós de processamento, 6240 cores e 16,6 Tbytes de memória RAM.

O Software Avogadro foi utilizado para gerar as topologias das moléculas. As configurações iniciais foram geradas utilizando as topologias das moléculas, que foram empacotadas em caixas de simulação utilizando os softwares Packmol e Playmol (ABREU, 2018; HANWELL et al., 2012; MARTINEZ et al., 2009). A visualização das configurações moleculares foi realizada pelo *software* VMD (*Visual Molecular Dynamics*) (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996). As propriedades de interesse foram calculadas pelo pós-processamento das informações obtidas das simulações, utilizando códigos próprios em FORTRAN.

3.2 SISTEMAS ESTUDADOS

O interesse principal deste trabalho é o estudo do efeito de confinamento em poros de escala nanométrica em misturas binárias e ternárias. Tendo isso em mente, essa seção está dividida em sistemas confinados e sistemas *bulk*.

3.2.1 Sistemas Confinados

Os sistemas de interesse estudados foram divididos em dois grupos: (1) sistemas contendo mistura binária de metano e dióxido de carbono e; (2) sistemas contendo mistura ternária de metano, dióxido de carbono e água. O sistema binário foi avaliado em diversas frações molares de metano, variando de 0 a 1. Para avaliar o impacto da quantidade de água nos sistemas ternários, as frações molares de água no poro foram 0,10, 0,30, 0,70 e 0,90 para frações molares em base seca da mistura metano/dióxido iguais a 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8. As misturas foram estudadas sem efeito de confinamento (*bulk*) e sob efeito de confinamento em poros de calcita (1014), do tipo fenda com aberturas de 20 Å e 50 Å, em condições próximas a de reservatórios de gás. A densidades médias dos sistemas foram escolhidas de forma a representar um sistema *bulk* aprisionado em um poro do tipo fenda, dessa forma seria possível observar o impacto do confinamento nesses sistemas. As densidades foram determinadas em simulações em condição *bulk*, sendo submetidos a uma temperatura de 300 K e 30 MPa. Para as simulações de fluidos confinados, os sistemas foram simulados a 300 K e na mesma densidade média dos sistemas em fase *bulk* correspondentes. Na Tabela 3.1 são mostrados os sistemas estudados e as condições nas quais ocorreram as simulações.

Tabela 3.1: Condições de simulação em ambiente bulk utilizadas na determinação da densidade média das misturas para estudo do efeito de confinamento. Sistemas ternários contendo diferentes teores totais de água

Sistemas	Composição (x_{CH_4})	Temperatura	Pressão
CH ₄ + CO ₂	0,0/0,2/0,4/0,6/0,8/1,0		
CH ₄ + CO ₂ + H ₂ O – 0,1 ^b	0,2/0,4/0,6/0,8 ^a		
CH ₄ + CO ₂ + H ₂ O – 0,3 ^b	0,2/0,4/0,6/0,8 ^a	300 K	30 MPa
CH ₄ + CO ₂ + H ₂ O – 0,7 ^b	0,2/0,4/0,6/0,8 ^a		
CH ₄ + CO ₂ + H ₂ O – 0,9 ^b	0,2/0,4/0,6/0,8 ^a		

Notas:

^a – Composição em base seca

^b – Fração Molar de água

A molécula de metano foi escolhida devido a sua abundância em reservatórios do tipo *shale*, chegando a quase 100% em alguns (MILKOV; FAIZ; ETIOPE, 2020). O dióxido de carbono foi selecionado devido a sua presença em reservatórios e devido ao seu potencial uso para recuperação dos fluidos existentes nos reservatórios. A água foi

selecionada, também, devido ao seu potencial uso para recuperação de fluidos em diferentes tipos de reservatórios.

3.2.2 Sistemas *Bulk*

Os sistemas estudados em condição *bulk* foram utilizados na validação dos campos de força e para comparação de resultados das simulações sob efeito de confinamento.

As simulações relativas à validação dos campos de força compreenderam sistemas puros de metano, dióxido de carbono e água e um sistema binário contendo metano e dióxido de carbono. Para comparação de resultados entre coeficientes de autodifusão/difusão traçador em condição *bulk* e confinada, utilizaram-se sistemas puros de metano e dióxido de carbono, e misturas binárias desses componentes com composição de metano variando de 0,2 a 0,8.

A Tabela 3.2 mostra as condições de temperatura, pressão e composição dos sistemas em condição *bulk* estudados para a validação dos campos de força e comparação com resultados obtidos para fluidos sob efeito de confinamento.

Tabela 3.2: Resumo de sistemas estudados em condição bulk. Condições de temperatura (K), pressão (MPa) e fração molar são mostradas abaixo.

Sistemas	Fração molar (x_1)	Temperatura (K)	Pressão (MPa)
CH ₄	1	323	30
		333	27
CO ₂	1	323	30
		333	30
H ₂ O	1	323	30
CH ₄ (1) + CO ₂ (2)	0,464	300	30,4
CH ₄ (1) + CO ₂ (2)	0,0/0,2/0,4/0,8/1,0	300	30

3.3 CAMPOS DE FORÇA

A descrição da energia potencial de um sistema na dinâmica molecular pode ser feita através do cômputo das energias de interação intra e intermoleculares dos átomos ou conjunto de átomos que pertencem a esse sistema. A Equação 3.1 representa a equação genérica de um campo de força, onde temos as interações de átomos não ligados ($E_{non-bonded}$), e as interações de átomos ligados. As interações de átomos ligados podem ser divididas entre vibração de ligação (E_{bond}), vibração de ângulos (E_{bend}), torção de diedros ($E_{dihedral}$) e torção de ângulos impróprios ($E_{improper}$).

$$U(\mathbf{r}_{1,\dots,N}) = E_{non-bonded} + E_{bond} + E_{bend} + E_{dihedral} + E_{improper} \quad (3.1)$$

As interações de átomos não ligados, interações de van der Waals e eletrostáticas, foram contabilizadas pelo potencial de Lennard-Jones 12-6 (interações de van der Waals) e pelo potencial de Coulomb (interações eletrostáticas). Para distâncias maiores que o raio de corte, correções de longa distância foram aplicadas para as interações de van der Waals e as interações eletrostáticas foram contabilizadas pelo algoritmo PPPM (Particle Particle Particle Mesh), desenvolvido por Hockney e Eastwood (1988), com precisão de 0,0001. Para os parâmetros cruzados, utilizou-se a regra de combinação de Lorentz-Berthelot (média aritmética para parâmetros de distância e geométrica para parâmetros de energia) para todos os componentes, exceto para os parâmetros de interação do campo de força EPM2, que sugere a utilização da regra de combinação geométrica para seus dois parâmetros. Nas Equações 3.2 a 3.5 têm-se as equações do potencial de Lennard-Jones e Coulomb, e das regras de combinação utilizadas.

$$E_{non-bonded} = \sum_{pairs} \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} & \text{para } r_{ij} > r_c \\ \text{correções de longa distância} & \text{para } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (3.3)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (3.4)$$

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}} \quad (3.5)$$

A primeira parcela da Equação 3.2 se refere a interações de van de Waals, sendo σ_{ij} (Equações 3.3 e 3.4) o parâmetro de distância e ε_{ij} (Equação 3.2) o parâmetro de energia. A segunda parcela descreve o potencial de Coulomb, em que q_i e q_j são as cargas parciais dos átomos i e j , ε_0 é a constante dielétrica no vácuo, r_{ij} é a distância entre os átomos i e j , e r_c é o raio de corte adotado.

Para interações intramoleculares, foram utilizados potenciais harmônicos para as interações de vibrações de ligações e de ângulos (Equações 3.6 e 3.7).

$$E_{bond} = \frac{k_r}{2} (r_{ij} - r_{eq})^2 \quad (3.6)$$

$$E_{bend} = \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{eq})^2 \quad (3.7)$$

em que os parâmetros k_r e k_θ são, respectivamente, as constantes de vibração de ligação e ângulo. r_{eq} e r_{ij} são, respectivamente, as distâncias de equilíbrio e a distância entre dois átomos ligados. θ_{eq} e θ_{ijk} são os ângulos de equilíbrio e o ângulo formado por três átomos ligados em sequência. A interação para torção de diedros não foi utilizada nas simulações, uma vez que são necessários 4 átomos ligados em sequência para caracterização desta interação. A torção de ângulos impróprios também não foi utilizada, uma vez que os campos de força utilizados neste trabalho não a consideram.

A escolha dos campos de força de uma simulação é essencial para que os resultados gerados sejam confiáveis, já que cada um foi criado com a finalidade de modelar certas propriedades. Dessa forma, campos de força com diferentes abordagens (*coarse-grained* e *all-atoms*) foram testados a fim de escolher os que melhor representam os sistemas estudados.

Para o metano, os dois campos de força escolhidos foram o TraPPE-UA (MARTIN; SIEPMANN, 1998) e o OPLS-AA (JORGENSEN; MADURA; SWENSON, 1984). O primeiro considera o metano com apenas um sítio de interação, ou seja, as ligações C–H são suprimidas e a molécula de CH₄ é considerada um pseudo-átomo. Esse campo requer um custo computacional menor devido à ausência de carga e de graus de

liberdade internos à molécula de CH₄. O campo OPLS-AA considera todos os átomos da molécula do metano, incluindo as vibrações de ligação e ângulo, e as cargas parciais de cada átomo.

Os dois campos de força selecionados para modelagem do dióxido de carbono são da categoria *all-atoms*. O primeiro, denominado EPM2 (HARRIS; YUNG, 1995), considera todas as interações intermoleculares dos átomos (interações de van der Waals e eletrostáticas). Porém, a molécula é considerada completamente rígida, não havendo potenciais de vibração de ângulo e ligação química. O segundo campo de força será referenciado nesse trabalho como Cygan et al. (2012) e foi desenvolvido por Cygan, Romanov e Myshakin (2012). O campo Cygan et al. (2012) leva em consideração as interações intermoleculares (van de Waals e eletrostáticas) e as intramoleculares (vibrações de ângulo e ligação) da molécula do dióxido de carbono.

A molécula da água foi modelada utilizando dois campos de força, SPC/E (BERENDSEN; GRIGERA; STRAATSMA, 1987) e TIP4P/2005 (ABASCAL; VEGA, 2005), que consideram o oxigênio possuindo interações de van der Waals e eletrostática e os hidrogênios possuindo apenas interações eletrostáticas. O campo de força SPC/E considera as ligações O–H e o ângulo H–O–H fixos (BERENDSEN; GRIGERA; STRAATSMA, 1987). O campo TIP4P/2005 também considera as ligações e o ângulo da molécula da água fixos. Porém, no campo de força TIP4P/2005, existe um sítio M de carga pontual. Esse sítio M está localizado na bissetriz do ângulo H–O–H a uma distância fixa da molécula de oxigênio (ABASCAL; VEGA, 2005).

Cada campo de força adota seu raio de corte ideal e, usualmente, estes não são iguais. Para as misturas usadas, foi adotado o maior raio de corte entre os campos de força. Pelo fato de algumas moléculas serem consideradas rígidas, utilizou-se o algoritmo SHAKE nas moléculas de água, enquanto as moléculas de dióxido de carbono foram tratadas como corpos rígidos quando modeladas pelo campo de força EPM2 (KAMBERAJ; LOW; NEAL, 2005; RYCKAERT; CICCOTTI; BERENDSEN, 1977).

Os parâmetros de interação definidos para o metano, do dióxido de carbono e da água podem ser encontrados nas Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 respectivamente.

Tabela 3.3: Parâmetros de interação dos campos de força OPLS-AA e TraPPE-UA para descrição das moléculas de metano.

Tipo de interação	Grupo	Parâmetros	
Vibração de ligação	Tipo de ligação	k_r (kcal/mol*Å ²)	r_{eq} (Å)
	OPLS-AA		
	C – H	340,0	1,09
Vibração de ângulo	Tipo de ângulo	k_θ (kcal/mol*rad ²)	θ (°)
	OPLS-AA		
	H – C – H	33,0	107,8
Interações de van der Waals	Tipo de átomo	ϵ_{ii}/k_B (K)	σ_{ii} (Å)
	TraPPE-UA		
	CH4	148,0	3,73
	OPLS-AA		
	C	33,212	3,50
	H	15,097	2,50
Interações Eletrostáticas	Tipo de átomo	q_i (e)	
	TraPPE-UA		
	CH4	0,00	
	OPLS-AA		
	C	-0,24	
H	+0,06		

Fonte: Jorgensen, Madura e Swenson (1984; Martin e Siepmann (1998)

Tabela 3.4: Parâmetros de interação dos campos de força Cygan et. al. (2012) e EPM2 para descrição das moléculas de dióxido de carbono.

Tipo de interação	Grupo	Parâmetros		
	Tipo de ligação	k_r (kcal/mol*Å ²)	r_{eq} (Å)	
Vibração de ligação	C – O	EPM2		
		-	1,149	
		Cygan et al. (2012)		
		2017,92	1,162	
	Tipo de ângulo	k_θ (kcal/mol*rad ²)	θ (°)	
Vibração de ângulo	O – C – O	EPM2		
		-	180	
		Cygan et al. (2012)		
		108,007	180	
	Tipo de átomo	ε_{ii}/k_B (K)	σ_{ii} (Å)	
Interações de van der Waals		EPM2		
		C	28,129	2,757
		O	80,507	3,033
		Cygan et al. (2012)		
		C	28,1437	2,800
		O	80,3780	3,028
	Tipo de átomo	q_i (e)		
Interações Eletrostáticas		EPM2		
		C	+0,6512	
		O	-0,3256	
		Cygan et al. (2012)		
		C	+0,6512	
		O	-0,3256	

Fonte: Cygan, Romanov e Myshakin (2012; Harris e Yung (1995))

Tabela 3.5: Parâmetros de interação dos campos de força SPC/E e TIP4P/2005 para descrição das moléculas de água.

Tipo de interação	Grupo	Parâmetros	
	Tipo de ligação	k_r (kcal/mol*Å ²)	r_{eq} (Å)
Vibração de ligação	H – O	SPC/E	
		-	1,00
		TIP4P/2005	
		-	0,9572
	Tipo de ângulo	k_θ (kcal/mol*rad ²)	θ (°)
Vibração de ângulo	H – O – H	SPC/E	
		-	109,47
		TIP4P/2005	
		-	104,52
	Tipo de átomo	ϵ_{ii}/k_B (K)	σ_{ii} (Å)
Interações de van der Waals	SPC/E		
	H	-	-
	O		3,166
	TIP4P/2005		
	H	-	-
	O	93,2	3,1589
	M	-	-
	Tipo de átomo	q_i (e)	
Interações Eletrostáticas	SPC/E		
	H	+0,4238	
	O	-0,8476	
	TIP4P/2005		
	H	+0,5564	
	O	0,00	
	M	- 1,1128	

Fonte: Abascal e Vega (2005); Berendsen, Grigera e Straatsma (1987)

Para os sistemas sob efeito de confinamento, também se faz necessária a descrição dos campos de força que modelam as interações das paredes confinantes. A descrição

completa dos parâmetros de interação do campo de força da calcita (1014) se encontra na seção 3.5.

3.4 VALIDAÇÃO DOS CAMPOS DE FORÇA

Para validação dos campos de força utilizados, comparou-se a densidade, viscosidade e coeficiente de autodifusão determinados por dinâmica molecular, para sistemas *bulk*, com valores experimentais obtidos da literatura. É importante ressaltar que a maioria dos campos de força é parametrizada para reprodução de propriedades de equilíbrio e termodinâmicas, como diagramas de equilíbrio de fases, diagramas PvT, densidade, entalpia de vaporização, dentre outras. Dessa forma, a viscosidade e o coeficiente de autodifusão foram escolhidos como propriedades testes pelo fato de existirem dados experimentais dos sistemas para comparação em sistemas *bulk*, e por propriedades de transporte serem o foco desse estudo.

3.4.1 Densidade

Na determinação da densidade, sistemas com 1000 moléculas foram empacotadas em caixas de simulação cúbicas com densidades arbitrárias, variando de 0,4 a 0,6 g/cm³ e condições de contorno periódicas. Os campos de força utilizados foram OPLS-AA e TraPPE-UA para o metano, Cygan et al. (2012) e EPM2 para dióxido de carbono e SPC/E e TIP4P/2005 para água.

As equações do movimento foram integradas com o algoritmo *velocity-Verlet*, com passo de tempo de 1 fs. Utilizaram-se correções de longa distância para todos os sistemas. Para os sistemas que possuem átomos com cargas parciais, as correções de longa distância foram calculadas através do método PPPM (HOCKNEY; EASTWOOD, 1988). O *ensemble* isotérmico-isobárico (NPT) foi utilizado com o controle da temperatura feito através do termostato de Nosé-Hoover, com formulação de Shinoda, Shiga e Mikami, (2004), e acoplamento de 100 fs. A pressão foi controlada pelo barostato de Nosé-Hoover, também com formulação de Shinoda, Shiga e Mikami, (2004) com acoplamento de 1000 fs.

O sistema foi equilibrado por 5 ns para que a temperatura, pressão e volume da caixa de simulação flutuassem em torno dos valores de equilíbrio. Nesta etapa, para que o sistema não ficasse aprisionado em uma configuração de energia total referente a um mínimo local, a temperatura foi levada da temperatura alvo até 650 K por cerca de 250 ps. Ao atingir 650 K, o sistema foi equilibrado por 1 ns e, ao final, foi resfriado até a temperatura alvo por 250 ps. O sistema foi novamente equilibrado por 1,5 ns na temperatura alvo, tempo suficiente para estabilização. A etapa de produção teve a duração de 10 ns, e as densidades foram calculadas em cinco blocos de 2 ns.

3.4.2 Viscosidade e Coeficiente de Autodifusão

Os sistemas estudados foram compostos por 1000 moléculas e as caixas de simulação desta etapa foram empacotadas utilizando as densidades obtidas conforme o procedimento descrito no tópico 3.4.1. Os sistemas foram submetidos a um processo de estabilização no *ensemble* canônico (NVT) por 3 ns com a temperatura sendo controlada pelo termostato de Nosé-Hoover com formulação de Shinoda *et al.* (2004) com acoplamento de 100 fs. Em seguida, removeu-se o termostato e o sistema foi equilibrado por mais 2 ns no *ensemble* microcanônico (NVE). A etapa de produção de dados se deu no *ensemble* NVE, com duração de 10 ns. As simulações desta etapa foram feitas em triplicata para garantir confiabilidade estatística.

Determinou-se a viscosidade utilizando a dinâmica molecular em equilíbrio através das relações de Green-Kubo (Equação 2.8). Os componentes do tensor tensão τ_{xy} , τ_{xz} e τ_{yz} foram armazenados a cada 5 fs durante a etapa de produção, como recomendado por Maginn *et al.* (2019). Com o objetivo de aumentar a precisão e diminuir flutuações nos resultados, os dados foram pós-processados considerando múltiplas origens temporais. O cálculo da integral da Equação 2.8 foi feito utilizando o método do trapézio com intervalos de 5 fs. Fez-se uma análise de convergência para que se chegasse aos intervalos de correlação adequados. O tempo de decorrelação utilizado para a análise dos dados foi de 5000 fs e 25% dos dados iniciais foram desprezados.

$$\mu = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle \tau_{\alpha\beta}(t) \cdot \tau_{\alpha\beta}(0) \rangle dt \quad (2.8)$$

O coeficiente de autodifusão foi calculado através da equação de Einstein (Equação 2.10), que utiliza o deslocamento quadrático médio das moléculas. Para tal, as posições dos centros de massa de cada molécula foram armazenadas a cada 200 fs. Os coeficientes foram calculados num intervalo de 2,5 ns e novas origens a cada 100 fs foram utilizadas.

$$D_{i,self} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle \quad (2.10)$$

3.4.2.1 Efeito de Tamanho Finito

O efeito de tamanho finito foi estudado utilizando uma mistura binária de metano e dióxido de carbono. As simulações seguiram o mesmo procedimento adotado para determinação de viscosidade e coeficiente de autodifusão. Os números de moléculas no sistema foram 250, 750, 1000, 1500 e 2500 moléculas. O termo corretivo de (Yeh e Hummer (2004) (Equação 2.10) foi aplicado aos resultados obtidos.

$$D_{i,self}^{\infty} = D_{i,self}^{MD} + \frac{\xi k_B T}{6\pi\eta L} \quad (2.11)$$

Na Tabela 3.6, podemos observar todos os sistemas e propriedades estudadas na etapa de validação. Vale ressaltar que todas as condições utilizadas nesta etapa foram escolhidas pela existência de dados experimentais para comparação direta. Dados experimentais de coeficiente de autodifusão da mistura CH₄+CO₂ não foram encontrados na literatura.

Tabela 3.6: Resumo dos sistemas bulk estudados na etapa de validação dos campos de força. As propriedades e condições de simulação de cada sistema estão descritas abaixo.

Sistema estudado	Condições de Temperatura (K) e Pressão (MPa)		
	Densidade	Viscosidade	Coefficiente de Autodifusão
Metano	323 K e 30 MPa	323 K e 30 MPa	327 K e 27 MPa
Dióxido de Carbono	323 K e 30 MPa	323 K e 30 MPa	333 K e 30 MPa
Água	323 K e 30 MPa	323 K e 30 MPa	323 K 30 MPa
Metano + Dióxido de Carbono	300 K e 30,405 MPa	323 K e 27,7 MPa	323 K e 27,7 MPa

3.5 CONSTRUÇÃO DO MODELO DE PORO DE CALCITA

O meio confinante utilizado neste trabalho foi a calcita por ser encontrada em grande parte dos reservatórios *shale* e por ter apresentado resultados promissores para o armazenamento geológico de gás (FRANCO; CASTIER; ECONOMOU, 2016; SANTOS et al., 2018). Escolheu-se o corte do mineral chamado de (1014) por ser considerado o corte termodinamicamente mais estável (DE LEEUW; PARKER, 1998; LIANG et al., 1996). A escolha da calcita foi feita pelo fato de o calcário ser encontrado em grandes quantidades em rochas reservatório, sendo a calcita e dolomita suas principais estruturas cristalinas. Os parâmetros de célula unitária do mineral foram retirados do trabalho de Stöckelmann e Hentschke, 1999) e correspondem a $a = 8,016 \text{ \AA}$, $b = 4,990 \text{ \AA}$ e $c = 3,036 \text{ \AA}$, sendo esses o tamanho da célula unitária na direção x , y e z respectivamente.

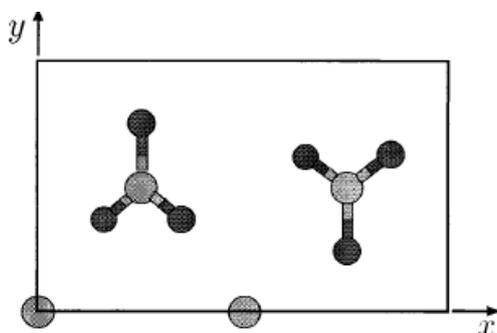


Figura 3.1: Figura representativa da célula unitária de calcita (1014) Fonte: Stöckelmann e Hentschke (1999)

A formação de uma parede de calcita consiste na replicação da célula unitária nas direções x , y e z ; para formação de uma supercélula (parede de calcita) em paredes opostas da caixa de simulação, formando um poro do tipo fenda (*slit pore*). As posições dos átomos de uma célula unitária estão descritas na Tabela 3.7. Os ânions de carbonato (CO_3^{2-}) estão rotacionados a $44,6^\circ$ para fora da superfície plana xy . Após a formação de uma “parede” do mineral com n réplicas de célula unitária na direção x , m réplicas na direção y e uma espessura de $3,036 \text{ \AA}$ em z , as próximas camadas devem ser deslocadas em $5,021 \text{ \AA}$ em x e $2,495 \text{ \AA}$ em y , mantendo-se o mesmo tamanho original da célula unitária (STÖCKELMANN; HENTSCHE, 1999). A direção z consistiu na formação de seis camadas de células unitárias tendo uma espessura de $3,036 \text{ \AA}$, dessa forma foi garantido que a espessura da parede fosse superior ao maior raio de corte observado para os átomos das moléculas do fluido estudado. A Figura 3.2 mostra uma representação do poro de Calcita (1014) em dois cortes, o primeiro no plano xy e o segundo no plano xz .

Tabela 3.7: Posição dos átomos na célula unitária de Calcita (1014) usadas nas simulações em ambiente confinado

Átomo	$x \text{ (\AA)}$	$y \text{ (\AA)}$	$z \text{ (\AA)}$
O	2,8138	1,8542	-0,7796
O	6,8618	3,1358	-0,7796
O	2,0239	3,7765	0,0000
O	6,0719	1,2135	0,0000
C	2,0239	2,4950	0,0000
C	6,0719	2,4950	0,0000
Ca	0,0000	0,0000	0,0000
Ca	4,0479	0,0000	0,0000
O	1,2341	1,8542	0,7796
O	5,2820	3,1358	0,7796

Fonte: Stöckelmann e Hentschke (1999)

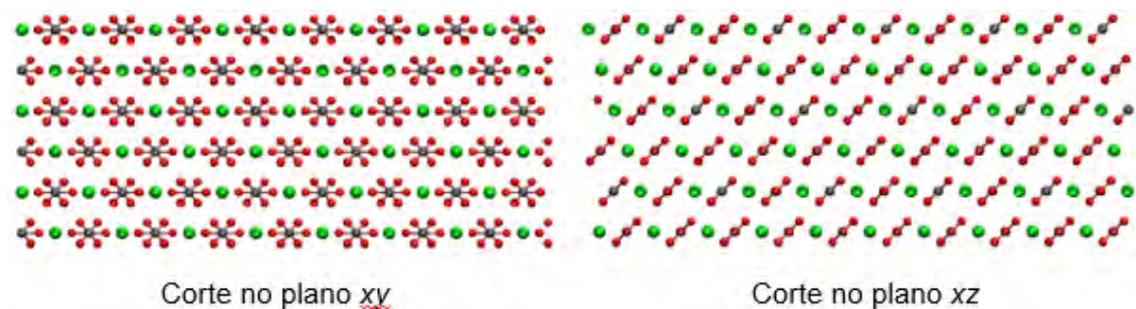


Figura 3.2: Representação da superfície dos poros de Calcita (1014). Esquema de cores: carbonos em cinza, oxigênios em vermelho e cálcios em verde. Fonte: Dalla (2019)

O campo de força desenvolvido por Xiao, Edwards e Gräter (2011) utilizado para descrição das interações de átomos não ligados, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 3.8. Os átomos da estrutura cristalina foram mantidos fixos durante as simulações.

Tabela 3.8: Parâmetros do campo de força representativos da Calcita (1014) retirados do trabalho de Xiao, Edwards e Gräter (2011).

Molécula	Tipo de átomo	ε_i/k_B (K)	σ_i (Å)	q_i (e)
Calcita	Ca	240,5893	2,370	+1,668
	C	44,3840	3,823	+0,999
	O	74,3039	3,091	-0,889

Fonte: Xiao, Edwards e Gräter (2011)

Com o intuito de estudar o efeito de confinamento, foram considerados dois tamanhos de abertura de poro (distanciamento entre as paredes): 20 Å e 50 Å.

3.6 PROPRIEDADES ESTUDADAS SOB EFEITO DE CONFINAMENTO

Nesta etapa, utilizou-se a dinâmica molecular em equilíbrio para determinação do coeficiente de autodifusão e de propriedades estruturais de misturas sob efeito de confinamento. Os sistemas estudados variaram quanto a sua composição, como pode ser visto na Tabela 3.1. A temperatura estudada foi de 300K sendo essa uma temperatura encontrada em reservatórios. As simulações foram feitas considerando que o número de moléculas total do fluido fosse superior a 1400 moléculas. Dessa forma, pode-se mitigar o efeito do tamanho do sistema nas propriedades estudadas. Os sistemas foram preparados

com o intuito de replicar a densidade encontrada em condição *bulk* das misturas a uma temperatura de 300 K e pressão de 30 MPa. Para que isso se tornasse possível, a área superficial dos poros foi ajustada a fim de que as densidades de interesse fossem mantidas.

O número de moléculas de cada simulação variou entre 1400 e 2800 moléculas dependendo das densidades médias determinadas através de simulações do tipo *bulk* para a pressão desejada de 30 MPa, que também é representativa para reservatórios do tipo *shale*. A determinação da densidade das misturas seguiu o mesmo procedimento utilizado na validação dos campos de força, descrito na seção 3.4.1.

A etapa de equilíbrio teve uma duração total de 10 ns. O sistema foi equilibrado no *ensemble* NVT e NVE para que se evitasse que o sistema ficasse aprisionado em um estado de mínimo local de energia. O procedimento de total de equilíbrio foi conduzido da seguinte forma: equilibrou-se o sistema por 1 ns a 300 K no *ensemble* NVT utilizando o termostato de Nosé-Hoover com formulação de Shinoda, Shiga e Mikami, (2004) e acoplamento igual a 100 fs. A temperatura desse sistema foi elevada de 300 K a 1000 K em 0,25 ns. Ao atingir 1000 K, o sistema teve sua temperatura estabilizada por 1,5 ns e, então, resfriado a 300 K em 0,25 ns. Repetiu-se esse processo mais uma vez. Após os dois ciclos, o sistema foi equilibrado por 2 ns no *ensemble* NVT e então mais 2 ns no *ensemble* NVE.

A etapa de produção foi conduzida no *ensemble* NVE com duração de 12,5 ns para os sistemas binários e 17,5 ns para os sistemas ternários. As interações do fluido em relação à parede foram monitoradas durante toda a simulação. O perfil de densidade na coordenada de confinamento e próximos à parede de calcita foram determinados para que se pudesse observar a distribuição composicional dos átomos dentro poro. As posições dos centros de massa das moléculas foram armazenadas a cada 200 fs para determinação do coeficiente de autodifusão médio das misturas utilizando a equação de Einstein (Equação 2.10).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção os resultados de todas as simulações serão apresentados, divididos em duas partes: a primeira parte aborda a validação dos campos de força, e a segunda parte discute os resultados dos sistemas confinados.

4.1 VALIDAÇÃO DOS CAMPOS DE FORÇA

Os campos de força escolhidos foram validados pelo cálculo de três diferentes propriedades: densidade, viscosidade e coeficiente de autodifusão, utilizando dinâmica molecular. Os desvios experimentais foram calculados utilizando a Equação 4.1:

$$Desvio (\%) = \frac{|V_{exp} - V_{sim}|}{V_{exp}} \times 100 \quad (4.1)$$

onde V_{exp} representa o valor experimental de tal propriedade e V_{sim} é o valor obtido por simulações. Determinou-se o desvio padrão através de dados descorrelacionados de cada propriedade avaliada.

A partir da determinação do tempo de correlação, a simulação é dividida em n blocos, que significam o número de configurações descorrelacionadas. Então, calcula-se a média da propriedade χ nos n diferentes blocos. Obtem-se a média no *ensemble* $\langle \chi \rangle$ pelas médias de $\bar{\chi}$. A equação 4.2 exemplifica o desvio padrão dos dados no *ensemble* (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

$$\sigma_{\langle \chi \rangle} = \frac{\sigma_{\chi}}{\sqrt{n}} \quad (4.2)$$

onde σ_{χ} é o desvio padrão da propriedade χ , e $\sigma_{\langle \chi \rangle}$ é o desvio padrão de $\langle \chi \rangle$ em relação às trajetórias médias do sistema.

4.1.1 Densidade

A densidade foi determinada através de simulações no ensemble NPT numa temperatura de 323 K e pressão de 30 MPa. Na Tabela 1, podemos observar os resultados obtidos para a densidade dos componentes puros.

Tabela 4.1: Dados de densidade obtidos por dinâmica molecular para substâncias puras a 323 K e 30 MPa comparadas com dados retirados no NIST database. O símbolo σ representa o desvio padrão dos dados simulados

Substância	Campo de força	ρ_{sim} (kg/m ³)	σ (kg/m ³)	ρ_{ref} (kg/m ³)	Desvio (%)
Metano	TraPPE-UA	189,89	1,8	189,35 ^a	0,3
	OPLS-AA	195,60	1,8		3,3
Dióxido de Carbono	Cygan et al.	853,94	5,3	871,03 ^b	2,0
	EPM2	852,56	7,0		2,1
Água	SPC/E	992,01	2,1	1000,7 ^c	0,9
	TIP4P/2005	1000,81	8,02		0,01

^a Setzmann e Wagner (1991)

^b Span e Wagner (1996)

^c Wagner e Pruss (2002)

Os dados de densidade do metano, obtidos utilizando os campos de força TraPPE-UA e OPLS-AA foram comparados com os resultados da equação de estado de Setzmann e Wagner (1991) disponíveis no NIST *database*. Ambos os campos de força apresentaram desvios menores que 3,5%. O campo de força TraPPE-UA, contendo apenas um sítio de interação, apresentou desvio de 0,3% em relação a dados experimentais e o campo de força OPLS-AA apresentou desvios de 3,3%. Os resultados obtidos seguiram a mesma tendência observada por Aimoli, Maginn e Abreu (2014a), onde campos de força *United-Atoms* apresentavam menores desvios em relação a dados experimentais para densidade.

A densidade do dióxido de carbono, obtida por dinâmica molecular, para os campos de força Cygan et al. (2012) e EPM2, foi comparada com resultados experimentais de Span e Wagner (1996). Tanto o campo de força de Cygan et al. (2012) quanto o EPM2 apresentaram resultados semelhantes para a densidade, com desvios em torno de 2% em relação a dados experimentais. Aimoli, Maginn e Abreu (2014a) observaram uma subestimação da densidade em modelos flexíveis (Cygan et al. (2012)), também observada nesse trabalho, cujos valores são mostrados na Tabela 4.1. Os mesmos

autores reportaram desvios médios de quase 12% para pressão de 30 MPa no campo de força Cygan et al. (2012), situação que não foi observada nos resultados obtidos. O tamanho de simulação, duas vezes maior nesse trabalho, pode ser um dos fatores causando essa diferença entre os desvios encontrados por Aimoli, Maginn e Abreu (2014a) e os reportados na Tabela 4.1.

As simulações para água, utilizando ambos os campos de força, forneceram resultados para densidade com desvios menores que 1% para as situações estudadas. Fanourgakis, Medina e Prosmiiti (2012) estudaram a densidade da água a 1 atm com diferentes temperaturas (273-373 K), encontrando desvios de até 1% para o campo de força SPC/E e de, no máximo, 0,11% para o TIP4P/2005. O bom desempenho na modelagem da água pelo campo de força TIP4P/2005 era esperada por ser um dos campos de força que melhor representa fases condensadas da água (VEGA; SANZ; ABASCAL, 2005).

A densidade de uma mistura binária de metano e dióxido de carbono contendo 0,332 em base molar de metano foi determinada empregando as quatro combinações possíveis para os campos de força utilizados, ou seja, EPM2 e Cygan et al. (2012) para o dióxido de carbono e TraPPE-UA e OPLS-AA para o metano. Os resultados dos sistemas simulados podem ser encontrados na Tabela 4.2 e foram comparados com o trabalho experimental de Hwang et al. (1997).

Tabela 4.2: Dados de densidade (ρ) obtidos por dinâmica molecular de uma mistura binária de metano e dióxido de carbono. Simulações realizadas a 300 K e 30,405 MPa contendo 0,332 de metano em sua composição. Dados simulados foram comparadas com dados experimentais retirados do trabalho de Hwang et al. (1997). O símbolo σ representa o desvio padrão dos dados simulados.

Campos de força	ρ_{sim} (kg/m ³)	σ (kg/m ³)	ρ_{ref} (kg/m ³)	Desvio (%)
TraPPE-UA + Cygan et al.	634,63	4,2		1,5
OPLS-AA + Cygan et al.	636,01	4,3	625,02 ^a	1,8
TraPPE-UA + EPM2	637,72	5,2		1,7
OPLS-AA + EPM2	639,54	3,1		2,2

^a Hwang et al. (1997)

A utilização dos campos de força para o estudo de comportamento de misturas pode estar sujeita a uma representação diferente do que se acontece na realidade, uma vez que esses são parametrizados a partir de substâncias puras. As regras de mistura para os parâmetros de interação têm grande influência nos resultados das simulações. A regra de

mistura clássica de Lorentz-Berthelot foi utilizada para o cálculo dos parâmetros cruzados do modelo de Lennard-Jones (*i.e.* média aritmética no parâmetro de distância e geométrica no parâmetro de energia), exceto nas interações do campo de força EPM2 (CO₂), em que média geométrica foi utilizada para o cálculo de ambos os parâmetros cruzados, como descrito na seção 3.3.

As combinações que envolviam o campo de força TraPPE-UA obtiveram os menores desvios para densidade em relação ao valor experimental, sendo de 1,5% para TraPPE-UA + Cygan et al. (2012) e 1,7 % para TraPPE-UA + EPM2. O mesmo foi observado para a densidade do metano puro, em que a utilização do campo de forças TraPPE-UA resultou em menores desvios para a densidade. As combinações contendo o campo de força OPLS-AA apresentaram resultados de densidade com desvios (em relação ao dado experimental) ligeiramente maiores que nas simulações utilizando o campo de forças TraPPE-UA. Os desvios para a densidade da mistura, em relação ao valor experimental, foram de 1,8% para a combinação OPLS-AA + Cygan et al. (2012) e 2,2% para combinação OPLS-AA + EPM2.

4.1.2 Viscosidade

Determinou-se a viscosidade dos fluidos segundo o formalismo de Green-Kubo, que utiliza a função de autocorrelação dos tensores tensão (Equação 2.8). As simulações foram conduzidas a uma temperatura de 323 K e pressão de 30 MPa para substâncias puras. A etapa de produção das simulações foi realizada no *ensemble* NVE e os resultados obtidos para os componentes puros podem ser observados na Tabela 4.3. As condições às quais os sistemas foram submetidos podem ser encontradas na seção 3.4.2.

$$\mu = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle \tau_{\alpha\beta}(t) \cdot \tau_{\alpha\beta}(0) \rangle dt \quad (2.8)$$

Tabela 4.3: Dados de viscosidade (μ) obtidos por dinâmica molecular em equilíbrio para componentes puros a 323 K e 30 MPa e comparadas com resultados experimentais. O símbolo σ representa o desvio padrão dos dados simulados.

Substância	Campo de força	μ_{sim} (Pa·s)	σ (Pa·s)	μ_{ref} (Pa·s)	Desvio (%)
Metano ^a	TraPPE-UA	$2,36 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-7}$	$2,32 \times 10^{-5}$	1,8
	OPLS-AA	$2,29 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-7}$		1,3
Dióxido de Carbono ^b	Cygan et al.	$8,92 \times 10^{-5}$	$2,28 \times 10^{-6}$	$8,5 \times 10^{-5}$	5,1
	EPM2	$9,34 \times 10^{-5}$	$9,76 \times 10^{-7}$		9,9
Água ^c	SPC/E	$4,14 \times 10^{-4}$	$3,45 \times 10^{-6}$	$5,54 \times 10^{-4}$	25,2
	TIP4P/2005	$4,84 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-6}$		12,7

^a Younglove e Ely (1987)

^b Fenghour, Wakeham e Vesovic (1998)

^c Huber et al. (2009)

Os resultados referentes à viscosidade do metano na Tabela 4.3 mostraram que as simulações utilizando o campo de força OPLS-AA produziram menores desvios em relação a dados experimentais (1,8%). Aimoli, Maginn e Abreu (2014b) reportaram que a utilização do campo de forças OPLS-AA resulta em valores de viscosidade mais próximos aos valores experimentais em relação ao campo de força TraPPE-UA e o SAFT- γ . Os mesmos autores observaram uma má representação da viscosidade em densidades acima de 200 kg/m³ para o campo de força TraPPE-UA, com desvios de quase 25% na viscosidade para uma densidade de 500 kg/m³. Segundo os autores, isso se dá pelo efeito de engaiolamento, onde esse efeito diminui a mobilidade das moléculas causando uma superestimação de propriedades como viscosidade e subestimação do coeficiente de autodifusão em campos de força *United-Atoms*. O efeito de engaiolamento pode ser atribuído a dois fatores principais, a morfologia e a componente de repulsão dos modelos de campo de força. Em densidades altas, moléculas representadas por modelos contendo apenas um sítio de interação começam a ficar enjauladas por moléculas semelhantes, dificultando a movimentação como um todo e mascarando resultados. O segundo fator são os expoentes da componente repulsiva do modelo para o cálculo da energia potencial. Maiores expoentes impõem uma restrição da movimentação em altas densidades, por estabelecer um balanço mais forte entre as forças atrativas e repulsivas (AIMOLI, 2015). No caso dos dois campos de força estudados neste trabalho para o metano, apenas o aumento da densidade seria um fator importante, pois ambos utilizam o mesmo expoente para a componente repulsiva no cálculo da energia potencial.

As viscosidades do dióxido de carbono determinadas pelos campos de força estão mostradas na Tabela 4.3. A viscosidade encontrada utilizando-se o campo de força de Cygan et al. (2012) apresentou desvio de 5,1%, resultado esse próximo à incerteza experimental de 5% reportada por Fenghour, Wakeham e Vesovic (1998). Já a viscosidade calculada pelo campo de força EPM2 teve resultados com maiores desvios (9,9%), diferente do que foi observado por Aimoli, Maginn e Abreu (2014b), segundo os quais os desvios para uma condição próxima (900 g/cm^3 e $328,15 \text{ K}$) foi de 0,1%. Esse resultado não era o esperado, já que ambos os campos de força possuem parâmetros de interação muito próximos, sendo o campo de força de Cygan et al. (2012) as vezes considerado uma versão flexível do EPM2, com constantes bem próximas (AIMOLI; MAGINN; ABREU, 2014b).

Observando os resultados de viscosidade da água na Tabela 4.3, pode-se observar que tanto o campo de força TIP4P/2005, quanto o SPC/E não geraram bons resultados em relação a essa propriedade. González e Abascal (2010) reportaram desvios de até 20% para SPC/E e 5% para TIP4P/2005 em relação a dados experimentais em uma temperatura de 298 K e pressões variando de $0,1$ a 500 MPa . Os autores mostraram uma melhora na representação da viscosidade para o campo de força TIP4P/2005 em temperaturas mais altas, com simulações variando de 273 a 373 K . Fanourgakis, Medina e Prosmiiti (2012) encontraram desvios variando de 9,6% a 31% para SPC/E, e de 1,8% a 9,6% para TIP4P/2005 numa faixa de temperatura de 273 - 373 K e 1 atm . Os mesmos autores notaram uma melhor representação da propriedade com o aumento da temperatura para ambos os campos de força.

Uma mistura binária de metano e dióxido de carbono também foi estudada. A mistura apresentava uma composição de 46,4% de metano e foi submetida a uma temperatura de 323 K e $27,7 \text{ MPa}$, condições essas utilizadas para direta comparação com dados experimentais de Dewitt e Thodos (1966). Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.4. Quatro pares de campos de força foram estudados para definição da melhor combinação na representação da viscosidade.

Tabela 4.4: Dados de viscosidade obtidos por dinâmica molecular em equilíbrio de uma mistura binária de metano e dióxido de carbono a 323 K e 27,7 MPa contendo 0,464 de metano em sua composição. Os dados simulados foram comparados com resultados experimentais de Dewitt e Thodos (1966). O símbolo σ representa o desvio padrão dos dados simulados

Campos de força	μ_{sim} (Pa·s)	σ (Pa·s)	μ_{ref} (Pa·s)	Desvio (%)
TraPPE-UA + Cygan et al.	$3,84 \times 10^{-5}$	$9,03 \times 10^{-7}$	$3,924 \times 10^{-5}$	2,2
OPLS-AA + Cygan et al.	$3,82 \times 10^{-5}$	$5,71 \times 10^{-7}$		2,6
TraPPE-UA + EPM2	$3,81 \times 10^{-5}$	$3,98 \times 10^{-7}$		2,9
OPLS-AA + EPM2	$3,70 \times 10^{-5}$	$4,08 \times 10^{-7}$		5,7

Como foi observado na determinação da densidade, todas as combinações tiveram desvios variando 2,2% a 5,7% em relação aos dados experimentais de Dewitt e Thodos (1966). Esses desvios podem ser considerados baixos levando em consideração que os campos de força não foram parametrizados especificamente para essa propriedade, sugerindo uma boa representação da viscosidade da mistura em questão. Apenas a combinação OPLS-AA + EPM2 apresentou desvios para viscosidade fora do intervalo de 2-3%. Os desvios mais elevados estão relacionados às combinações com o campo de força EPM2. Como foi dito na seção 4.1.1, a utilização de pares de campos de força na simulação pode não modelar de forma correta o comportamento das misturas, e sua acurácia depende dos dados experimentais utilizados para parametrização desses campos de força. A parametrização de campos de força para misturas seria a situação ideal, algo custoso e muitas vezes inviável. Apesar disso, os dados obtidos por simulação mostraram uma boa representação da viscosidade para a mistura escolhida. Aimoli (2015) estudou misturas CH₄-CO₂ utilizando os campos de força OPLS-AA e EPM2 com constantes de ângulo e ligação do campo de força de Cygan Cygan et al. (2012) em diferentes pressões (20 a 100 MPa). O autor encontrou um desvio de 4,34% para uma mistura com fração molar de metano igual a 0,5, e uma média de 3,92% em relação a todas as composições estudadas.

4.1.3 Coeficiente de Autodifusão

O cálculo do coeficiente de autodifusão dos componentes puros foi realizado utilizando a equação de Einstein (Equação 2.10) que leva em consideração o

deslocamento quadrático médio das moléculas. A correção do efeito de tamanho finito Yeh-Hummer (Equação 2.11) também foi aplicada aos resultados obtidos.

$$D_{i,self} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle \quad (2.10)$$

$$D_{i,self}^{\infty} = D_{i,self}^{MD} + \frac{\xi k_B T}{6\pi\eta L} \quad (2.11)$$

Na Tabela 4.5, pode-se observar os valores de coeficientes de autodifusão obtidos por dinâmica molecular em equilíbrio, com e sem o termo corretivo de Yeh-Hummer (2004) (Equação 2.10). A temperatura para simulação do sistema contendo metano puro foi 327 K e a pressão 27 Mpa. Para o dióxido de carbono, a temperatura foi 333 K e pressão de 30 MPa. Para água a temperatura foi de 323 K e pressão de 30 MPa. As condições de simulação foram escolhidas pela disponibilidade de dados experimentais para comparação. As equações utilizadas estão repetidas abaixo. As condições de simulação às quais os sistemas foram submetidos estão descritos na seção 3.4.2.

Tabela 4.5: Dados de coeficiente de autodifusão obtidos por dinâmica molecular em equilíbrio de componentes puros. MD correspondem a dados sem correção e MD + YH correspondem dados com correção de Yeh-Hummer (2004). A incerteza é representada por $2 \times \sigma$, sendo σ o desvio padrão dos dados.

Sistema	Campo de Força	Dado Experimental (10^{-9} m ² /s)	$D_{i,self}$ (10^{-9} m ² /s)		Desvio (%)	
			MD	MD+YH	MD	MD+YH
			$D_{i,self}^{MD}$	$D_{i,self}^{\infty}$		
Metano	TraPPE-UA	88,7 ^a	81,51±0,01	87,37±0,04	8,1	1,5
	OPLS-AA		86,26±0,01	92,11±0,01	2,7	3,8
Dióxido de Carbono	Cygan et al	20,8 ^b	19,90±0,01	21,89±0,15	4,3	5,2
	EPM2		21,07±0,01	23,06±0,05	1,3	10,8
Água	SPC/E	3,95 ^c	4,76±0,01	5,16±0,04	20,7	29,5
	TIP4P/2005		4,13±0,01	4,52±0,04	4,5	14,4

^a – Greiner-Schmid et al. (1991) – 327 K e 27 MPa

^b – Groß, Buchhauser e Lüdemann (1998) – 333 K e 30 MPa

^c – Krynicki, Green e Sawyer (1978) – 323 K e 30 MPa

A correção de Yeh e Hummer (2004) tem como objetivo diminuir os efeitos de tamanho finito das simulações para determinação do coeficiente de autodifusão. Desta forma, aumentando o número de moléculas na simulação, tem-se uma melhor representação da propriedade. De acordo com os dados obtidos na Tabela 4.5, os resultados sem a correção tendem a se aproximar dos resultados experimentais, com exceção do metano modelado pelo campo de força TraPPE-UA. A mesma observação foi feita por dos Santos et al. (2020), segundo os quais a utilização da correção, em alguns casos, levava a uma superestimação da propriedade em misturas de metano e n-hexano. dos Santos et al. (2020) ainda ressaltam que mesmo que os resultados com o termo corretivo induzam a uma superestimação dos coeficientes de autodifusão, o termo corretivo deve ser usado para que o resultado esteja livre de efeitos de tamanho finito. Uma breve discussão sobre o efeito de tamanho finito será feita na seção 4.1.3.1.

Os resultados encontrados para o coeficiente de autodifusão da água, mostrados na Tabela 4.5, também mostram uma superestimação dos valores de coeficiente de autodifusão com a utilização do termo corretivo. De forma geral, com a utilização e sem a utilização do termo corretivo, o campo de força TIP4P/2005 apresentou menores desvios. Guevara-Carrion, Vrabec e Hasse (2011) relataram que a melhor escolha para fases condensadas de água é o campo de força TIP4P/2005 com base em uma boa predição de propriedades como densidade, coeficiente de autodifusão, viscosidade e pela forte rede de ligação de hidrogênio formada pelo modelo de campo de força.

4.1.3.1 Efeito de Tamanho Finito

O efeito de tamanho finito foi estudado utilizando uma mistura de metano e dióxido de carbono com fração molar de metano igual a 0,464. Os sistemas foram submetidos a uma temperatura de 323 K e pressão de 27,7 MPa. Os campos de força utilizados foram o TraPPE-UA para moléculas de metano e Cygan et al. (2012) para moléculas de dióxido de carbono. Nas Figuras 4.1 e 4.2 pode-se observar os coeficientes de autodifusão obtidos por simulação e os coeficientes corrigidos utilizando a correção de Yeh-Hummer. A viscosidade não foi testada para efeito de tamanho finito por já ter sido mostrado que essa propriedade não está sujeita a esta condição (MOULTOS et al., 2016; YEH; HUMMER, 2004).

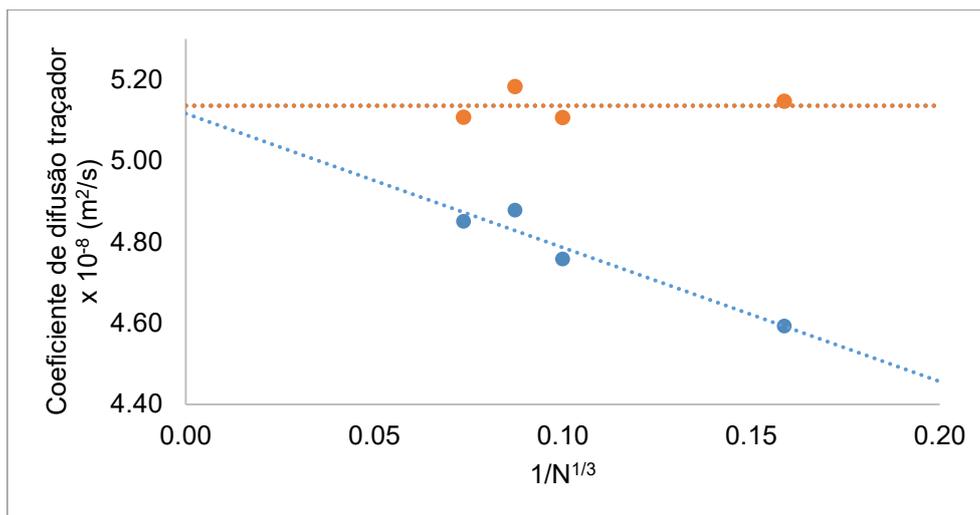


Figura 4.1: Dados da variação do coeficiente de difusão traçador do metano com o tamanho da caixa de simulação. Dados de uma mistura binária metano/dióxido de carbono contendo 46,4% molar de metano submetidos a uma temperatura de 323 K e pressão de 27,7 MPa. Pontos em azul representam os dados sem correção e a linha azul representa um ajuste linear dos dados. Pontos em laranja representam os dados corrigidos pela equação de Yeh-Hummer e a linha laranja é a média dos dados corrigidos.

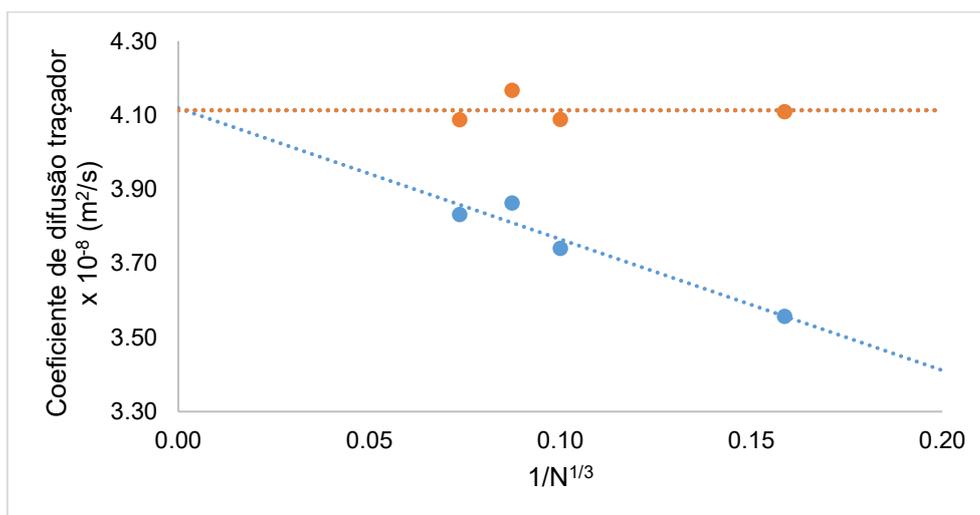


Figura 4.2: Dados da variação do coeficiente de difusão traçador do dióxido de carbono com o tamanho da caixa de simulação. Dados de uma mistura binária metano/dióxido de carbono contendo 46,4% molar de metano submetidos a uma temperatura de 323 K e pressão de 27,7 MPa. Pontos em azul representam os dados sem correção e a linha azul representa um ajuste linear dos dados. Pontos em laranja representam os dados corrigidos pela equação de Yeh-Hummer e a linha laranja é a média dos dados corrigidos.

Observando as Figuras 4.1 e 4.2, é possível observar que o coeficiente de difusão traçador das espécies varia linearmente com $1/N^{1/3}$. A extrapolação dos dados obtidos para $1/N^{1/3} \rightarrow 0$ fornece o coeficiente de difusão traçador no limite termodinâmico. Vale ressaltar que, para o sistema estudado, a diferença entre o valor encontrado por

extrapolação e pela média dos coeficientes corrigidos foi de 0.37% para o metano e 0,14% para o dióxido de carbono. Isso é um indicativo de que a utilização da correção de Yeh-Hummer pode ser utilizada para prever o coeficiente de auto difusão dado pelas simulações (i.e. pelo campo de forças) no limite termodinâmico.

Então, para mitigar o efeito de tamanho finito, duas abordagens podem ser utilizadas. A primeira é a utilização de simulação com diferentes tamanhos de sistema, e a partir dos resultados, extrapolar os valores obtidos para $1/N^{1/3} \rightarrow 0$. A segunda abordagem é a utilização da correção de Yeh-Hummer. A primeira tem um custo computacional maior devido ao número de simulações necessárias.

4.1.4 Escolha de Campos de Força

A escolha dos campos de força utilizados nas simulações em ambientes confinados se deu através dos resultados obtidos na etapa de validação e por informações coletadas em artigos publicados.

O campo de força escolhido para o metano foi o OPLS-AA pelo fato de ter gerado bons resultados em relação às propriedades de transporte em ambiente *bulk*. O segundo motivo é que no campo de força OPLS-AA tanto os átomos de hidrogênio quanto as cargas parciais dos átomos que compõem a molécula de metano são modeladas de forma explícita. O campo de força TraPPE-UA não foi utilizado, uma vez que este considera o metano como um pseudoátomo com um único sítio de interação de carga zero. O campo de força OPLS-AA também foi escolhido para que se pudesse evitar o efeito de engaiolamento, pois muitos sistemas que foram estudados apresentavam densidades maiores que 500 kg/m^3 .

O dióxido de carbono foi modelado pelo campo de força de Cygan et al (2012), por ter apresentado melhores resultados em relação à densidade e propriedades de transporte na etapa de validação. Vale ressaltar que esse campo de força foi parametrizado com o intuito de construir um modelo flexível a partir de modelos com 3 sítios de interação já publicados na literatura. Outro fator que teve importância na escolha foi a possibilidade de aumentar as incertezas numéricas, que podem ser geradas em moléculas rígidas já que pacotes de simulação molecular apresentam maiores facilidades para lidar com moléculas flexíveis (MAGINN et al., 2019).

Para a água, o campo de força TIP4P/2005 obteve os melhores resultados em todas as simulações feitas neste trabalho e, por esse motivo, foi escolhido para as simulações subsequentes. Mesmo sabendo que o campo de força escolhido para as simulações contendo água possui um modelo rígido, o campo de força TIP4P/2005 se mostrou eficiente na representação das propriedades de transporte estudadas, principalmente o coeficiente de autodifusão. De posse desses resultados, juntamente com artigos da literatura mostrando uma melhor performance desse campo de força em diferentes propriedades de transporte, o TIP4P/2005 foi escolhido como modelo de para molécula de água (ABASCAL; VEGA, 2005; GUEVARA-CARRION; VRABEC; HASSE, 2011).

4.2 FLUIDOS CONFINADOS

Nesta seção serão abordadas as propriedades de fluidos sob efeito de confinamento. Para que tal efeito fosse estudado, as densidades das misturas foram determinadas por simulação molecular, em condição *bulk*, na temperatura de 300 K e pressão de 30 MPa. A partir desse resultado, um poro do tipo fenda foi utilizado para confinar os sistemas em placas de calcita (1014), como pode ser observado na Figura 4.3. Os poros utilizados tinham abertura de 20 Å e de 50 Å. Na Tabela 4.6, encontram-se os resultados de densidade obtidos por simulação em condição *bulk* para todos os sistemas estudados, e na Tabela 4.7, são mostradas as dimensões do poro de cada sistema estudado.

Tabela 4.6: Resultados de densidade dos sistemas estudados a 300 K e 30 MPa em ambiente *bulk*. Sistemas binários contendo metano e dióxido de carbono. Sistemas ternários contendo metano, dióxido de carbono e água. Frações molares em base seca para sistemas ternários.

Tipo de sistema	Frações Molares de Metano					
	0	0,2	0,4	0,60	0,8	1,0
Binário	959,7	751,51	577,91	431,24	314,38	210,76
Ternário - 0,1 ¹	-	768,98	604,20	459,50	341,82	-
Ternário - 0,3 ¹	-	809,93	658,89	516,97	400,13	-
Ternário - 0,7 ¹	-	977,43	867,76	773,35	686,66	-
Ternário - 0,9 ¹	-	1043,65	1005,32	960,08	921,09	-

¹ Fração Molar de água.

Tabela 4.7: Dimensão das componentes x e y dos poros utilizados nas simulações em ambiente confinado. Sistemas binários contendo metano e dióxido de carbono. Sistemas ternários contendo metano, dióxido de carbono e água. Nos sistemas ternários, quantidade total de água está representado em frações molares.

Tipo de sistema	Abertura da Fenda	
	20 Å	50 Å
	Dimensão do Poro (nm)	
	$x \times y$	$x \times y$
Binário	$8,906 \times 11,976$	$6,477 \times 6,487$
Ternário - 0,1 ¹	$8,906 \times 89,82$	$5,667 \times 5,489$
Ternário - 0,3 ¹	$8,096 \times 7,984$	$4,048 \times 5,988$
Ternário - 0,7 ¹	$6,477 \times 5,988$	$4,048 \times 3,992$
Ternário - 0,9 ¹	$5,667 \times 4,990$	$4,048 \times 3,493$

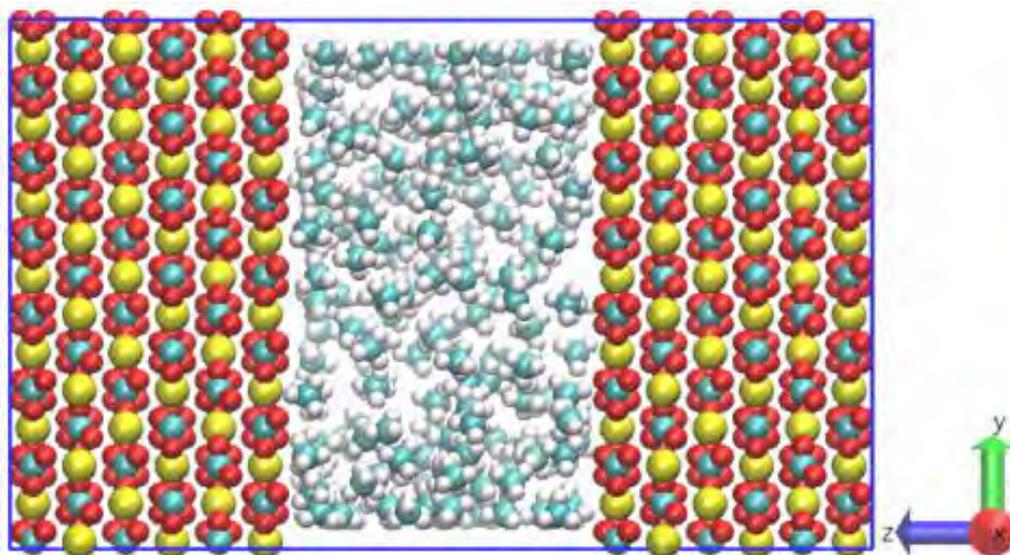


Figura 4.3: Figura ilustrativa da configuração inicial de um poro de calcita (1014) contendo metano puro em seu interior. Esquema de cores: em vermelho os átomos de oxigênio, em azul os átomos de carbono, em amarelo os átomos de cálcio e em branco os átomos de hidrogênio.

4.2.1 Perfis de Densidade

Quando sistemas estão submetidos a efeitos de confinamento, esses tendem a se comportar de forma diferente do que se observa em ambiente de seio de fluido (*bulk*). A densidade é uma das propriedades que são influenciadas pela presença da parede confinante e pelos fenômenos adsortivos que ocorrem no sistema. O fluido confinado tende a se estratificar em camadas de diferentes densidades de acordo com a sua afinidade

com a parede do poro (NYGÅRD, 2016). A distribuição das moléculas de fluido foi quantificada através do perfil de densidade na direção ortogonal à parede. O perfil de densidade será retratado por molécula/nm³. Os poros foram divididos em 100 camadas e o centro de massa das moléculas foram utilizadas para o cálculo da densidade.

Como os dados de perfil de densidade foram tratados a partir do centro de massa de cada molécula, o que será mostrado nas figuras a seguir é respectivamente a posição do carbono no metano, a posição do carbono no dióxido de carbono e a posição do oxigênio da água.

4.2.1.1 Sistemas Binários

Nas Figuras 4.4 e 4.5, são mostrados os perfis de densidade e fração molar de um sistema binário contendo 0,4 em fração molar de metano em um poro de 20 Å. É possível observar a formação da camada de adsorção de dióxido de carbono mais próxima à superfície de calcita, indicando uma afinidade maior desse componente com a parede de calcita. Segundo Mohammed e Gadikota (2018), a afinidade do metano com a calcita vem predominantemente das interações de van der Waals e a afinidade do dióxido de carbono vem das interações de van der Waals e interações eletrostáticas. O momento de quadrupolo do dióxido de carbono é o fator determinante nas interações eletrostáticas, dando para esse componente uma maior afinidade com a interface da calcita quando comparado com metano (DUAN et al., 2016; LIU et al., 2016; MOHAMMED; GADIKOTA, 2018).

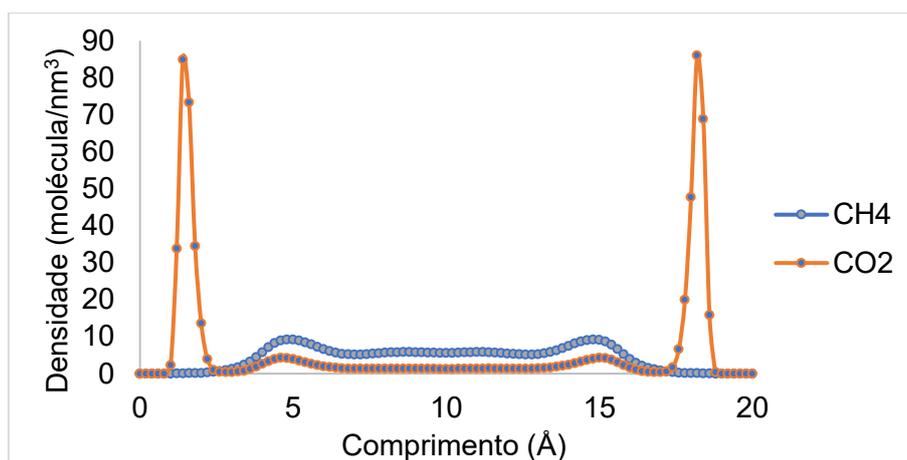


Figura 4.4: Perfil de densidade de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) contendo 0,4 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K

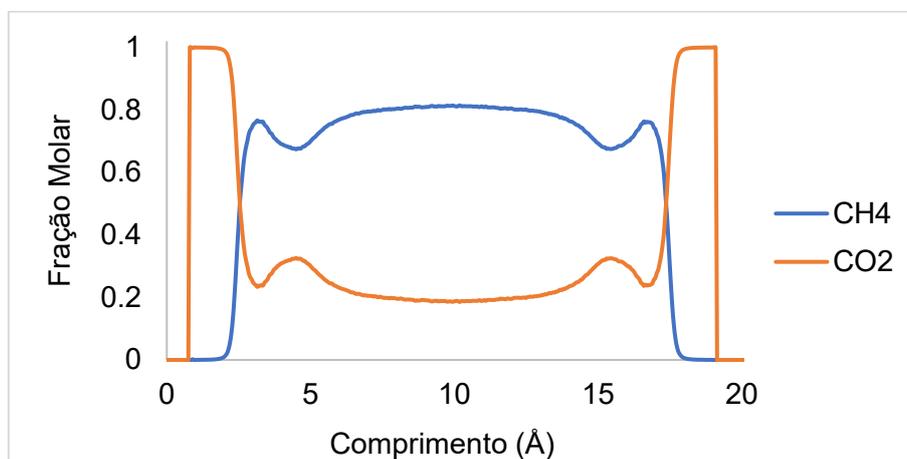


Figura 4.5: Perfil de fração molar de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) contendo 0,4 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

Nas Figuras 4.6 a 4.8, os perfis de densidade e composição em sistemas binários em um poro de 20 Å mostram uma preferência dos componentes a se acumularem nas superfícies das paredes poros. Os perfis de densidade indicam que o dióxido de carbono tem uma maior afinidade pela calcita em relação ao metano, como é evidenciado pelos picos de alta densidade em toda a faixa de composições estudadas. Também é possível observar a formação de camadas de diferentes densidades, tanto em relação ao metano quanto em relação ao dióxido de carbono. A intensidade dos picos de densidade do dióxido de carbono tende a diminuir com o aumento da fração molar de metano no sistema. Porém, a posição da camada se mantém constante. Observando os perfis de metano, esse componente tende a se concentrar na parte mais interna do poro nas concentrações de 0,2 e 0,4. Aumentando a proporção do metano, pode-se enxergar a

formação de uma nova camada de adsorção nos sistemas contendo de 0,6, 0,8 e 1,0 de metano.

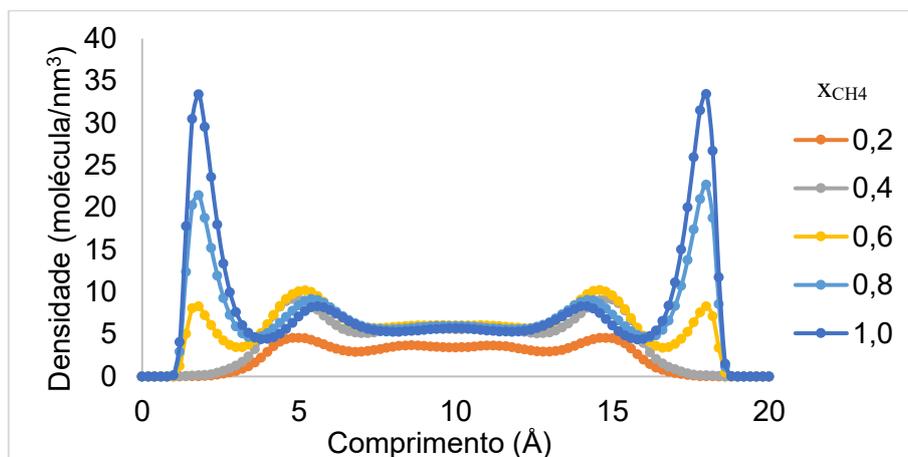


Figura 4.6: Perfis de densidade combinados de metano de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x_{CH_4})

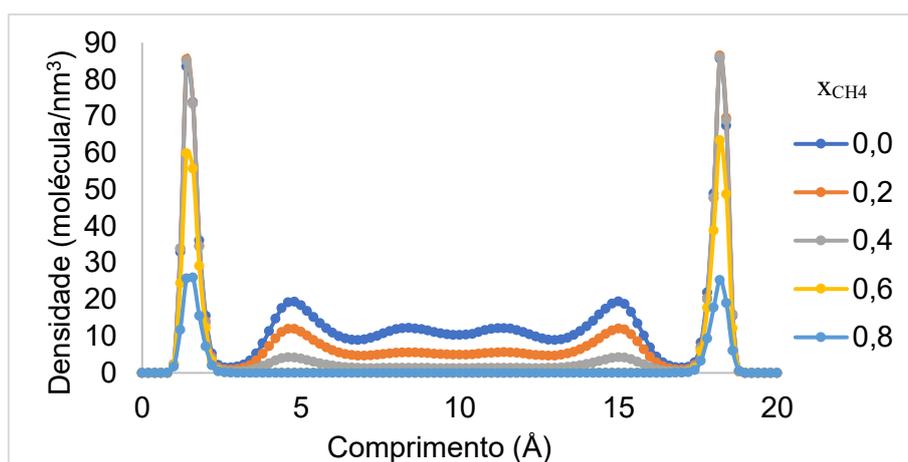


Figura 4.7: Perfis de densidade combinados de dióxido de carbono de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x_{CH_4})

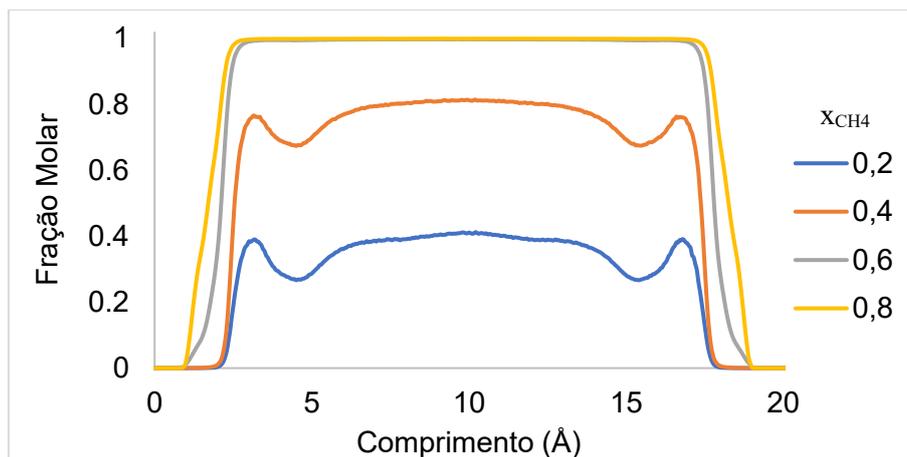


Figura 4.8: Perfis de fração molar de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x_{CH_4})

Ao comparar poros de diferentes tamanhos nas Figuras 4.6 a 4.11, pode-se perceber um comportamento similar na formação das camadas de adsorção. A diferença mais clara observada diz respeito aos sistemas contendo 0,6 de metano. É possível observar que no poro de 20 Å, as moléculas de dióxido de carbono concentram-se nas regiões mais próximas à parede e a parte central tem uma densidade quase nula desse componente. Essa afirmação é corroborada pelos perfis de fração molar apresentados na Figura 4.8, onde na região central, a fração molar de metano é virtualmente 1. O mesmo comportamento não acontece no poro de 50 Å, onde na camada central do sistema contendo 0,6 de metano existe certa quantidade de dióxido de carbono. Essas afirmações podem ser melhor observadas nos perfis de fração molar (Figuras 4.8 e 4.11). Ainda pode-se observar que a formação dessa camada central de dióxido de carbono só ocorre quando a camada próxima à parede atinge um pico máximo. Um comportamento similar pode ser encontrado no artigo de Santos et al. (2018), onde foram estudadas misturas de hidrocarbonetos com dióxido de carbono confinados em poros de calcita. Os autores analisaram uma mistura equimolar de metano e dióxido de carbono em diferentes aberturas de poro sendo possível observar o aparecimento de uma camada central de dióxido de carbono quando a densidade desse mesmo componente atinge um ponto de máximo na camada mais próxima à parede. Os mesmos autores afirmam que o aparecimento dessa camada tem relação com a quantidade de sítios de cálcio disponíveis na superfície da calcita, ou seja, ao ocuparem todos os sítios de interação com o cálcio, as moléculas se difundem para região mais central do poro.

Uma segunda observação sobre os sistemas contendo 0,6 de metano é a formação de camada de adsorção de metano mais próxima a parede no poro de 20 Å. Esse fenômeno

está diretamente ligado ao que foi apresentado no parágrafo anterior. No sistema contendo 0,6 de metano no poro de 2nm, o dióxido de carbono não ocupou todos os sítios de interação disponíveis. É possível observar na Figura 4.7 que o pico de densidade do dióxido de carbono da região mais próxima à parede do sistema em questão não atingiu o ponto máximo, abrindo espaço para a formação de uma camada de metano próxima à calcita. Nos poros de 50 Å, o mesmo fenômeno só aconteceu no sistema contendo 0,8 de metano, seguindo a mesma tendência observada no perfil de densidade do dióxido de carbono.

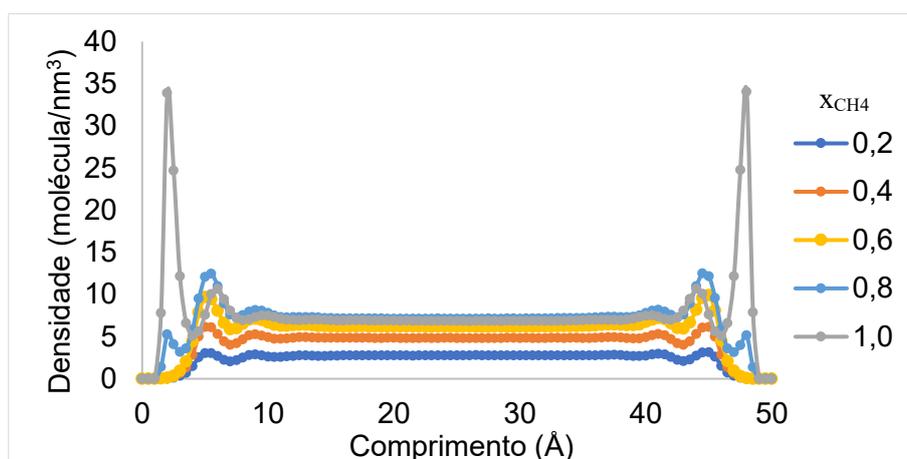


Figura 4.9: Perfis de densidade combinados de metano de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x_{CH_4})

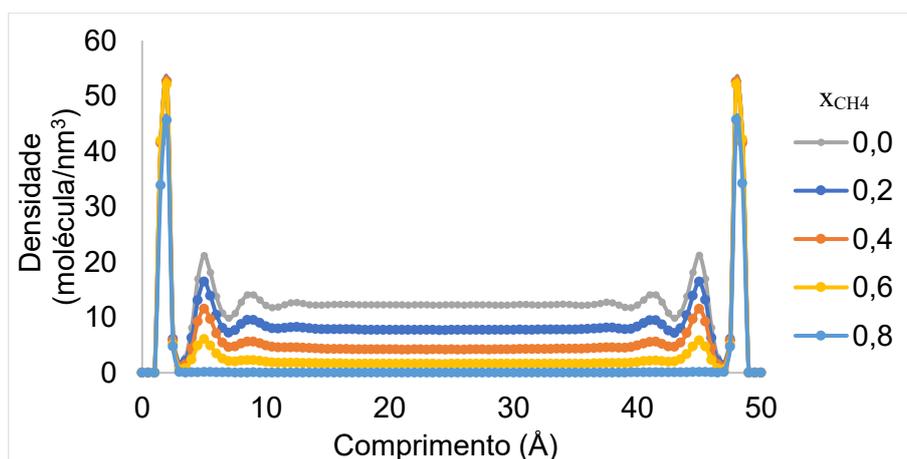


Figura 4.10: Perfis de densidade de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x_{CH_4})

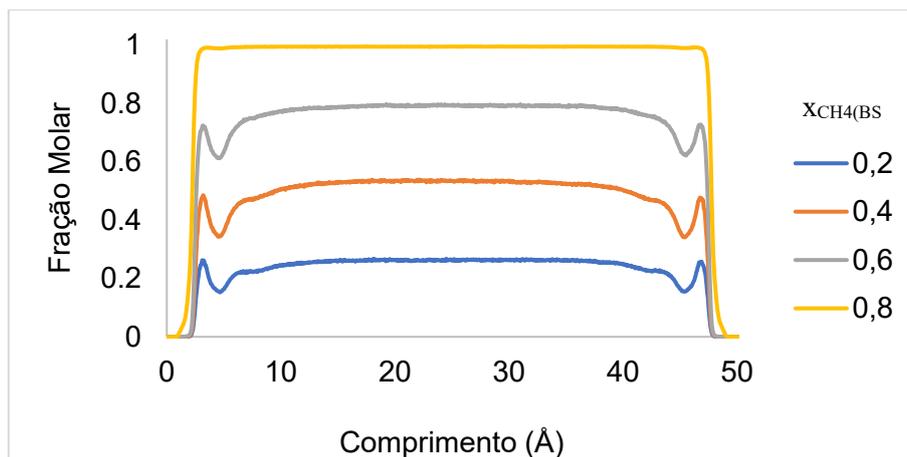


Figura 4.11: Perfis de fração molar de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x_{CH_4})

Uma característica importante sobre a influência da parede sob o fluido confinado diz respeito à região central do poro. A região central é onde se espera um comportamento de seio de fluido, devido a uma menor influência da parede sobre o fluido. Em relação ao poro de 50 Å, não há uma variação significativa da densidade após uma distância aproximada de 10 Å da parede do poro, levando a crer que a parede de calcita tem pouca influência nessa região. Já no poro de 20 Å, ainda é possível observar uma pequena variação na região central do poro, principalmente nos perfis de densidade do metano. Levando em consideração que o poro tem uma abertura total de 20 Å, pode-se inferir que as paredes de calcita têm influência na densidade dentro de toda a extensão da abertura da fenda. Muitos estudos mostram que a proximidade com a parede tem grande influência com coeficientes de transporte, principalmente o coeficiente de autodifusão, onde em regiões próximas à parede esse coeficiente sofre uma diminuição em relação ao centro do poro causado pelos efeitos adsorptivos rocha/fluido (FRANCO; CASTIER; ECONOMOU, 2016; MOHAMMED; GADIKOTA, 2018; MUTISYA et al., 2017).

4.2.1.2 Sistemas Ternários

Os perfis de densidade dos sistemas contendo metano, dióxido de carbono e água serão mostrados nesta seção. O sistema contendo 0,3 de fração molar total de água será discutido em sua integralidade. Da mesma forma, os sistemas contendo uma fração molar

de metano de 0,2 (em base seca) e 0,10, 0,30, 0,70 e 0,90 de fração molar total de água também serão discutidos.

Os perfis de densidade de sistemas ternários contendo fração molar total de água de 0,3, Figuras 4.12 a 4.14, apresentam um comportamento distinto ao compará-los com sistemas binários, em que a presença de água modifica a distribuição dos fluidos dentro do poro. Nesses sistemas a água tem um papel mais dominante quanto a adsorção na parede do poro. Pode-se observar que, após a camada de água, existe uma camada dominante de dióxido de carbono, e na região central, tem-se uma disputa por espaço entre o metano e o dióxido de carbono. Esse comportamento pode ser observado no perfil de fração molar do sistema contendo 0,6 de metano (base seca), mostrado na Figura 4.15, e nos demais sistemas contendo 0,3 de água.

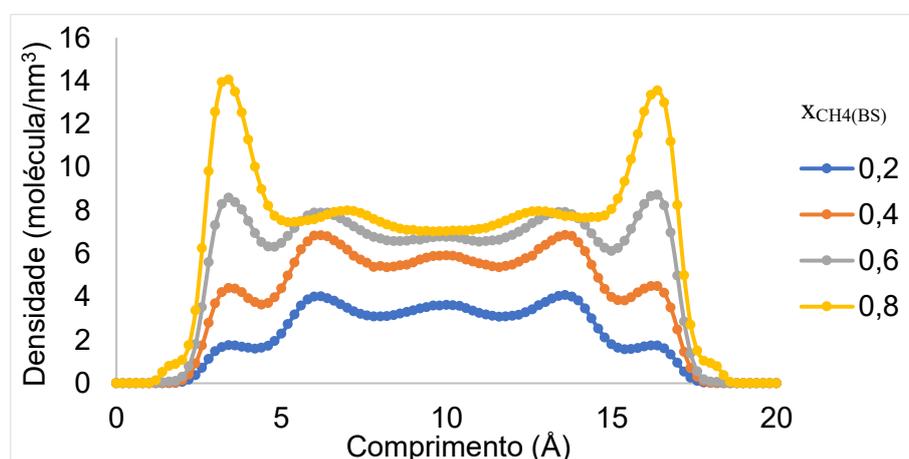


Figura 4.12: Perfis de densidade do metano em sistemas ternários ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300K. Fração molar de água de 0,30. Frações molares de metano em base seca (x_{CH_4}).

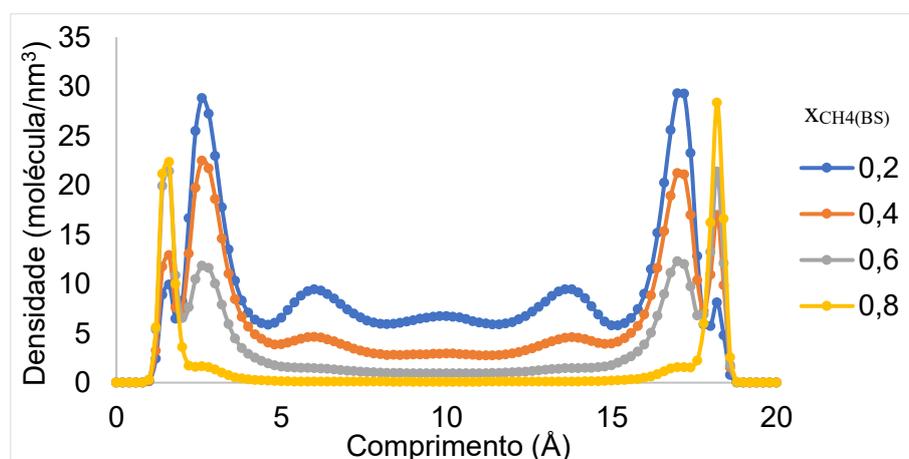


Figura 4.13: Perfis de densidade do dióxido de carbono em sistemas ternários ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300K. Fração molar de água de 0,30. Frações molares de metano em base seca (x_{CH_4}).

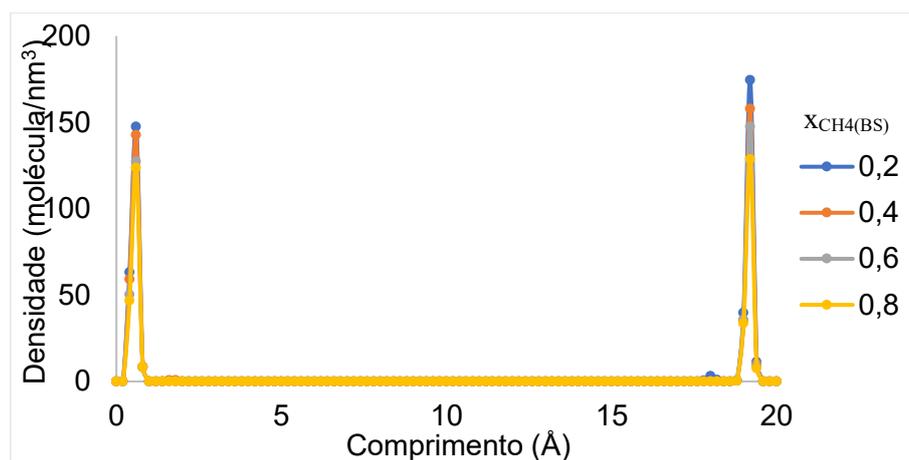


Figura 4.14: Perfis de densidade de água em sistemas ternários (CH₄-CO₂-H₂O) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300K. Fração molar de água de 0,30. Frações molares de metano em base seca (X_{CH_4}).

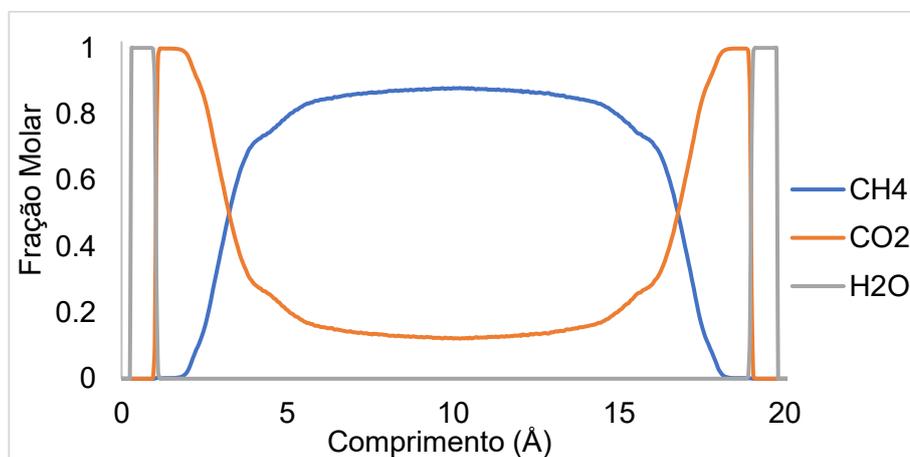


Figura 4.15: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,6 de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,3.

A formação da camada preferencial da água se dá pela maior afinidade da água pela calcita, fazendo com que o metano e o dióxido de carbono sejam deslocados para a região mais central do poro, afirmação essa corroborada pelo estudo de Wang et al. (2016), ao estudar os fenômenos adsorptivos de sistemas contendo metano, dióxido de carbono e água. Os autores estudaram a energia de adsorção da água, metano, dióxido de carbono e nitrogênio e reportaram que a superfície de calcita é fortemente hidrofílica, com preferência de adsorção na seguinte ordem H₂O>CO₂>CH₄>N₂.

As Figuras 4.16 a 4.23 mostram o perfil de densidade e o perfil de fração molar dos sistemas ternários contendo 0,2 em fração molar (base seca) de metano e em diferentes teores totais de água em poros de 20 Å.

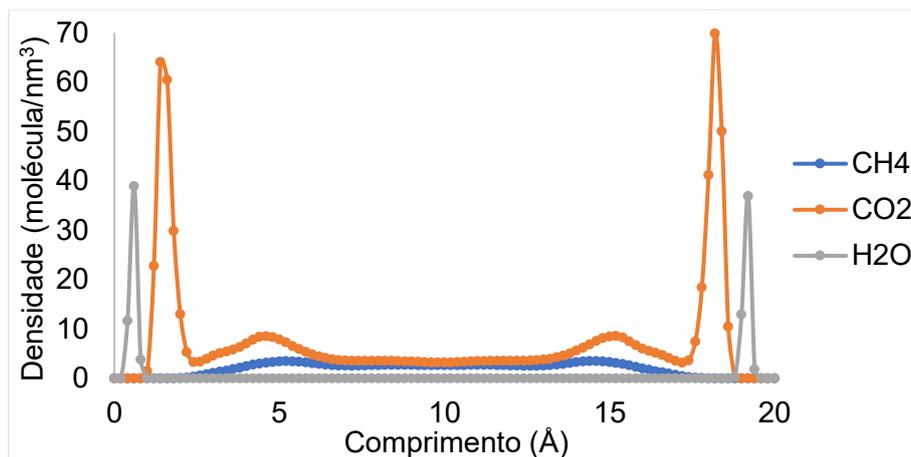


Figura 4.16: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,1.

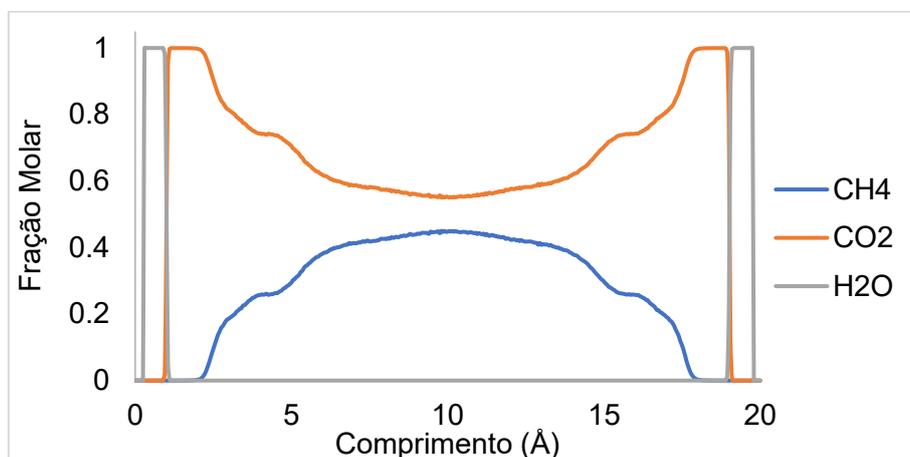


Figura 4.17: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,1.

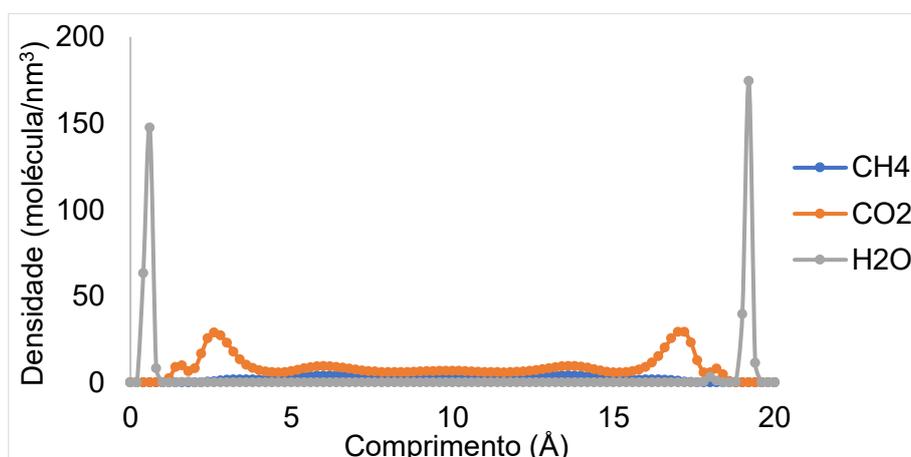


Figura 4.18: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,3

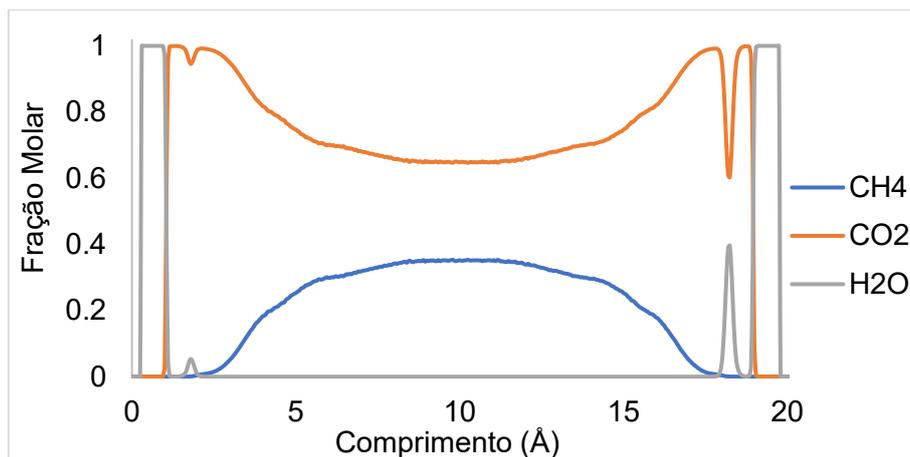


Figura 4.19: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,3.

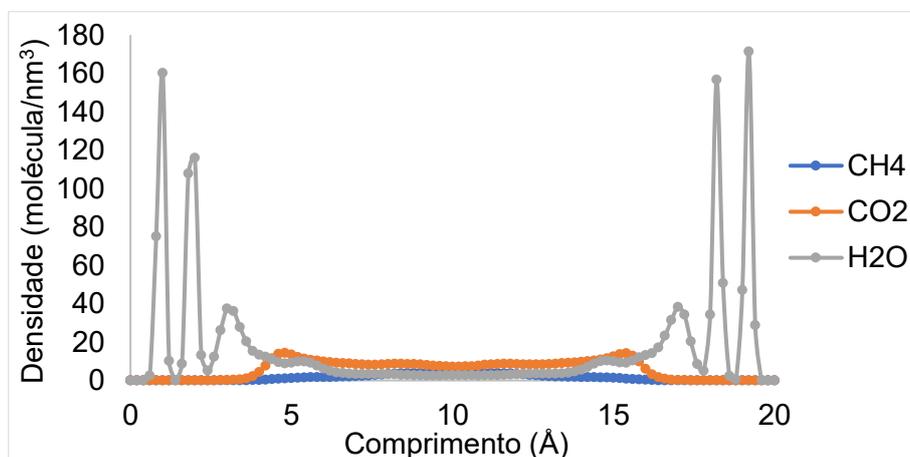


Figura 4.20: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,7.

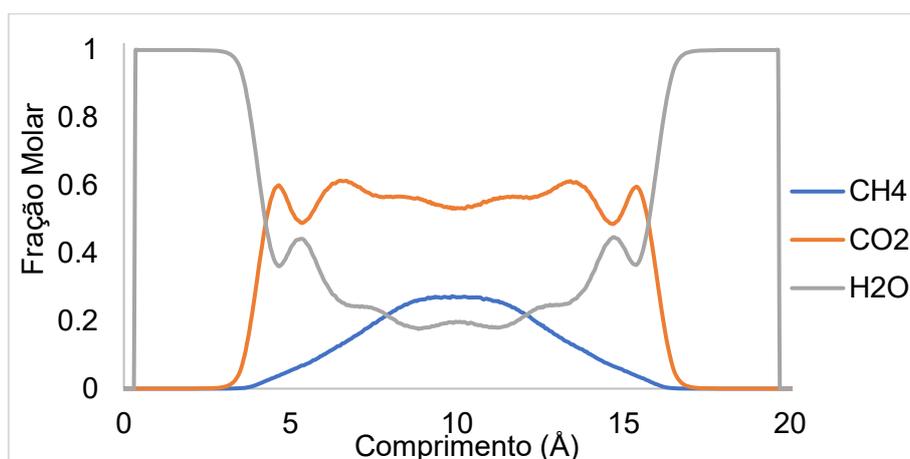


Figura 4.21: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,7.

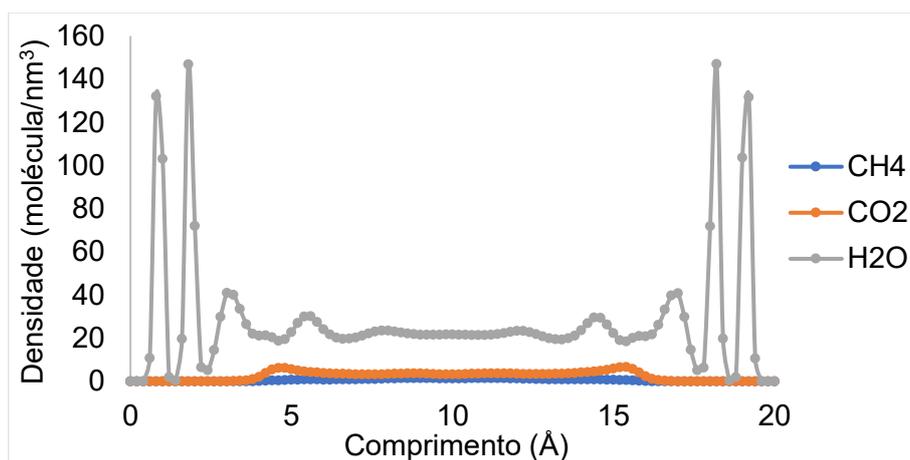


Figura 4.22: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,9.

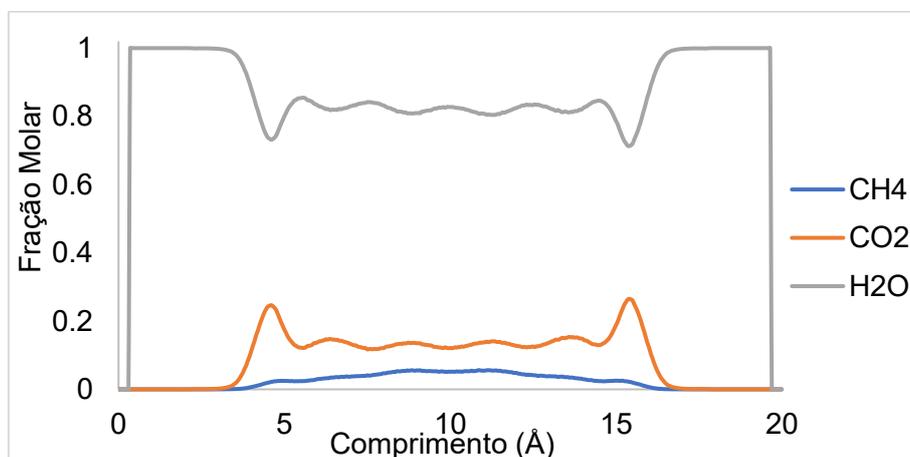


Figura 4.23: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração molar de água de 0,9.

Comparando os perfis de densidade dos sistemas ternários com diferentes frações molares totais de água num poro de 20 Å mostradas nas Figuras 4.15 a 4.23, o comportamento de formação da camada preferencial de água próxima à parede se mantém em todos os sistemas. E, como explicado anteriormente, a formação dessa camada de adsorção de água próxima à parede de calcita se dá pela maior afinidade desse componente com a parede do poro em questão.

O metano também se manteve acumulado na região mais central do poro em todos os sistemas ternários estudados. Pôde-se observar que nos sistemas contendo 0,1 e 0,3 de fração molar total de água, existe certa quantidade de metano a partir de 3 Å se estendendo até em torno de 17 Å na extensão do poro. Já nos sistemas contendo mais água, a presença de metano se limita entre 5 Å e 15 Å. O aumento da quantidade total de água desloca

ainda mais o metano para o centro do poro, por ser o componente com menor afinidade com a calcita. O mesmo pode ser observado para o dióxido de carbono, no qual, em frações mais baixas de água, o CO₂ está presente em grande parte do poro, enquanto em frações mais altas de água, i.e. 0,7 e 0,9, as moléculas do dióxido só começam a aparecer depois de ~ 4 Å.

Em relação à água, pôde-se observar que mesmo em pequenas quantidades, esse componente desloca tanto o metano quanto o dióxido de carbono para o centro do poro. O aumento gradativo das frações molares de água faz com que esse componente se espalhe por toda extensão do poro, desde apenas uma camada no sistema contendo 0,1 de água (Figuras 4.15 e 4.16), até o poro como um todo no sistema tendo 0,9 de fração de água (Figuras 4.22 e 4.23).

4.2.2 Coeficientes de Autodifusão Médio

A mobilidade das moléculas dos sistemas foi medida através do deslocamento quadrático médio, utilizando a equação de Einstein. O coeficiente de autodifusão (componentes puros) ou coeficiente de difusão traçador (misturas) está diretamente ligado à mobilidade das moléculas e, por conseguinte, estão relacionados à velocidade dessas moléculas no sistema. Um aumento na velocidade das partículas gera um aumento na mobilidade e, conseqüentemente, no coeficiente de difusão traçador.

A imposição de uma heterogeneidade causada pelas paredes do poro faz com que o sistema não seja mais isotrópico, e o coeficiente de difusão traçador nas direções x , y e z não sejam mais equivalentes, como é observado em sistemas *bulk*. Uma vez que o fluido está confinado na direção z , apenas as direções x e y serão levadas em consideração nos cálculos do coeficiente de autodifusão. A Equação 2.10 foi utilizada nos cálculos, onde d é a dimensionalidade do sistema analisado, podendo variar de 1 até 3. Um valor de $d=2$ foi considerado nos cálculos devido exclusão da direção z no cálculo do coeficiente de difusão. \mathbf{r}_i é o vetor posição de cada molécula do sistema. Pode-se observar na Figura 4.23 como confinamento (na direção z) impede a movimentação das moléculas. Enquanto nas direções x e y há uma relação linear entre deslocamento quadrático médio e tempo, na direção z , o deslocamento quadrático médio se torna constante depois de certo período.

$$D_{i,self} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle \quad (2.10)$$

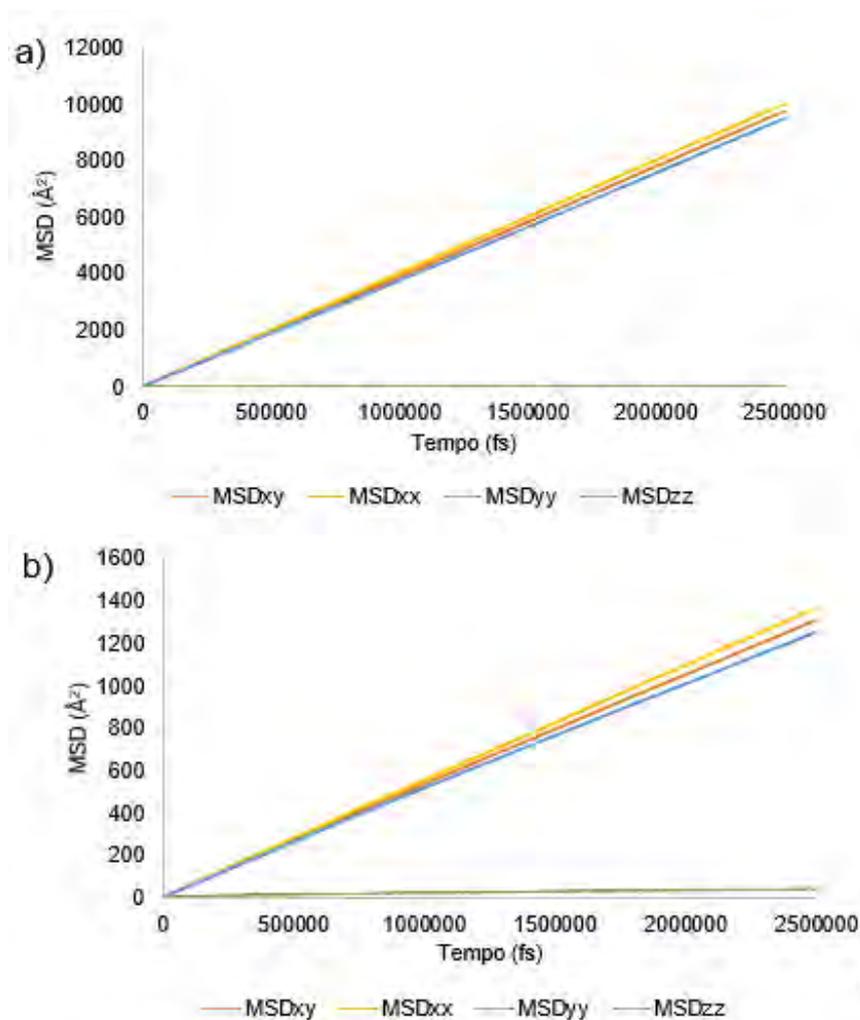


Figura 4.24: Deslocamento Quadrático Médio (MSD) de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) contendo 0,4 em fração molar de metano confinado em poro do tipo fenda de calcita (1014) com 50 Å a 300 K. Painel (a) corresponde ao deslocamento quadrático médio do metano e painel (b) corresponde a deslocamento quadrático médio do dióxido de carbono. Curva amarela corresponde ao MSD na direção x, curva azul corresponde ao MSD na direção y, curva verde corresponde ao MSD na direção z, e curva laranja corresponde a MSD nas direções x e y.

4.2.2.1 Sistemas Binários

Os resultados de coeficiente de difusão traçador do metano nos poros de 20 Å e 50 Å podem ser vistos na Figura 4.24. Analisando o coeficiente de difusão traçador do metano nos poros de 20 Å e 50 Å, pode-se observar um aumento do coeficiente com o aumento da fração desse componente até a composição de 0,6. A partir de 0,8, tem-se uma diminuição do coeficiente de difusão traçador. O aumento da quantidade de

moléculas de metano no poro faz com que esse componente esteja mais aderido à parede do poro, levando a uma diminuição do coeficiente em questão.

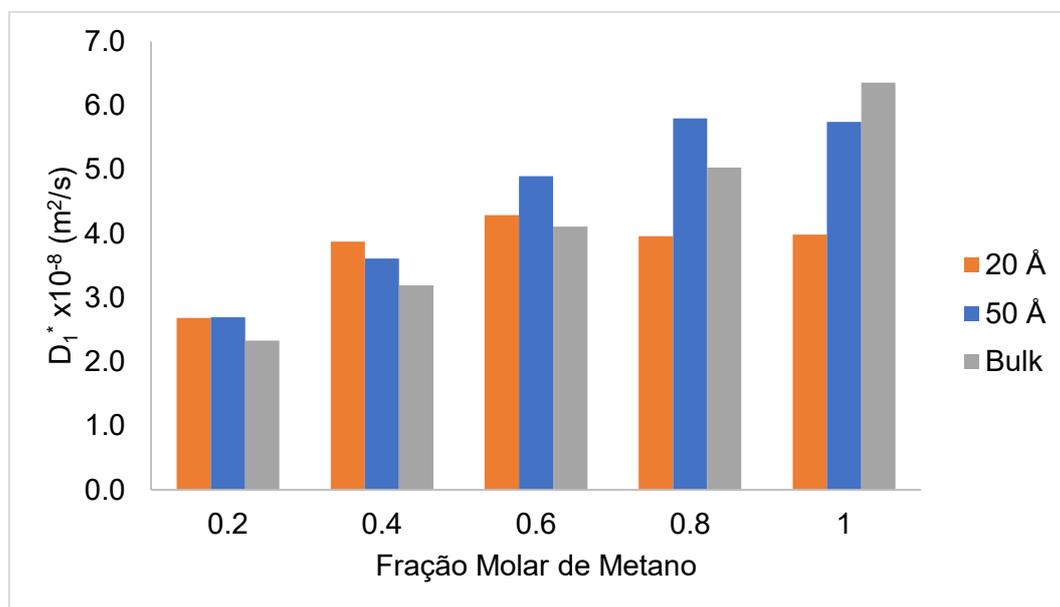


Figura 4.25: Coeficiente de Difusão Traçador do metano de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) confinado em poros de calcita (1014) com de 20 Å e 50 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x_{CH_4}).

A adição de uma nova molécula que apresente uma interação maior com a parede pode levar a um aumento no coeficiente de difusão traçador do fluido. Le, Striolo e Cole (2015) reportaram que mesmo em pequenas quantidades de dióxido de carbono, existe aumento do coeficiente de difusão traçador de butano em poros de sílica de 20 Å. Algo semelhante foi observado nas simulações deste trabalho, onde nos sistemas de 20 Å, e 0,6 de metano, e 50 Å e 0,8 de metano no poro, houve um aumento no coeficiente de autodifusão do metano em relação ao poro contendo metano puro.

Outra observação que pode ser feita é sobre o aumento do coeficiente de difusão traçador em relação à condição *bulk*. Uma das hipóteses desse comportamento estaria ligada à distribuição dos componentes dentro do poro. Como foi visto nos perfis de fração molar (Figuras 4.8 e 4.11), nos sistemas binários a região central do poro era rica em metano, havendo algumas situações em que essa região tinha apenas metano. Dessa forma, a comparação direta do coeficiente de difusão traçador do metano determinado em condição *bulk* e em meio confinado pode não ser a forma mais adequada de comparação. De maneira geral, o centro do poro não tem a mesma composição média inicial do sistema estudado, com exceção ao sistema de metano puro. A Figura 4.26 mostra os perfis de

densidade dos dois poros estudados e pode-se observar como a região central não segue a composição média especificada no início da simulação.

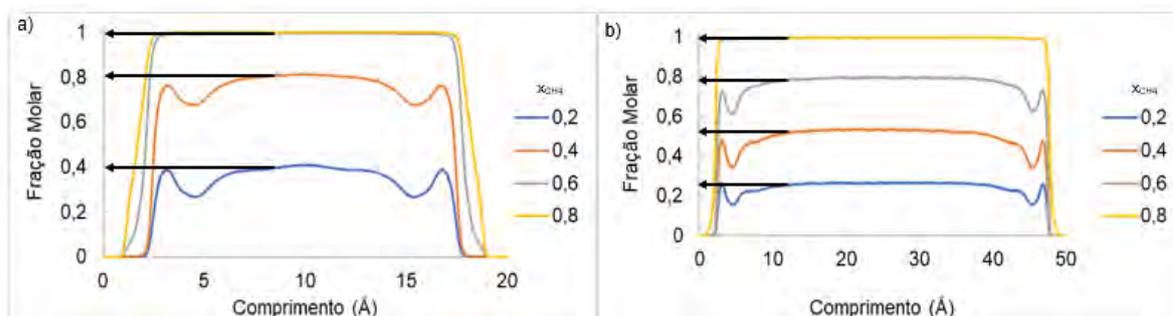


Figura 4.26: Perfis de fração molar de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares médias de metano (x_{CH_4}). Painel (a) representa o poro de 20 Å e painel (b) representa o poro de 50 Å.

Então, avaliando o poro de 20 Å nos sistemas contendo 0,6, 0,8 e 1,0 de metano, a região central tinha virtualmente metano puro, dessa maneira, é possível comparar os resultados obtidos para os sistemas confinados com metano puro em condição *bulk*. A variação dos coeficientes de difusão entre os três sistemas foi pequena e nenhum deles obteve um valor maior do que foi determinado para metano puro em condição *bulk*. Pode-se perceber também que o efeito de confinamento tem grande influência. O efeito de confinamento, mesmo em condições específicas onde não existe uma adsorção preferencial da molécula com a parede confinante, leva a uma diminuição do coeficiente de autodifusão das moléculas confinadas (COLE; STRIOLO, 2019).

Quando se avalia os dados de coeficiente de difusão traçador do metano no poro de 50 Å, os efeitos da modificação da fração molar média são menos pronunciados, porém ainda podem ser observados. Nos sistemas de 50 Å, como exceção do poro contendo metano puro, apenas na fração molar de 0,8 de metano observa-se a região central totalmente dominada pelo metano ($x_{\text{CH}_4} \rightarrow 1$). Nesse sistema, o coeficiente de difusão traçador do metano não ultrapassou o valor observado na condição *bulk* de metano puro. Algo interessante de se comentar diz respeito aos valores de coeficientes de difusão encontrados para os sistemas contendo 0,8 e 1,0 de metano. O coeficiente de difusão traçador do sistema 0,8 foi ligeiramente maior que o sistema metano puro. Uma das hipóteses para esses resultados seria a camada de dióxido de carbono formada próxima à parede, diminuindo de certa forma a influência da calcita sobre a mobilidade do metano.

Portanto, nos sistemas estudados neste trabalho, ao comparar os resultados obtidos em ambiente confinado para coeficiente de difusão traçador do metano, o real paralelo em condição *bulk* deveria ser feito com sistemas que apresentem fração molar média igual à fração molar da camada central do poro. Então, se levarmos em consideração o que foi apresentado anteriormente, percebe-se que o coeficiente de difusão traçador do metano sofre grande impacto com o efeito de confinamento, tendo seu valor diminuído em todas as situações estudadas.

Logo, fazendo os devidos paralelos entre os sistemas, é possível observar que os sistemas confinados em poros com menor abertura, i.e. 20 Å, apresentaram uma diminuição dos coeficientes de difusão traçador maior do que o sistemas confinados no poro de 50 Å. Essa diferença está intensamente ligada ao efeito de confinamento, causado pela influência da parede e o espaço reduzido entre a fenda do poro. No poro de 20 Å, como dito na seção 4.2.1.1, os perfis de densidade levam a inferir que a parede tem influência em toda extensão do poro. Enquanto que no poro de 50 Å, a região central sente menos influência das paredes, e essa menor influência se traduz nos coeficientes de difusão traçador do metano.

Wang et al. (2018) estudou o metano em poros de calcita a 375 K e 30 MPa, encontrando valores de 5×10^{-8} m²/s para um poro de 18 Å e $6,1 \times 10^{-8}$ m²/s para 54 Å. Considerando que com o aumento da temperatura as moléculas tendem a se movimentar mais rapidamente, o resultado aqui encontrado de $3,959 \times 10^{-8}$ m²/s para 20 Å e $5,74 \times 10^{-8}$ m²/s para 50 Å está de acordo com os valores típicos publicados na literatura.

Os coeficientes de difusão traçador calculados do dióxido de carbono se encontram na Figura 4.27. Para esse componente, o comportamento nos dois poros é ligeiramente diferente. No poro de 20 Å, o coeficiente de difusão traçador decresce com o aumento da fração molar de metano, e ao atingir 0,6 e 08 de metano, o coeficiente decai uma ordem de grandeza. Essa situação ocorre pelo fato do poro, além de ter uma abertura reduzida, estar altamente concentrado em metano tanto no centro do poro quanto em regiões próximas à parede. Como foi visto nas Figuras 4.7 e 4.8, na região central do poro, a densidade de dióxido de carbono é quase nula, o que significa que a maioria do dióxido de carbono está próximo à parede. Esse acúmulo próximo à parede contribui para o decréscimo dos coeficientes de difusão traçador observados.

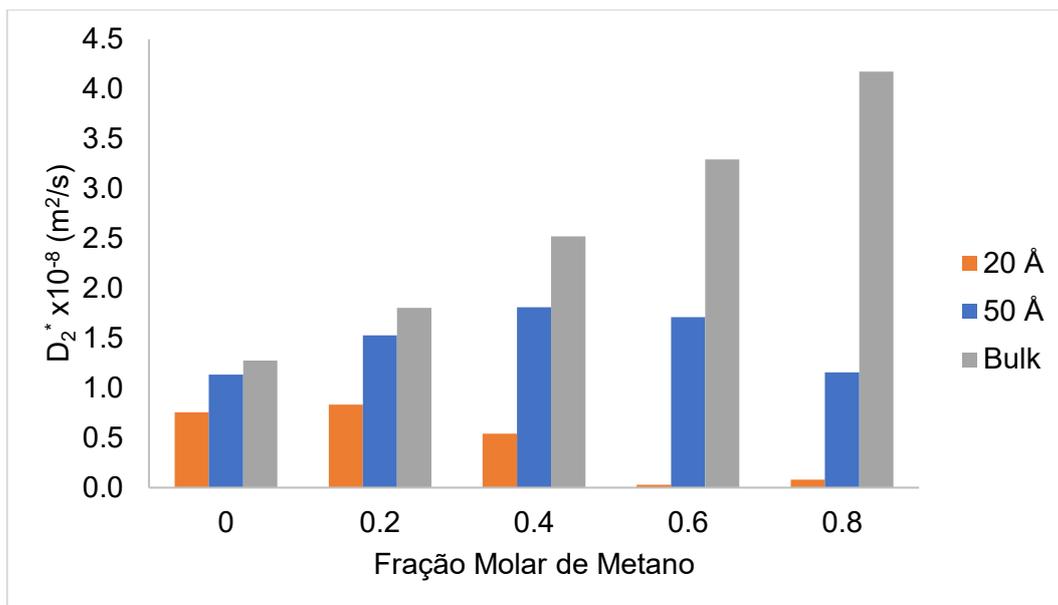


Figura 4.27: Coeficiente de Difusão Traçador do dióxido de carbono de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) confinado em poros de calcita (1014) com de 20 Å e 50 Å a uma temperatura de 300 K. As frações molares correspondem a frações molares de metano (x_{CH_4}).

Como foi visto nos perfis de densidade e fração molar do poro de 50 Å (Figura 4.10 e 4.11), apenas no sistema contendo 0,8 de metano o centro do poro apresentava uma fração molar de dióxido de carbono quase nula. Causando uma diminuição mais significativa do coeficiente estudado nesse sistema. Nas demais concentrações o coeficiente de difusão traçador do dióxido de carbono no poro de 50 Å esteve praticamente constante, tendo uma variação de cerca de $\pm 0,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Ao comparar-se os sistemas sob efeito de confinamento e em ambiente *bulk*, pode-se observar na Figura 4.26 que o confinamento em poros de calcita, aliado com o aumento da fração molar de metano faz com que a mobilidade do dióxido de carbono fique mais restrita. Sendo que essa diminuição de mobilidade ocorre pela grande afinidade do dióxido de carbono com a calcita, levando o CO_2 a acumular em regiões próximas à parede confinante. Em todas as situações o coeficiente de difusão traçador do dióxido de carbono foi maior em condição *bulk*. Le, Striolo e Cole (2015) mostraram que o confinamento e o aumento da fração molar de butano em poro de sílica diminuem o coeficiente de difusão traçador do dióxido de carbono. Essa observação pode ser extrapolada para poros de calcita, pois ambos apresentam grande afinidade com moléculas polares. Então, a partir dos resultados obtidos na Figura 4.26, pode-se afirmar que o mesmo fenômeno observado por Le, Striolo e Cole (2015) também foi observado para o sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) confinado em calcita.

4.2.2.2 Sistemas Ternários

Os sistemas ternários, $\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$, foram separados conforme a quantidade total de água dentro do poro e os sistemas contendo fração molar de água de 0,3 e 0,9 serão discutidos integralmente. As frações molares representadas nas tabelas e figuras a seguir são retratadas em base seca.

- Fração Molar de Água de 0,3

Na Tabela 4.8 são apresentados os dados de coeficiente de difusão traçador do sistema ternário contendo uma fração molar de água de 0,3 em um poro de calcita do tipo fenda de 20 Å. Observou-se um aumento no coeficiente de difusão traçador do metano com o aumento de sua composição na mistura, assim como observado nos sistemas binários. Como foi discutido na seção 4.2.2.1, a adição de componentes que apresentem uma maior afinidade com a parede confinante pode levar a um aumento da mobilidade das moléculas do componente com menor afinidade. Nos sistemas ternários estudados tendo como componentes metano, dióxido de carbono e água, a escala de afinidade com a calcita segue a seguinte ordem $\text{H}_2\text{O}>\text{CO}_2>\text{CH}_4$. Dessa forma, a interação do metano com a calcita é bastante diminuída, já que existem duas moléculas com maior afinidade com a calcita nos sistemas estudados. O aumento de moléculas com maior interação com a calcita pode levar uma diminuição do coeficiente de difusão traçador do metano, o que de fato acontece ao se comparar os sistemas correspondentes no sistema binário e no sistema ternário em questão.

Tabela 4.8: Coeficientes de Difusão Traçador médio de misturas ternárias ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) confinadas em poro do tipo fenda de calcita (1014) com 20 Å a 300 K. Subscrito 1 refere-se ao metano, 2 ao dióxido de carbono e 3 de água. Poro contendo 0,3 de água. Composições de metano em base seca. A incerteza é representada por $2\times\sigma$, sendo σ o desvio padrão dos dados.

	Coeficiente de Difusão Traçador (m^2/s)			
	X_{CH_4}			
	0,2	0,4	0,6	0,8
$D_1^* \times 10^{-08}$	2,241±0,001	2,830±0,006	3,442±0,006	3,90±0,004
$D_2^* \times 10^{-08}$	0,931±0,001	0,944±0,0002	0,825±0,0009	0,204±0,0005
$D_3^* \times 10^{-14}$	3,838±0,033	0,256±0,0365	0,199±0,0326	0,113±0,0235

Os resultados de coeficiente de difusão traçador do dióxido de carbono apresentaram coeficientes de difusão traçador praticamente constantes até a fração de 0,6 de metano (em base seca) no poro de 20 Å. Nesses três sistemas, o dióxido de carbono se espalhava por quase toda extensão do poro. No sistema contendo 0,8 de metano (base seca), grande parte do dióxido de carbono encontrava-se limitado entre duas regiões, uma sendo a camada de adsorção de água próxima à parede, e a região central rica em metano como pode ser visto no perfil de frações molares desse sistema na Figura 4.28. Ao observar a Figura 4.28, é possível ver que o dióxido de carbono fica compreendido em duas camadas quase puras desse componente próximas à parede que, mesmo com a presença da camada de água, ainda está perto o suficiente da parede de calcita para sentir sua influência. Essas condições fazem com que o coeficiente de difusão traçador do dióxido de carbono em tal sistema apresente essa diminuição brusca.

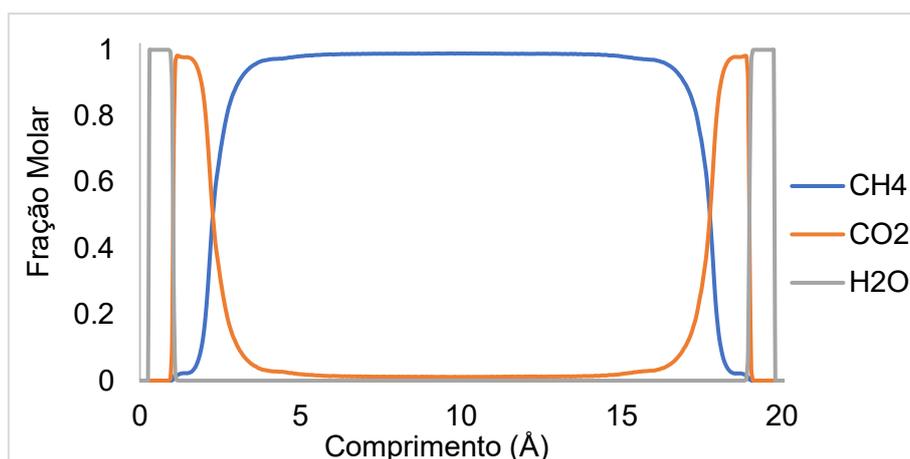


Figura 4.28: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,8 de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

A água manteve-se nas regiões bem próximas à parede, como foi mostrado nos perfis de densidade da Figura 4.14 e no perfil de fração molar na Figura 4.15. A forte afinidade da água com a parede de calcita do poro faz com que a mobilidade das moléculas de água seja diminuída. A difusão da água ocorre predominantemente na superfície da parede. Esse fator implica que a difusão das moléculas de água fique restrita à região da camada de adsorção, sendo traduzido no baixo coeficiente de difusão traçador da água em relação aos outros componentes.

A Tabela 4.9 traz os resultados obtidos para os coeficientes de difusão traçador de um sistema ternário contendo uma fração molar de água de 0,3 para um poro de 50 Å. A mesma observação anterior pode ser feita em relação ao coeficiente de difusão traçador

do metano no poro de 20 Å que também pode ser aplicada aos resultados obtidos para o poro de 50 Å. É possível notar o aumento da mobilidade do metano com a diminuição de dióxido de carbono no poro. Ou seja, em baixas quantidades de dióxido de carbono, o metano tem sua mobilidade aumentada. Uma observação pode ser feita em relação aos dois poros estudados: os coeficientes de difusão traçador do metano no poro de 50 Å foram maiores que no poro de 20 Å. A possível explicação tem ligação ao efeito que a parede de calcita exerce nos fluidos sob efeito de confinamento. Muitos autores já reportaram que o aumento da abertura do poro diminui a influência da parede sobre os fluidos confinados (MOHAMMED; GADIKOTA, 2018; MUTISYA et al., 2017). Dessa forma, os resultados obtidos inferem que o metano no poro de 50 Å sofre menos influência da calcita que o metano contido no poro de 20 Å;

Tabela 4.9: Coeficientes de Difusão Traçador médio de misturas ternárias (CH₄-CO₂-H₂O) confinadas em poro do tipo fenda de calcita (1014) com 50 Å a 300 K. Subscrito 1 refere-se ao metano, 2 ao dióxido de carbono e 3 de água. Poro contendo 0,3 de água. Composições de metano em base seca. A incerteza é representada por $2 \times \sigma$, sendo σ o desvio padrão dos dados.

	Coeficiente de Difusão Traçador (m ² /s)			
	X _{CH₄}			
	0,2	0,4	0,6	0,8
$D_1^* \times 10^{-08}$	2,512±0,0004	3,350±0,0007	4,179±0,0006	4,998±0,0005
$D_2^* \times 10^{-08}$	1,573±0,00003	1,845±0,0001	2,127±0,0004	1,840±0,0001
$D_3^* \times 10^{-11}$	5,023±0,0002	2,849±0,0001	0,807±0,00003	0,357±0,00005

Ao analisar os resultados da Tabela 4.9, pode-se observar que o coeficiente de difusão traçador do dióxido de carbono apresenta um aumento com o aumento da fração molar de metano até a composição de 0,6 (base seca) e, então, tem-se uma diminuição, e algo similar ocorreu nos sistemas binários (Figura 4.25). Ao comparar os resultados obtidos do coeficiente de difusão do CO₂ em sistemas binários e ternários pode-se perceber que existe um aumento desses coeficientes no sistema ternário, na ordem de 10⁻⁸, em relação aos binários que ficaram na ordem de 10⁻⁹ m²/s. Esse aumento do coeficiente de difusão traçador se dá pela presença de água no meio, que, por ter maior afinidade com a calcita, fica adsorvida à parede. A camada de água faz com que o dióxido de carbono sinta menos influência da parede de calcita, fazendo com que a mobilidade do CO₂ seja aumentada. Podemos notar que no poro de 50 Å com uma fração molar de água de 0,3

existe uma composição ótima entre CO_2/CH_4 que maximiza o coeficiente de difusão traçador do CO_2 . Estudos mais aprofundados devem ser feitos para confirmar tal hipótese.

No poro de 50 Å, com resultados mostrados na Tabela 4.9, o coeficiente de difusão traçador da água diminuiu com o aumento da fração molar de metano no sistema, assim como no poro, tendo 20 Å de abertura. Vale ressaltar que em relação ao poro de 20 Å, teve-se um aumento de 3 ordens de grandeza em seu coeficiente. Esse aumento pode estar ligado ao impedimento causado pelo efeito de confinamento mais pronunciado imposto pelo poro de tamanho reduzido (20 Å), que gera um aumento no empacotamento das moléculas de água próximas à parede, fazendo com que a mobilidade das moléculas de água seja diminuída.

- Fração Molar de Água de 0,9

O sistema contendo fração molar de 0,9 de água em sua composição foi escolhido por ser um caso extremo, em que a água tem grande influência em todo o poro. Os resultados encontrados para o poro de 20 Å podem ser vistos na Tabela 4.11. Diferentemente do que foi observado para outros sistemas ternários, houve um ponto de máximo na mobilidade de todos os componentes no sistema contendo 0,4 em fração molar de metano em base seca.

Os valores encontrados para os coeficientes de difusão traçador do metano caíram 2 ordens de grandeza em relação aos outros sistemas estudados com mesma abertura de 20 Å. O aumento expressivo do número de moléculas de água pode levar à formação de barreiras construídas pela forte interação água-água que podem se estender em todo o volume do poro (COLE; STRIOLO, 2019). Essas barreiras dificultam a difusão das moléculas no interior do poro, explicando então a diminuição no coeficiente de difusão traçador do metano em relação aos outros sistemas estudados.

O dióxido de carbono apresentou os maiores coeficientes de difusão traçador entre os componentes do sistema contendo uma fração molar de 0,9 de água, ainda assim, esses coeficientes foram menores que dos outros sistemas ternários estudados. A presença de barreiras de moléculas de água dentro do poro de 20 Å pode diminuir a mobilidade das moléculas de dióxido de carbono em relação a outros sistemas ternários. Também foi observado que os coeficientes de difusão traçador do dióxido de carbono foram maiores que os do metano. Uma das possíveis explicações é o aumento da solubilidade de gases

em água sob efeito de confinamento, o que pode aumentar a mobilidade do dióxido de carbono em relação ao metano (HO et al., 2015).

Os valores de coeficiente de difusão traçador da água apresentados na Tabela 4.11 mostram que variação máxima de $0,876 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, apresentando um pico no sistema contendo uma fração molar de 0,4 de metano em base seca. A presença de moléculas de água em todo o poro faz com que o coeficiente de difusão desse componente seja pouco afetado pela presença de outras moléculas. Bui et al. (2017) estudou poros de diferentes minerais contendo água e baixas concentrações de metano, onde os coeficientes de difusão do metano ficaram na ordem de $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e $6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para água. Resultados próximos aos encontrados neste trabalho.

Tabela 4.10: Coeficientes de Difusão Traçador médio de misturas ternárias ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) confinadas em poro do tipo fenda de calcita (1014) com 20 Å a 300 K. Subscrito 1 refere-se ao metano, 2 ao dióxido de carbono e 3 de água. Poro contendo 0,9 de água. Composições de metano em base seca. A incerteza é representada por $2 \times \sigma$, sendo σ o desvio padrão dos dados.

	Coeficiente de Difusão Traçador (m^2/s)			
	x_{CH_4}			
	0,2	0,4	0,6	0,8
$D_1^* \times 10^{-10}$	4,642±0,001	6,657±0,006	5,537±0,006	5,438±0,004
$D_2^* \times 10^{-09}$	1,548±0,001	1,657±0,0002	1,592±0,001	1,124±0,000(5)
$D_3^* \times 10^{-10}$	7,290±0,033	7,891±0,0365	7,015±0,033	7,373±0,023

Os resultados de coeficiente de difusão traçador dos componentes da mistura ternária do sistema contendo uma fração molar de água de 0,9 confinados em um poro de 50 Å estão mostrados na Tabela 4.12. Diferentemente do que foi observado no poro de 20 Å, a fração molar que teve um aumento no coeficiente de difusão traçador dos componentes foi a de 0,6 de metano em base seca. Nos coeficientes de difusão traçador do metano, é possível observar claramente um aumento da mobilidade desse componente em composições intermediárias. Nos sistemas contendo 0,9 de fração molar de água no poro de 50 Å observou-se uma assimetria nos perfis de densidade, principalmente do metano. Essa situação pode ter sido o motivo da grande diferença entre os coeficientes determinados já que as moléculas se encontram acumuladas em uma parte do poro.

Os coeficientes de difusão traçador da água se mantiveram praticamente constantes em todas as composições estudadas. A presença de poucas moléculas

‘estranhas’ e a abertura de poro maior fez com que a mobilidade das moléculas de água também fosse maior, aumentando o seu coeficiente em uma ordem de grandeza em relação ao poro de 20 Å. Os resultados encontrados para água nesse sistema se aproximam aos que foram reportados por Mutisya et al. (2017) para água pura em poros de calcita, onde dentro de um mesmo poro de 50 Å o coeficiente de autodifusão da água teve uma variação de $0,1 \times 10^{-9}$ a $2,4 \times 10^{-9}$ m²/s.

Para o dióxido de carbono, assim como o metano, os coeficientes de difusão traçador apresentaram valores mais altos em composições intermediárias, porém apresentando uma menor variação. A mesma observação feita para o poro de 20 Å, pode ser feita para o de 50 Å. O confinamento pode aumentar a solubilidade de alguns gases em água, e por consequência, a mobilidade das moléculas aumenta, já que o poro está preenchido em grande parte por água. Existem poucos dados na literatura que possam ser utilizados para uma direta comparação dos coeficientes de autodifusão dos sistemas estudados neste trabalho.

Tabela 4.11: Coeficientes de Difusão Traçador médio de misturas ternárias (CH₄-CO₂-H₂O) confinadas em poro do tipo fenda de calcita (1014) com 50 Å a 300 K. Subscrito 1 refere-se ao metano, 2 ao dióxido de carbono e 3 de água. Poro contendo 0,9 de fração molar de água. Composições de metano em base seca. A incerteza é representada por $2 \times \sigma$, sendo σ o desvio padrão dos dados.

	Coeficiente de Difusão Traçador (m ² /s)			
	X _{CH₄}			
	0,2	0,4	0,6	0,8
$D_1^* \times 10^{-10}$	9,3897±0,014	57,23±0,0233	80,98±0,0128	8,977±0,0368
$D_2^* \times 10^{-09}$	2,012 ±0,0004	3,216±0,0004	3,264±0,0016	1,538±0,0011
$D_3^* \times 10^{-09}$	1,481 ±0,0002	1,481±0,0000	1,656±0,00003	1,458±0,0000

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, simulações por dinâmica molecular foram utilizadas para a determinação de propriedades de transporte tanto em ambiente *bulk* quanto em ambiente confinado. As simulações em ambiente *bulk* foram feitas principalmente para a validação dos campos de força, e as simulações referentes à ambiente confinado tiveram por objetivo a determinação dos perfis de densidade e dos coeficiente de difusão traçador de diferentes misturas binárias e ternárias.

Na seção de validação dos campos de força, três propriedades foram testadas, sendo elas, a densidade, viscosidade e coeficiente de autodifusão/coeficiente de difusão traçador. Os resultados obtidos serviram de base para escolha dos campos de força que foram utilizados nas simulações em ambientes confinados. No geral, todos os campos de força apresentaram resultados consistentes.

Os resultados em ambiente confinado foram obtidos por simulações por dinâmica molecular em equilíbrio e os sistemas foram submetidos a uma temperatura de 300 K. O objetivo foi estudar como o efeito de confinamento afetaria as propriedades de transporte das misturas estudadas. Os sistemas binários consistiram em uma mistura contendo metano e dióxido de carbono em diversas concentrações. Os sistemas ternários eram compostos de metano, dióxido de carbono e água.

Os perfis de densidade dos sistemas binários mostraram uma forte afinidade do dióxido de carbono com a calcita, onde todos os sistemas apresentaram uma camada de adsorção dessa molécula mais próxima à parede. Já nos sistemas ternários, mesmo em concentrações baixas, a água forma uma camada de adsorção mais próxima à parede, mostrando uma maior afinidade com o mineral. A partir dos resultados apresentados pode-se inferir que a ordem de afinidade com a calcita segue a seguinte ordem: $H_2O > CO_2 > CH_4$. A utilização conjunta dos perfis de densidade e de fração molar ajudaram a entender de forma mais clara como realmente o fluido se distribui e quanto essa distribuição é diferente do que inicialmente foi inserido no poro. Esses dois perfis ajudam a entender as variações encontradas nos coeficientes de difusão das misturas.

O coeficiente de autodifusão foi estudado em todos os sistemas confinados. Nos sistemas binários, pode-se observar que a uma pequena quantidade de dióxido de carbono

é capaz de aumentar a mobilidade das moléculas de metano no interior do poro. Em alguns sistemas ternários, esse comportamento se repete, pois nesse caso, além da presença do dióxido de carbono, tem-se também a água, fazendo com que o metano sinta menos influência adsorptiva da parede. Essa ‘ajuda’ para o aumento da difusão do metano no interior do poro é limitada pela quantidade total de água dentro do poro. O excesso de água pode formar barreiras que impedem a movimentação do metano dentro do poro, fazendo com que o coeficiente de difusão traçador seja diminuído.

Baseado nos resultados apresentados neste trabalho, é possível observar o efeito que o confinamento impõe às misturas em questão, principalmente quando o tamanho do poro é diminuído, e que a utilização de componentes externos pode ajudar na recuperação dos componentes. A utilização dos perfis de densidade e fração molar, juntamente com os coeficientes de difusão das misturas, ajudaram na análise da mobilidade dos fluidos dentro do poro. Essa análise mostrou como a estratificação dos fluidos dentro do poro pode interferir na mobilidade desses componentes. Alguns estudos mais aprofundados ainda necessitam ser feitos, como o estudo de diferentes matrizes rochosas e o estudo dos coeficientes de difusão estratificado. O estudo estratificado dos coeficientes mostraria a variação da mobilidade das espécies dentro do poro, com a adição ou retirada de certo componente, e como isso afetaria na dinâmica do sistema.

A determinação dos coeficientes de difusão de misturas sob efeito de confinamento por aparatos experimentais ainda é de difícil obtenção, e os resultados obtidos neste trabalho podem ajudar na área de engenharia de reservatórios pela gradação composicional dos reservatórios, recuperação avançada de gás natural, no armazenamento geológico do dióxido de carbono, no impacto da água usada no fraturamento hidráulico dos gases presentes nos reservatórios, entre outros. Portanto, as simulações por dinâmica molecular se apresentam como uma ferramenta excelente na investigação do comportamento de fluidos confinados em matrizes de rocha encontradas em reservatórios de petróleo.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, alguns tópicos podem ser estudados para que mais respostas sejam obtidas, sendo elas:

- Avaliar, sistematicamente, o efeito de temperatura nos sistemas estudados.
- Avaliar novos compostos com potencial aplicação na recuperação de gases e óleos em poros de escala nanométrica, como por exemplo, ácido sulfídrico (H_2S) e nitrogênio (N_2).
- Estudar sistemas contendo hidrocarbonetos mais pesados, tipicamente encontrados em reservatórios de óleo.
- Estudar diferentes minerais encontrados em rochas reservatório e o efeito que a mudança da natureza do mineral causa na dinâmica dos sistemas estudados.
- Determinar o coeficiente de difusão estratificado para os sistemas estudados.
- Desenvolver metodologias para determinação de outras propriedades de transporte, se possível, também estratificadas;
- Desenvolver metodologias para determinação de propriedades de transporte complexas, como o coeficiente de Soret, em fluidos confinados, o que seria de grande valia para gradação composicional de reservatórios não convencionais, ou submetidos a elevados gradientes de temperatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABASCAL, J. L. F.; SANZ, E.; GARCÍA FERNÁNDEZ, R.; VEGA, C. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 23, p. 234511, 15 jun. 2005.

ABASCAL, J. L. F.; VEGA, C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. **Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 23, p. 1–12, 2005.

ABREU, C. R. A. **Playmol**, 2018. Disponível em: <<https://github.com/atoms-ufri/playmol>>

AIMOLI, C. G. **Thermodynamic and transport properties of methane and carbon dioxide a molecular simulation study**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2015.

AIMOLI, C. G.; MAGINN, E. J.; ABREU, C. R. A. Force field comparison and thermodynamic property calculation of supercritical CO₂ and CH₄ using molecular dynamics simulations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 368, p. 80–90, 2014a.

AIMOLI, C. G.; MAGINN, E. J.; ABREU, C. R. A. Transport properties of carbon dioxide and methane from molecular dynamics simulations. **Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 13, 2014b.

ALEXANDER, J. S.; MAXWELL, C.; PENCER, J.; SAOUDI, M. EQUILIBRIUM MOLECULAR DYNAMICS CALCULATIONS OF THERMAL CONDUCTIVITY: A “HOW-TO” FOR THE BEGINNERS. **Canadian Nuclear Laboratories Nuclear Review**, v. 9, n. 1, p. 11–25, 1 dez. 2020.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. 2a edição ed. Oxford, UK: Oxford University Press, 2017.

ARAÚJO, A. P.; GOMES, C. R. C.; MELO, H. S. M.; LIMA, H. T. S.; ARCANJO, J. N. DA S.; LIMA, S. F. Diferentes Tipos de Reservatórios e as Melhores Características de Exploração em Alagoas. **Cadernos de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas**, 2015.

BADMOS, S. B.; BUI, T.; STRIOLO, A.; COLE, D. R. Factors Governing the Enhancement of Hydrocarbon Recovery via H₂S and/or CO₂ Injection: Insights from a Molecular Dynamics Study in Dry Nanopores. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 39, 2019.

BALAJI, S. P.; SCHNELL, S. K.; VLUGT, T. J. H. Calculating Thermodynamic Factors of Ternary and Multicomponent Mixtures Using the Permuted Widom Test Particle Insertion Method. **Theoretical Chemistry Accounts**, 2013.

BAPTISTA, J. P. M. M. DOS S. **Caracterização de Formações da Bacia Lusitaniana (zona emersa) para a produção de gás natural (não convencional)**. [s.l.] Universidade Técnica de Lisboa, 2011.

- BARBOSA, G. D.; TRAVALLONI, L.; CASTIER, M.; TAVARES, F. W. Pore size distributions from extended Peng-Robinson equations of state for fluids confined in cylindrical and slit pores. **Fluid Phase Equilibria**, 2019.
- BARCARO, G.; MONTI, S. Modeling generation and growth of iron oxide nanoparticles from representative precursors through ReaxFF molecular dynamics. **Nanoscale**, v. 12, n. 5, p. 3103–3111, 2020.
- BARNOUD, J.; MONTICELLI, L. Coarse-Grained Force Fields for Molecular Simulations. In: KUKOL, A. (Ed.). . **Molecular Modeling of Proteins**. New York, United States: Humana Press, 2015. v. 1215p. 125–149.
- BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 24, p. 6269–6271, 1987.
- BROOKS, B. R.; BRUCCOLERI, R. E.; OLAFSON, B. D.; STATES, D. J.; SWAMINATHAN, S.; KARPLUS, M. CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. **Journal of Computational Chemistry**, 1983.
- BRUCE, A. D.; WILDING, N. B. Critical-point finite-size scaling in the microcanonical ensemble. **Physical Review E**, v. 60, n. 4, p. 3748–3760, 1 out. 1999.
- BUI, T.; PHAN, A.; COLE, D. R.; STRIOLO, A. Transport Mechanism of Guest Methane in Water-Filled Nanopores. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 29, p. 15675–15686, 27 jul. 2017.
- CELEBI, A. T.; JAMALI, S. H.; BARDOW, A.; VLUGT, T. J. H.; MOULTOS, O. A. Finite-size effects of diffusion coefficients computed from molecular dynamics: a review of what we have learned so far. **Molecular Simulation**, v. 0, n. 0, p. 1–15, 2020.
- CICCOTTI, G.; KAPRAL, R.; SERGI, A. Non-Equilibrium Molecular Dynamics. In: YIP, S. (Ed.). . **Handbook of Materials Modeling: Methods**. 1a edição ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2005. p. 745–761.
- COLE, D.; STRIOLO, A. The Influence of Nanoporosity on the Behavior of Carbon-Bearing Fluids. In: ORCUTT, B. N.; DANIEL, I.; DASGUPTA, R. (Eds.). . **Deep Carbon**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2019. p. 358–387.
- CUI, X.; YANG, E.; SONG, K.; HUANG, J.; KILLOUGH, J.; DONG, C.; LIU, Y.; WANG, K. **Phase Equilibrium of Hydrocarbons Confined in Nanopores from a Modified Peng-Robinson Equation of State**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 24 set. 2018Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/191547-MS>>
- CYGAN, R. T.; LIANG, J. J.; KALINICHEV, A. G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 4, p. 1255–1266, 2004.

CYGAN, R. T.; ROMANOV, V. N.; MYSHAKIN, E. M. Molecular simulation of carbon dioxide capture by montmorillonite using an accurate and flexible force field. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 24, p. 13079–13091, 2012.

DANS, P. D.; ZEIDA, A.; MACHADO, M. R.; PANTANO, S. A coarse grained model for atomic-detailed DNA simulations with explicit electrostatics. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 2010.

DAS, S. K.; FISHER, M. E.; SENEGERS, J. V.; HORBACH, J.; BINDER, K. Critical Dynamics in a Binary Fluid: Simulations and Finite-Size Scaling. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 2, p. 025702, 11 jul. 2006.

DE GROOT, S. R.; MAZUR, P. **Non-equilibrium Thermodynamics**. 1a edição ed. New York: Dover Publications, 1984.

DE LEEUW, N. H.; PARKER, S. C. Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 16, p. 2914–2922, 1 abr. 1998.

DE MELO, M. M. R.; SAPATINHA, M.; PINHEIRO, J.; LEMOS, M. F. L.; BANDARRA, N. M.; BATISTA, I.; PAULO, M. C.; COUTINHO, J.; SARAIVA, J. A.; PORTUGAL, I.; SILVA, C. M. Supercritical CO₂ extraction of Aurantiochytrium sp. biomass for the enhanced recovery of omega-3 fatty acids and phenolic compounds. **Journal of CO₂ Utilization**, 2020.

DEROUANE, E. G. On the physical state of molecules in microporous solids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 104, n. 1–3, p. 46–51, ago. 2007.

DEWITT, K. J.; THODOS, G. Viscosities of binary mixtures in the dense gaseous state: The methane-carbon dioxide system. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 44, n. 3, p. 148–151, jun. 1966.

DOS SANTOS, T. J. P. **Calculation of Mass Transport Coefficients of Hydrocarbons/CO₂ Mixtures via Molecular Dynamics**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

DOS SANTOS, T. J. P.; ABREU, C. R. A.; HORTA, B. A. C.; TAVARES, F. W. Self-diffusion coefficients of methane/n-hexane mixtures at high pressures: An evaluation of the finite-size effect and a comparison of force fields. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 155, p. 104639, 2020.

DUAN, S.; GU, M.; DU, X.; XIAN, X. Adsorption Equilibrium of CO₂ and CH₄ and Their Mixture on Sichuan Basin Shale. **Energy and Fuels**, 2016.

DÜNNEWEG, B.; KREMER, K. Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, n. 9, p. 6983–6997, nov. 1993.

EIA. **Glossary**. Disponível em: <<https://www.eia.gov/tools/glossary/>>. Acesso em: 25 ago. 2020.

EIA. **Annual Energy Outlook**. Washington: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.eia.gov/outlooks/archive/aeo13/index.php>>.

- EIA. **Annual Energy Outlook**. Washington: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.eia.gov/aeo%0D>>.
- ESENE, C.; ZENDEHBOUDI, S.; ABORIG, A.; SHIRI, H. A modeling strategy to investigate carbonated water injection for EOR and CO₂ sequestration. **Fuel**, 2019.
- ESPÓSITO, R. O.; ALIJÓ, P. H. R.; SCILIPOTI, J. A.; TAVARES, F. W. **Oil and Gas Reservoirs Compositional Grading in Oil and Gas Reservoirs**. 1a edição ed. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 2017.
- EVANS, D. J.; MORRISS, G. **Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids**. 2a edição ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2008.
- FANOURGAKIS, G. S.; MEDINA, J. S.; PROSMITI, R. Determining the bulk viscosity of rigid water models. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 10, p. 2564–2570, 2012.
- FENGHOUR, A.; WAKEHAM, W. A.; VESOVIC, V. The Viscosity of Carbon Dioxide. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 27, n. 1, p. 31–44, jan. 1998.
- FERNÁNDEZ, G. A.; VRABEC, J.; HASSE, H. A molecular simulation study of shear and bulk viscosity and thermal conductivity of simple real fluids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 221, n. 1–2, p. 157–163, 2004.
- FRANCO, L. F. M.; CASTIER, M.; ECONOMOU, I. G. Anisotropic parallel self-diffusion coefficients near the calcite surface: A molecular dynamics study. **Journal of Chemical Physics**, v. 145, n. 8, 2016.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding molecular simulation : from algorithms to applications**. 2nd ed. 1a edição ed. San Diego, USA: Academic Press, Inc., 1996. v. 50
- 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**, v. 151, n. 2, p. 024202, 14 jul. 2019.
- GALLIÉRO, G.; MONTEL, F. Nonisothermal gravitational segregation by molecular dynamics simulations. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 78, n. 4, p. 1–10, 2008.
- GEET, A. L. VAN; ADAMSON, A. W. PREDICTION OF DIFFUSION COEFFICIENTS FOR LIQUID n-ALKANE MIXTURES. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 57, n. 7, p. 62–66, 1 jul. 1965.
- GENERALIC, E. **Lennard-Jones Potencial**. Disponível em: <<https://glossary.periodni.com/>>. Acesso em: 8 set. 2020.
- GHORAYEB, K.; FIROOZABADI, A.; ANRAKU, T. Interpretation of the unusual fluid distribution in the Yufutsu gas-condensate field. **SPE Journal**, v. 8, n. 2, p. 114–123, 2003.

GONÇALVES, Y. M. H.; SENAC, C.; FUCHS, P. F. J.; HÜNENBERGER, P. H.; HORTA, B. A. C. Influence of the Treatment of Nonbonded Interactions on the Thermodynamic and Transport Properties of Pure Liquids Calculated Using the 2016H66 Force Field. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 15, n. 3, p. 1806–1826, 12 mar. 2019.

GONZÁLEZ, M. A.; ABASCAL, J. L. F. The shear viscosity of rigid water models. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 9, p. 096101, 7 mar. 2010.

GREEN, M. S. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. II. Irreversible processes in fluids. **The Journal of Chemical Physics**, 1954.

GREINER-SCHMID, A.; WAPPMANN, S.; HAS, M.; LÜDEMANN, H. D. Self-diffusion in the compressed fluid lower alkanes: Methane, ethane, and propane. **The Journal of Chemical Physics**, v. 94, n. 8, p. 5643–5649, 15 abr. 1991.

GROSS, T.; BUCHHAUSER, J.; LÜDEMANN, H. D. Self-diffusion in fluid carbon dioxide at high pressures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 11, p. 4518–4522, 15 set. 1998.

GUEVARA-CARRION, G.; VRABEC, J.; HASSE, H. Prediction of self-diffusion coefficient and shear viscosity of water and its binary mixtures with methanol and ethanol by molecular simulation. **Journal of Chemical Physics**, v. 134, n. 7, 2011.

GUILLOT, B. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 101, n. 1–3, p. 219–260, nov. 2002.

HAILE, J. M. **Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods**. 1a edição ed. USA: John Wiley & Sons, Inc., 1992.

HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCHD, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, 2012.

HARRIS, J. G.; YUNG, K. H. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 31, p. 12021–12024, 1995.

HENDRIKS, E.; KONTOGEORGIS, G. M.; DOHRN, R.; DE HEMPTINNE, J. C.; ECONOMOU, I. G.; ŽILNIK, L. F.; VESOVIC, V. Industrial requirements for thermodynamics and transport properties. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2010.

HIGGODA, U. A.; HELLMANN, R.; KOLLER, T. M.; FRÖBA, A. P. Self-diffusion coefficient and viscosity of methane and carbon dioxide via molecular dynamics simulations based on new ab initio-derived force fields. **Fluid Phase Equilibria**, v. 481, n. January 2019, p. 15–27, fev. 2019.

HO, L. N.; SCHUURMAN, Y.; FARRUSSENG, D.; COASNE, B. Solubility of Gases in Water Confined in Nanoporous Materials: ZSM-5, MCM-41, and MIL-100. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 37, p. 21547–21554, 17 set. 2015.

HOCKNEY, R. W.; EASTWOOD, J. W. **Computer Simulation Using Particles**. 1a edição ed. Philadelphia - USA: Taylor & Francis, Inc., 1988.

HØIER, L.; WHITSON, C. H. Compositional grading-theory and practice. **SPE Reservoir Evaluation and Engineering**, v. 4, n. 6, p. 525–535, 2001.

HUBER, M. L.; PERKINS, R. A.; LAESECKE, A.; FRIEND, D. G.; SENEGERS, J. V.; ASSAEL, M. J.; METAXA, I. N.; VOGEL, E.; MAREŠ, R.; MIYAGAWA, K. New International Formulation for the Viscosity of H₂O. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 38, n. 2, p. 101–125, jun. 2009.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD: Visual molecular dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, v. 14, n. 1, p. 33–38, fev. 1996.

HWANG, C.; IGLESIAS-SILVA, G. A.; HOLSTE, J. C.; HALL, K. R.; GAMMON, B. E.; MARSH, K. N. Densities of Carbon Dioxide + Methane Mixtures from 225 K to 350 K at Pressures up to 35 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 42, n. 5, p. 897–899, set. 1997.

JAMALI, S. H.; HARTKAMP, R.; BARDAS, C.; SÖHL, J.; VLUGT, T. J. H.; MOULTOS, O. A. Shear Viscosity Computed from the Finite-Size Effects of Self-Diffusivity in Equilibrium Molecular Dynamics. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 14, n. 11, p. 5959–5968, 2018a.

JAMALI, S. H.; WOLFF, L.; BECKER, T. M.; BARDOW, A.; VLUGT, T. J. H.; MOULTOS, O. A. Finite-Size Effects of Binary Mutual Diffusion Coefficients from Molecular Dynamics. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 14, n. 5, p. 2667–2677, 2018b.

JORGENSEN, W. L.; CHANDRASEKHAR, J.; MADURA, J. D.; IMPEY, R. W.; KLEIN, M. L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, n. 2, p. 926–935, 1983.

JORGENSEN, W. L.; MADURA, J. D.; SWENSON, C. J. Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, 1984.

KAMBERAJ, H.; LOW, R. J.; NEAL, M. P. Time reversible and symplectic integrators for molecular dynamics simulations of rigid molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 22, p. 224114, 8 jun. 2005.

KEFFER, D. J.; ADHANGALE, P. The composition dependence of self and transport diffusivities from molecular dynamics simulations. **Chemical Engineering Journal**, v. 100, n. 1–3, p. 51–69, 2004.

KIRKWOOD, J. G.; BUFF, F. P. The statistical mechanical theory of solutions. i. **The Journal of Chemical Physics**, 1951.

KONDRATYUK, N. Contributions of force field interaction forms to Green-Kubo viscosity integral in n -alkane case. **Journal of Chemical Physics**, v. 151, n. 7, 2019.

KRISHNA, R.; VAN BATEN, J. M. The Darken Relation for Multicomponent Diffusion in Liquid Mixtures of Linear Alkanes: An Investigation Using Molecular Dynamics (MD) Simulations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 17, p. 6939–6947, ago. 2005.

KRYNICKI, K.; GREEN, C. D.; SAWYER, D. W. Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 66, p. 199, 1978.

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**, v. 12, n. 6, p. 570–586, jun. 1957.

KUMAR, S. K.; KRISHNAMOORTI, R. Nanocomposites: Structure, phase behavior, and properties. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, 2010.

LE, T.; STRIOLO, A.; COLE, D. R. CO₂-C₄H₁₀ Mixtures Simulated in Silica Slit Pores: Relation between Structure and Dynamics. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 27, p. 15274–15284, 2015.

LEACH, A. R. **Molecular Modelling: Principles and Applications**. 2a edição ed. New York, USA.: Prentice Hall, 2001.

LEAHY-DIOS, A. **Experimental and Theoretical Investigation of Fickian and Thermal Diffusion Coefficients in Hydrocarbon Mixtures**. [s.l.] Yale University, 2008.

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. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 1, p. 191–198, 2007.

LEE, S. H. Molecular Dynamics Simulation Study of the Transport Properties of Liquid Argon: The Green-Kubo Formula Revisited. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 28, n. 8, p. 1371–1374, 20 ago. 2007.

LEE, S. H. Temperature dependence of the thermal conductivity of water: A molecular dynamics simulation study using the SPC/E model. **Molecular Physics**, v. 112, n. 16, p. 2155–2159, 2014.

LIANG, Y.; LEA, A. S.; BAER, D. R.; ENGELHARD, M. H. Structure of the cleaved CaCO₃(101 $\bar{4}$) surface in an aqueous environment. **Surface Science**, v. 351, n. 1–3, p. 172–182, maio 1996.

LIANG, Z.; TSAI, H.-L. Molecular dynamics simulations of self-diffusion coefficient and thermal conductivity of methane at low and moderate densities. **Fluid Phase Equilibria**, v. 297, n. 1, p. 40–45, out. 2010a.

LIANG, Z.; TSAI, H. L. Prediction of the transport properties of a polyatomic gas. **Fluid Phase Equilibria**, 2010b.

- LINDAHL, E. Molecular Dynamics Simulations. In: KUKOL, A. (Ed.). **Molecular Modeling of Proteins**. New York, NY: Springer New York, 2015. p. 3–26.
- LIU, B.; SHI, J.; WANG, M.; ZHANG, J.; SUN, B.; SHEN, Y.; SUN, X. Reduction in interfacial tension of water-oil interface by supercritical CO₂ in enhanced oil recovery processes studied with molecular dynamics simulation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 111, p. 171–178, 2016.
- LIU, X.; SCHNELL, S. K.; SIMON, J. M.; BEDEAUX, D.; KJELSTRUP, S.; BARDOW, A.; VLUGT, T. J. H. Fick diffusion coefficients of liquid mixtures directly obtained from equilibrium molecular dynamics. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 44, p. 12921–12929, 2011.
- LIU, Y.; WANG, Q.; ZHANG, L.; WU, T. Dynamics and density profile of water in nanotubes as one-dimensional fluid. **Langmuir**, 2005.
- MACIEL, J. C. DA S. L.; ABREU, C. R. A.; TAVARES, F. W. Chemical Potencial of Hard-Core Molecules by Stepwise Insertion Method. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 2, p. 277–288, 1 jun. 2018.
- MAGINN, E. J.; MESSERLY, R. A.; CARLSON, D. J.; ROE, D. R.; ELLIOTT, J. R. Best Practices for Computing Transport Properties 1. Self-Diffusivity and Viscosity from Equilibrium Molecular Dynamics [Article v1.0]. **Living Journal of Computational Molecular Science**, v. 1, n. 1, p. 1–20, 2019.
- MAKRODIMITRI, Z. A.; UNRUH, D. J. M.; ECONOMOU, I. G. Molecular simulation and macroscopic modeling of the diffusion of hydrogen, carbon monoxide and water in heavy n-alkane mixtures. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 12, p. 4133–4141, 2012.
- MARRINK, S. J.; DE VRIES, A. H.; MARK, A. E. Coarse Grained Model for Semiquantitative Lipid Simulations. **Journal of Physical Chemistry B**, 2004.
- MARTIN, L.; BILEK, M. M.; WEISS, A. S.; KUYUCAK, S. **Force fields for simulating the interaction of surfaces with biological molecules** *Interface Focus*, 2016.
- MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 14, p. 2569–2577, 1998.
- MARTINEZ, L.; ANDRADE, R.; BIRGIN, E. G.; MARTÍNEZ, J. M. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. **Journal of Computational Chemistry**, 2009.
- MILKOV, A. V.; FAIZ, M.; ETIOPE, G. Geochemistry of shale gases from around the world: Composition, origins, isotope reversals and rollovers, and implications for the exploration of shale plays. **Organic Geochemistry**, v. 143, p. 103997, 2020.
- MOHAMMED, S.; GADIKOTA, G. The Effect of Hydration on the Structure and Transport Properties of Confined Carbon Dioxide and Methane in Calcite Nanopores. **Frontiers in Energy Research**, v. 6, n. August, p. 1–13, 30 ago. 2018.

MOHAMMED, S.; GADIKOTA, G. CO₂-Induced displacement and diffusive transport of shale geofluids in silica nanopores of varying sizes. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 32, n. March, p. 37–45, 2019.

MOHAMMED, S.; GADIKOTA, G. Exploring the Role of Inorganic and Organic Interfaces on CO₂ and CH₄ Partitioning: Case Study of Silica, Illite, Calcite, and Kerogen Nanopores on Gas Adsorption and Nanoscale Transport Behaviors. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 3, p. 3578–3590, 2020.

MONTEIRO, J. V. DE F.; SILVA, J. R. N. M. DA. **Comércio, Gás Natural Aplicado à Indústria e ao Grande**. 1a edição ed. São Paulo: Blucher, 2010.

MONTICELLI, L. On Atomistic and Coarse-Grained Models for C₆₀ Fullerene. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 8, n. 4, p. 1370–1378, 10 abr. 2012.

MOULTOS, O. A.; TSIMPANOIANNIS, I. N.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; ECONOMOU, I. G. Atomistic molecular dynamics simulations of CO₂ diffusivity in H₂O for a wide range of temperatures and pressures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 20, p. 5532–5541, 2014.

MOULTOS, O. A.; ZHANG, Y.; TSIMPANOIANNIS, I. N.; ECONOMOU, I. G.; MAGINN, E. J. System-size corrections for self-diffusion coefficients calculated from molecular dynamics simulations: The case of CO₂, n -alkanes, and poly(ethylene glycol) dimethyl ethers. **Journal of Chemical Physics**, v. 145, n. 7, 2016.

MUTISYA, S. M.; KIRCH, A.; DE ALMEIDA, J. M.; SÁNCHEZ, V. M.; MIRANDA, C. R. Molecular Dynamics Simulations of Water Confined in Calcite Slit Pores: An NMR Spin Relaxation and Hydrogen Bond Analysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 12, p. 6674–6684, 2017.

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

NICHOLS, J. W.; WHEELER, D. R. Fourier Correlation Method for Simulating Mutual Diffusion Coefficients in Condensed Systems at Equilibrium. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 48, p. 12156–12164, 9 dez. 2015.

NIKPOOR, M. H. **Modeling of Compositional Grading in Nonisothermal Reservoirs**. [s.l.] University of Calgary, 2014.

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

PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. **Journal of Computational Physics**, 1995.

POKHAREL, S.; ARYAL, N.; NIRLAULA, B. R.; SUBEDI, A.; ADHIKARI, N. P. Transport properties of methane, ethane, propane, and n-butane in water. **Journal of Physics Communications**, v. 2, n. 6, p. 065003, 1 jun. 2018.

ROSSI, G.; MONTICELLI, L.; PUISTO, S. R.; VATTULAINEN, I.; ALA-NISSILA, T. Coarse-graining polymers with the MARTINI force-field: Polystyrene as a benchmark case. **Soft Matter**, 2011.

RYCKAERT, J. P.; CICCOTTI, G.; BERENDSEN, H. J. C. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. **Journal of Computational Physics**, 1977.

SANTOS, M. S.; FRANCO, L. F. M.; CASTIER, M.; ECONOMOU, I. G. Molecular Dynamics Simulation of n-Alkanes and CO₂ Confined by Calcite Nanopores. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 2, p. 1934–1941, 2018.

SCHNELL, S. K.; LIU, X.; SIMON, J.-M.; BARDOW, A.; BEDEAUX, D.; VLUGT, T. J. H.; KJELSTRUP, S. Calculating Thermodynamic Properties from Fluctuations at Small Scales. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 37, p. 10911–10918, 22 set. 2011.

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**, 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**, v. 69, n. 13, p. 134103, 7 abr. 2004.

SIMONNIN, P.; NOETINGER, B.; NIETO-DRAGHI, C.; MARRY, V.; ROTENBERG, B. Diffusion under Confinement: Hydrodynamic Finite-Size Effects in Simulation. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 13, n. 6, p. 2881–2889, 2017.

SINGH, S. K.; SINHA, A.; DEO, G.; SINGH, J. K. Vapor–Liquid Phase Coexistence, Critical Properties, and Surface Tension of Confined Alkanes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 17, p. 7170–7180, 30 abr. 2009.

SIRK, T. W.; MOORE, S.; BROWN, E. F. Characteristics of thermal conductivity in classical water models. **The Journal of Chemical Physics**, v. 138, n. 6, p. 064505, 14 fev. 2013.

SOFOS, F.; KARAKASIDIS, T.; LIAKOPOULOS, A. Transport properties of liquid argon in krypton nanochannels: Anisotropy and non-homogeneity introduced by the solid walls. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 2009.

SPAN, R.; WAGNER, W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 1996.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 1a edição ed. [s.l.] CRC Press, 1999.

- SPEIGHT, J. G. **Deep Shale Oil and Gas**. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 2017.
- SPERA, M. B. M.; FRANCO, L. F. M. Surface and confinement effects on the self-diffusion coefficients for methane-ethane mixtures within calcite nanopores. **Fluid Phase Equilibria**, v. 522, n. 19, p. 112740, nov. 2020.
- STÖCKELMANN, E.; HENTSCHKE, R. Adsorption isotherms of water vapor on calcite: A molecular dynamics-Monte Carlo hybrid simulation using a polarizable water model. **Langmuir**, v. 15, n. 15, p. 5141–5149, 1999.
- SUÁREZ, A. A. The Expansion of Unconventional Production of Natural Gas (Tight Gas, Gas Shale and Coal Bed Methane). In: AL-MEGREN, H. A. (Ed.). **Advances in Natural Gas Technology**. Rijeka: IntechOpen, 2012.
- SUI, H.; ZHANG, F.; WANG, Z.; WANG, D.; WANG, Y. Molecular simulations of oil adsorption and transport behavior in inorganic shale. **Journal of Molecular Liquids**, v. 305, p. 15–19, 2020.
- SWOPE, W. C.; ANDERSEN, H. C.; BERENS, P. H.; WILSON, K. R. 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**, v. 76, n. 1, p. 637–649, jan. 1982.
- TAYLOR, R.; KRISHNA, R. **Multicomponent Mass Transfer**. 1a Edição ed. New York, USA.: Wiley, 1993.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência LTDA, 2004.
- TIAN, M.; LI, Z.; SONG, R.; LI, Y.; GUO, C.; SHA, Y.; CUI, W.; XU, S.; HU, G.; WANG, J. Graphene biosensor as affinity biosensors for biorecognition between Guanine riboswitch and ligand. **Applied Surface Science**, 2020.
- TRAVALLONI, L.; CASTIER, M.; TAVARES, F. W.; SANDLER, S. I. Critical behavior of pure confined fluids from an extension of the van der Waals equation of state. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, n. 2, p. 455–461, dez. 2010.
- VEGA, C.; SANZ, E.; ABASCAL, J. L. F. The melting temperature of the most common models of water. **Journal of Chemical Physics**, 2005.
- VERLET, L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. **Physical Review**, v. 159, n. 1, p. 98–103, 5 jul. 1967.
- WAGNER, W.; PRUSS, A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 2002.
- WANG, S.; FENG, Q.; ZHA, M.; JAVADPOUR, F.; HU, Q. Supercritical Methane Diffusion in Shale Nanopores: Effects of Pressure, Mineral Types, and Moisture Content. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 1, p. 169–180, 2018.

WANG, S.; ZHOU, G.; MA, Y.; GAO, L.; SONG, R.; JIANG, G.; LU, G. Molecular dynamics investigation on the adsorption behaviors of H₂O, CO₂, CH₄ and N₂ gases on calcite (110) surface. **Applied Surface Science**, v. 385, p. 616–621, 2016.

WEINER, S. J.; KOLLMAN, P. A.; CASE, D. A.; SINGH, U. C.; GHIO, C.; ALAGONA, G.; PROFETA, S.; WEINER, P. A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 3, p. 765–784, fev. 1984.

WEINER, S. J.; KOLLMAN, P. A.; NGUYEN, D. T.; CASE, D. A. An all atom force field for simulations of proteins and nucleic acids. **Journal of Computational Chemistry**, 1986.

WU, Y.; TEPPER, H. L.; VOTH, G. A. Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 2, p. 024503, 14 jan. 2006.

XIAO, S.; EDWARDS, S. A.; GRÄTER, F. A new transferable forcefield for simulating the mechanics of CaCO₃ crystals. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 41, p. 20067–20075, 2011.

YEH, I.; HUMMER, G. System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 40, p. 15873–15879, out. 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**, v. 16, n. 4, p. 577–798, out. 1987.

ZARAGOZA, A.; GONZALEZ, M. A.; JOLY, L.; LÓPEZ-MONTERO, I.; CANALES, M. A.; BENAVIDES, A. L.; VALERIANI, C. Molecular dynamics study of nanoconfined TIP4P/2005 water: How confinement and temperature affect diffusion and viscosity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 25, p. 13653–13667, 2019.

ZHANG, L.; LIU, C.; LIU, Y.; LI, Q.; CHENG, Q.; CAI, S. Transport Property of Methane and Ethane in K-Illite Nanopores of Shale: Insights from Molecular Dynamic Simulations. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 2, p. 1710–1719, 20 fev. 2020.

ZHENG, L.; BRESME, F.; TRUSLER, J. P. M.; MÜLLER, E. A. Employing SAFT Coarse-Grained Force Fields for the Molecular Simulation of Thermodynamic and Transport Properties of CO₂-n-Alkane Mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 65, n. 3, p. 1159–1171, 2020.

ZOBACK, M. D.; KOHLI, A. H. **Unconventional Reservoir Geomechanics**. 1a. ed. Cambridge, UK; New York, USA: Cambridge University Press, 2019.

APÊNCICES

APÊNDICE A – RESUMO DOS SISTEMAS ESTUDADOS

- Sistemas Binários

Tabela A-1: Dimensões dos sistemas binários (CH₄-CO₂) confinados em poro de Calcita (1014) do tipo fenda submetidos a uma temperatura de 300 K. Composições expressas em fração molar de metano (x_1) e densidade do sistema (ρ) em kg/m³

Sistema Binário: Metano + Dióxido de Carbono					
x_1	Número de moléculas				ρ (kg/m ³)
	20 Å		50 Å		
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	
0,0	0	2774	0	2732	
0,2	498	1993	491	1963	751,71
0,4	897	1345	883	1325	577,91
0,6	1210	807	1191	794	431,24
0,8	1480	370	1458	364	314,38
1,0	1673	0	1647	0	210,76

- Sistemas Ternários

Tabela A-2: Dimensões dos sistemas ternários (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,1 de água confinados em poro de Calcita (1014) do tipo fenda submetidos a uma temperatura de 300 K. Composições expressas em fração molar de metano (x_1) e densidade do sistema (ρ) em kg/m³

Sistema Ternário: Metano + Dióxido de Carbono + Água							
x_1^*	Número de moléculas						ρ (kg/m ³)
	20 Å			50 Å			
	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	
0,2	306	1225	170	298	1191	165	648,09
0,4	663	994	184	644	966	179	
0,6	901	600	167	876	584	162	
0,8	1105	276	153	1074	269	149	

* Frações Molares em Base livre de Água

Tabela A-3: Dimensões dos sistemas ternários (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,3 de água confinados em poro de Calcita (1014) do tipo fenda submetidos a uma temperatura de 300 K. Composições expressas em fração molar de metano (x_1) e densidade do sistema (ρ) em kg/m³

Sistema Ternário: Metano + Dióxido de Carbono + Água							
x_1^*	Número de moléculas						ρ (kg/m ³)
	20 Å			50 Å			
	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	
0,2	271	1084	581	254	1016	544	809,93
0,4	502	752	537	470	705	504	658,89
0,6	685	457	489	642	428	459	516,98
0,8	841	210	451	789	197	423	400,13

* Frações Molares em Base livre de Água

Tabela A-4: Dimensões dos sistemas ternários (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,7 de água confinados em poro de Calcita (1014) do tipo fenda submetidos a uma temperatura de 300 K. Composições expressas em fração molar de metano (x_1) e densidade do sistema (ρ) em kg/m³

Sistema Ternário: Metano + Dióxido de Carbono + Água							
x_1^*	Número de moléculas						ρ (kg/m ³)
	20 Å			50 Å			
	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	
0,2	112	450	1312	117	469	1367	977,43
0,4	215	322	1252	224	335	1304	867,77
0,6	310	207	1202	323	215	1257	773,47
0,8	399	100	1165	416	104	1213	686,62

* Frações Molares em Base livre de Água

Tabela A-5: Dimensões dos sistemas ternários (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,9 de água confinados em poro de Calcita (1014) do tipo fenda submetidos a uma temperatura de 300 K. Composições expressas em fração molar de metano (x_1) e densidade do sistema (ρ) em kg/m³

Sistema Ternário: Metano + Dióxido de Carbono + Água							
x_1^*	Número de moléculas						ρ (kg/m ³)
	20 Å			50 Å			
	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	
0,2	35	141	1581	44	176	1976	1043,65
0,4	70	104	1567	87	131	1958	1005,32
0,6	103	68	1540	128	86	1925	960,08
0,8	153	38	1725	192	48	2157	921,09

* Frações Molares em Base livre de Água

APÊNDICE B – PERFIS DE DENSIDADE E FRAÇÕES MOLARES DOS SISTEMAS CONFINADOS

Nesta seção serão mostrados todos os perfis de densidade e de fração molar que compõem este trabalho.

- Sistemas Binários

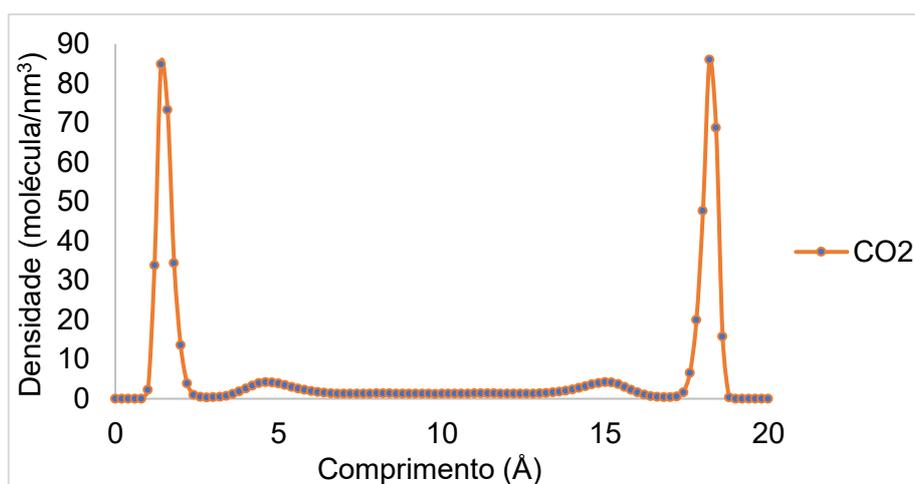


Figura B-1: Perfil de densidade de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) contendo 0,0 em fração molar de metano confinado em um poro do tipo fenda de calcita (1014) com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

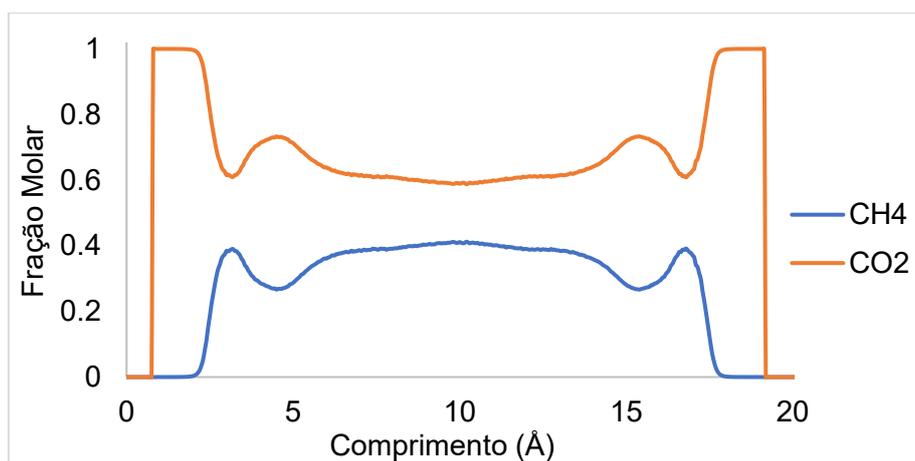


Figura B-2: Perfil de fração molar de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) contendo 0,2 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

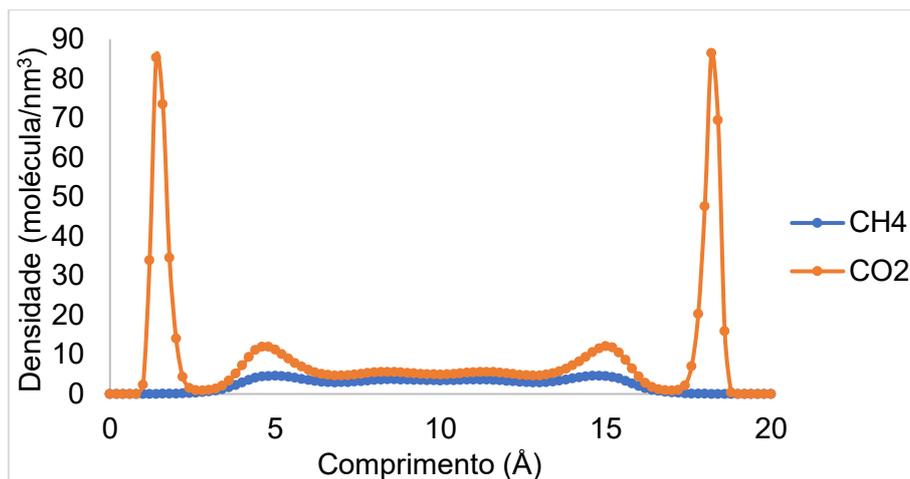


Figura B-3: Perfil de densidade de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 0,2 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

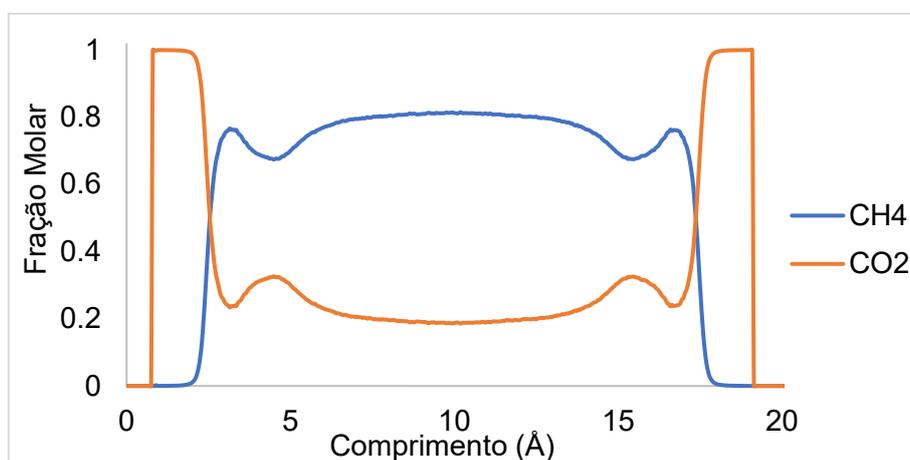


Figura B-4: Perfil de fração molar de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 0,4 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

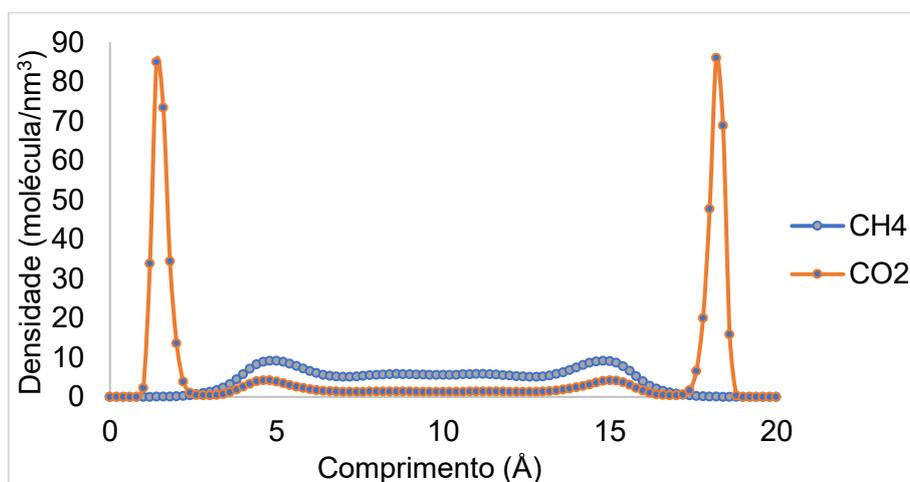


Figura B-5: Perfil de densidade de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 0,4 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

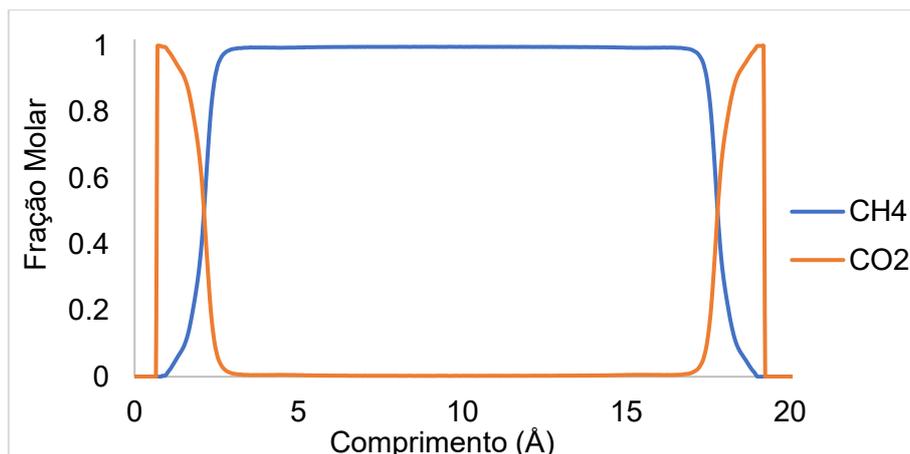


Figura B-6: Perfil de fração molar de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 0,6 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

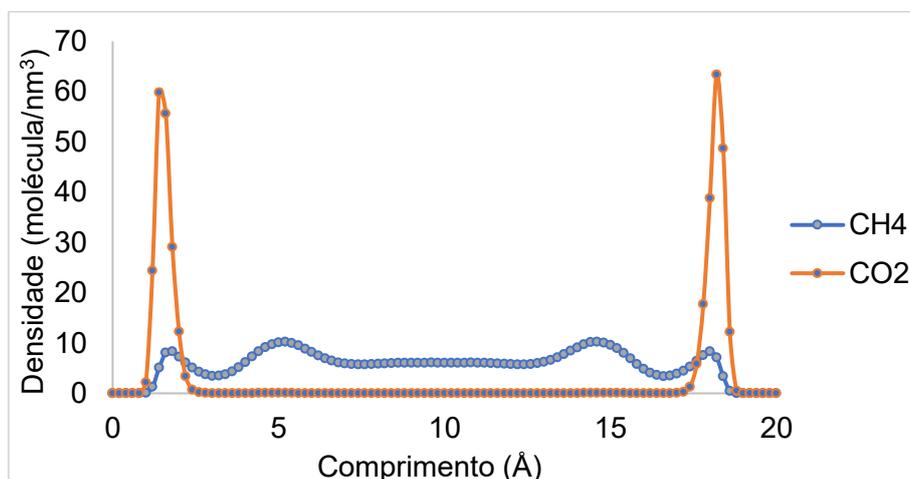


Figura B-7: Perfil de densidade de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 0,6 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

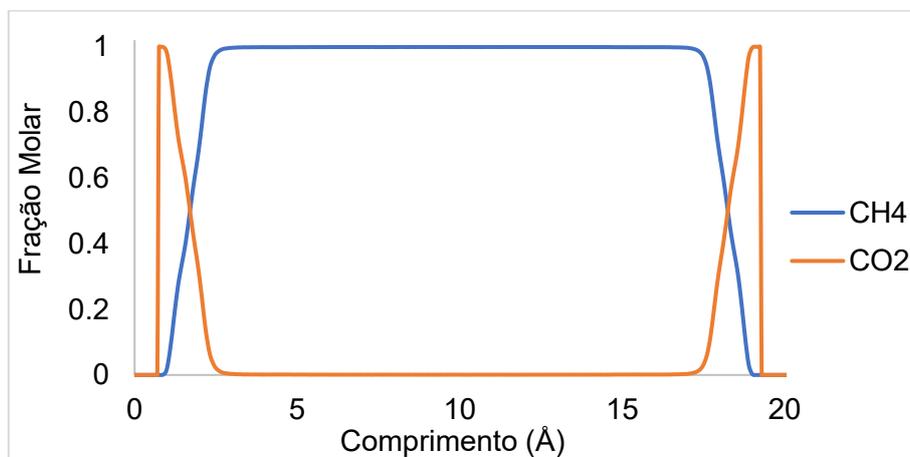


Figura B-8: Perfil de fração molar de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 0,8 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

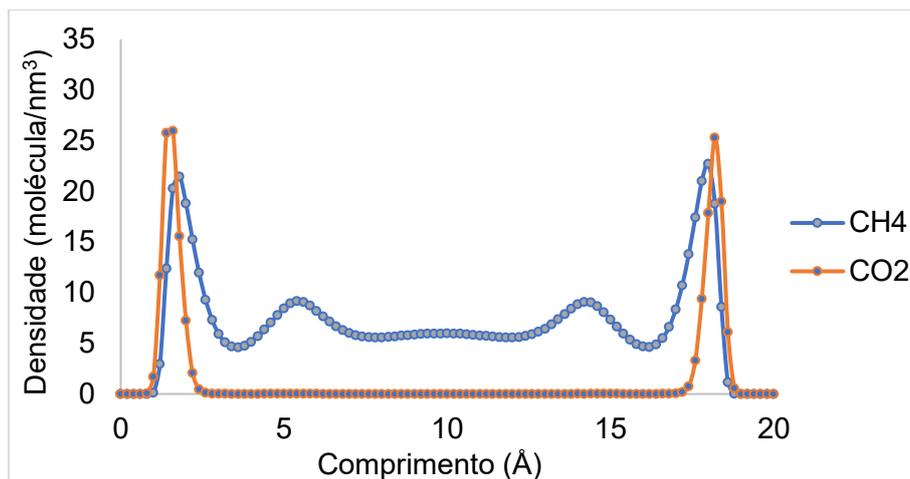


Figura B-9: Perfil de densidade de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 0,8 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

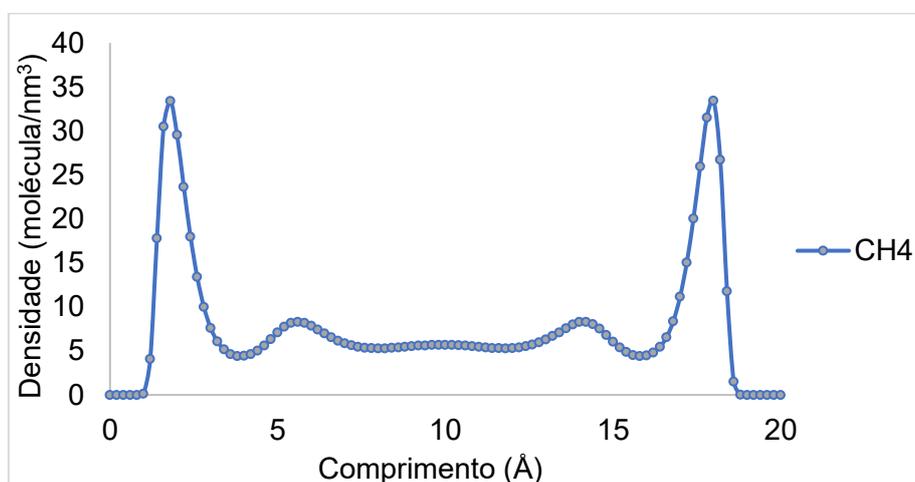


Figura B-10: Perfil de densidade de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 1,0 em fração molar de metano confinado em um poro do tipo fenda de calcita (1014) com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

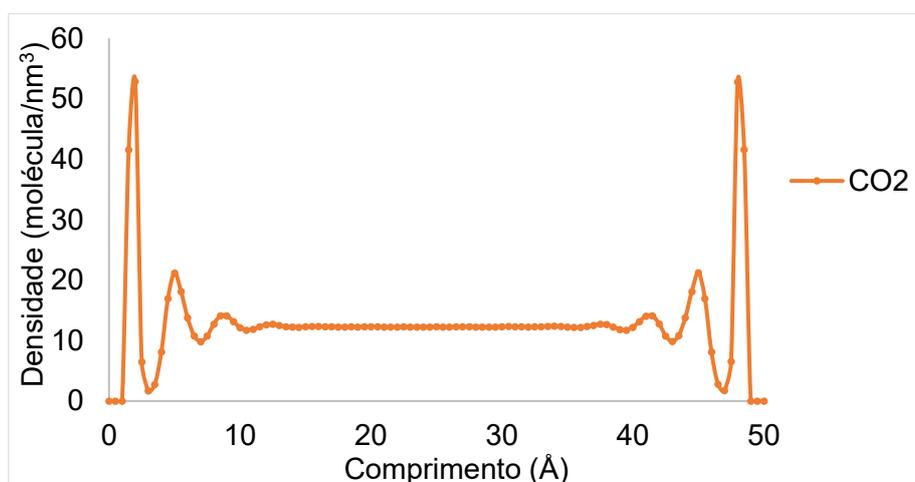


Figura B-11: Perfil de densidade de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 0,0 em fração molar de metano confinado em um poro do tipo fenda de calcita (1014) com 50 Å a uma temperatura de 300 K.

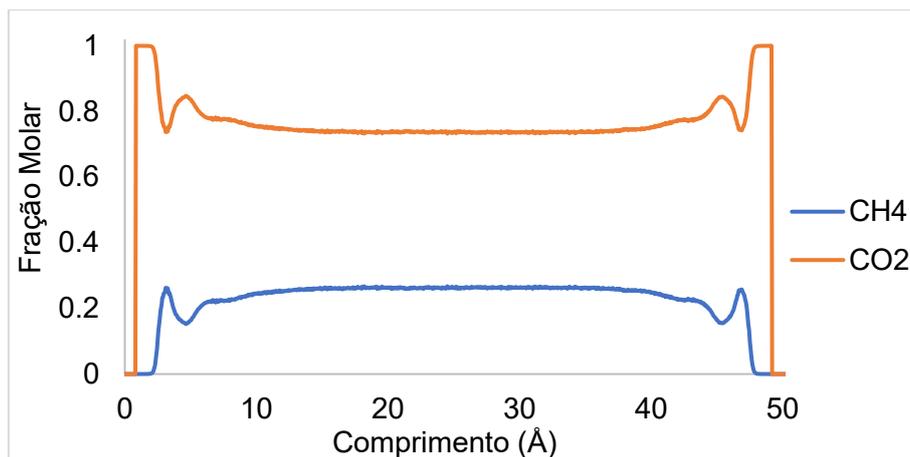


Figura B-12: Perfil de fração molar de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 0,2 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K.

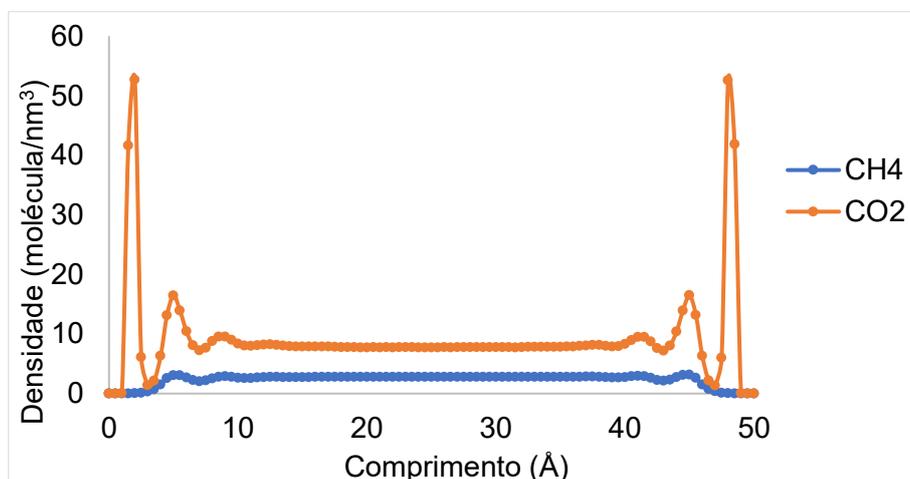


Figura B-13: Perfil de densidade de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 0,2 em fração molar de metano confinado em um poro do tipo fenda de calcita (1014) com 50 Å a uma temperatura de 300 K.

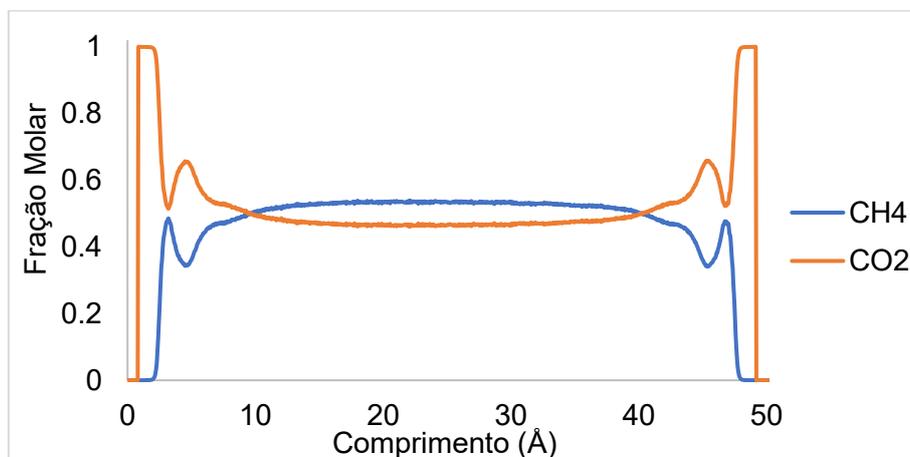


Figura B-14: Perfil de fração molar de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 0,4 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

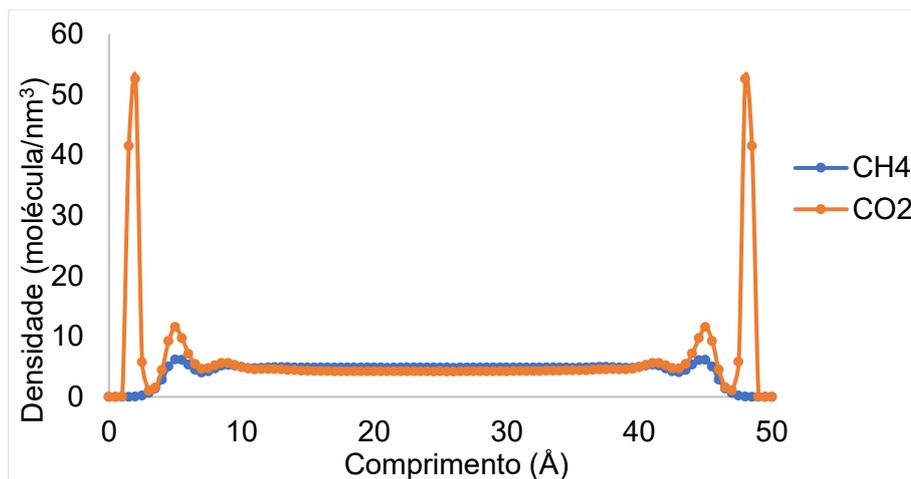


Figura B-15: Perfil de densidade de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 0,4 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

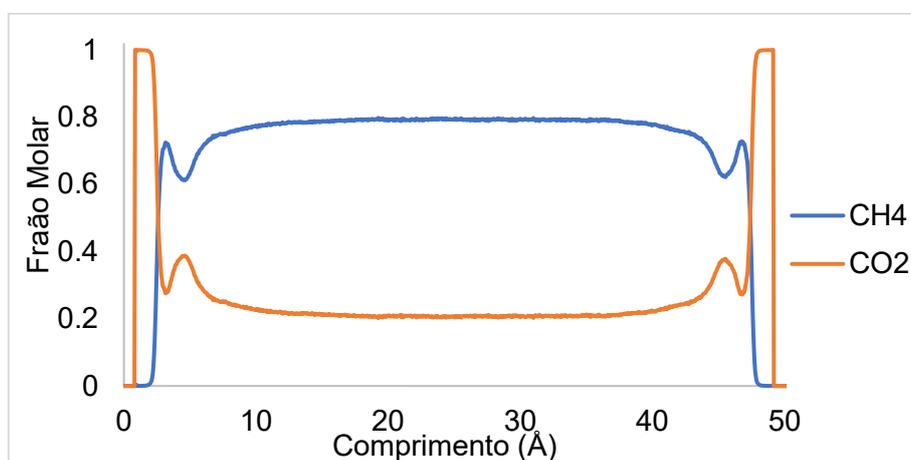


Figura B-16: Perfil de fração molar de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 0,6 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K.

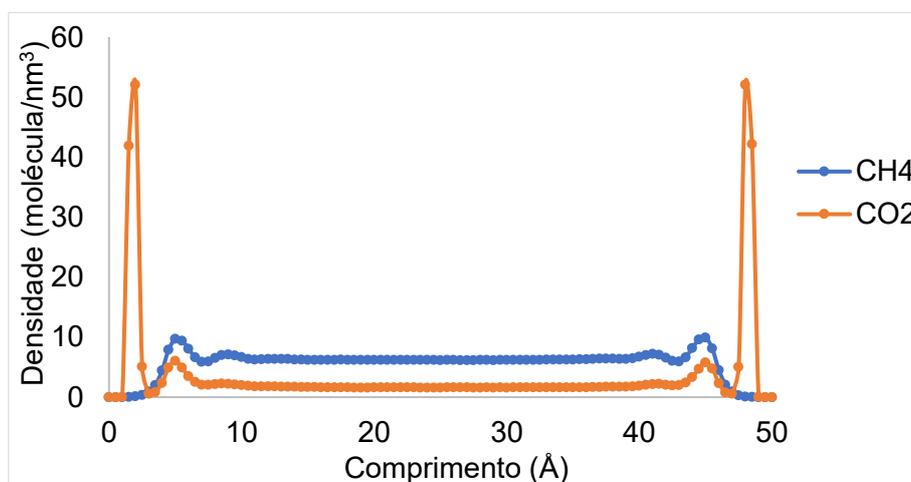


Figura B-17: Perfil de densidade de um sistema binário (CH₄-CO₂) contendo 0,6 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

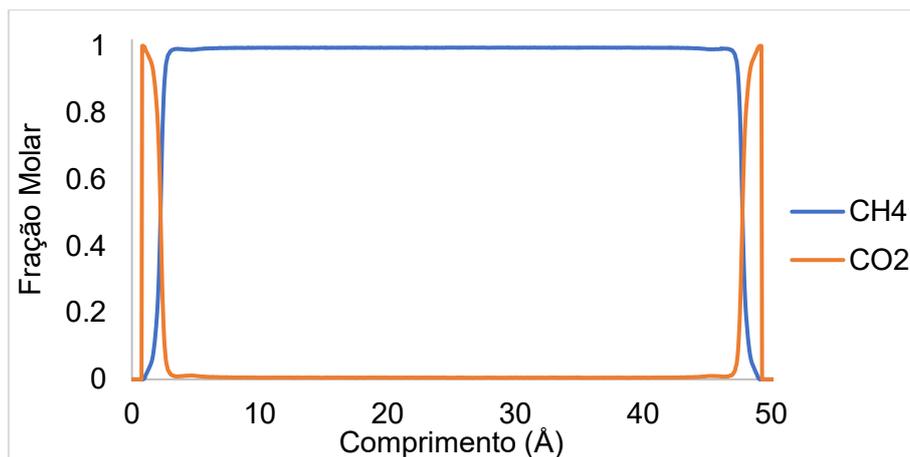


Figura B-18: Perfil de fração molar de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) contendo 0,8 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K.

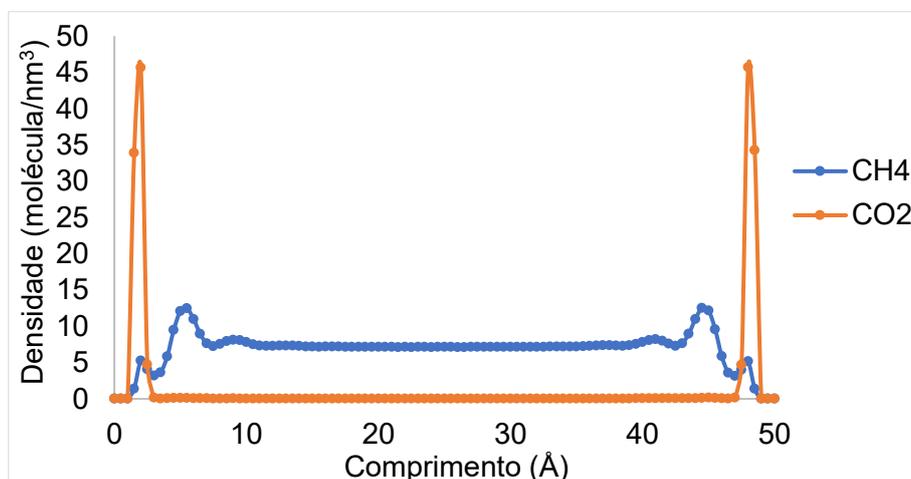


Figura B-19: Perfil de densidade de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) contendo 0,8 em fração molar de metano confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

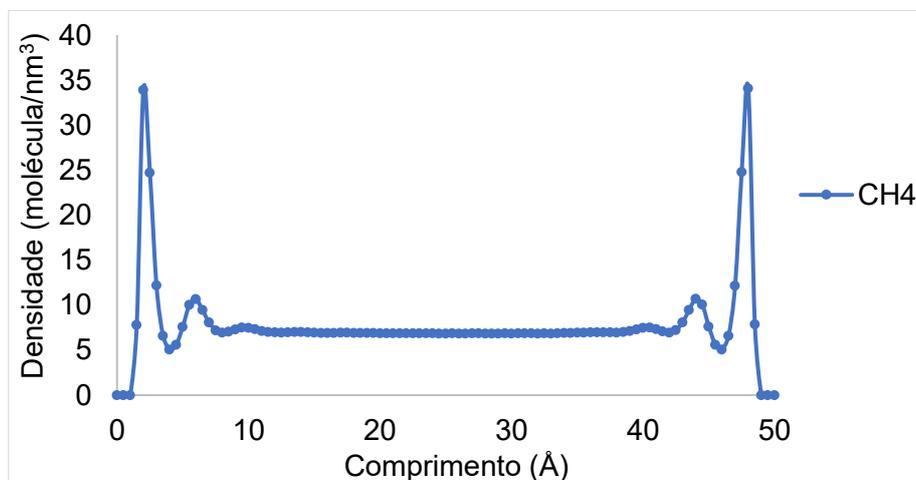


Figura B-20: Perfil de densidade de um sistema binário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$) contendo 1,0 em fração molar de metano confinado em um poro do tipo fenda de calcita (1014) com 20 Å a uma temperatura de 300 K.

- Sistemas Ternários

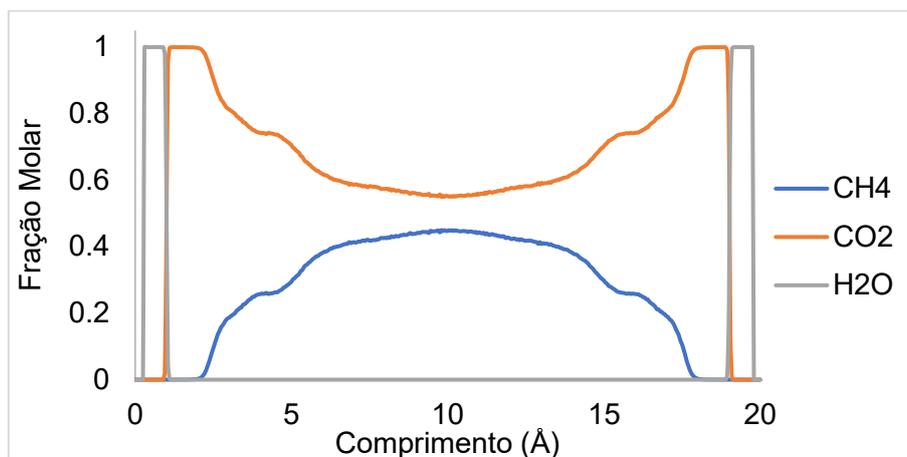


Figura B-21: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

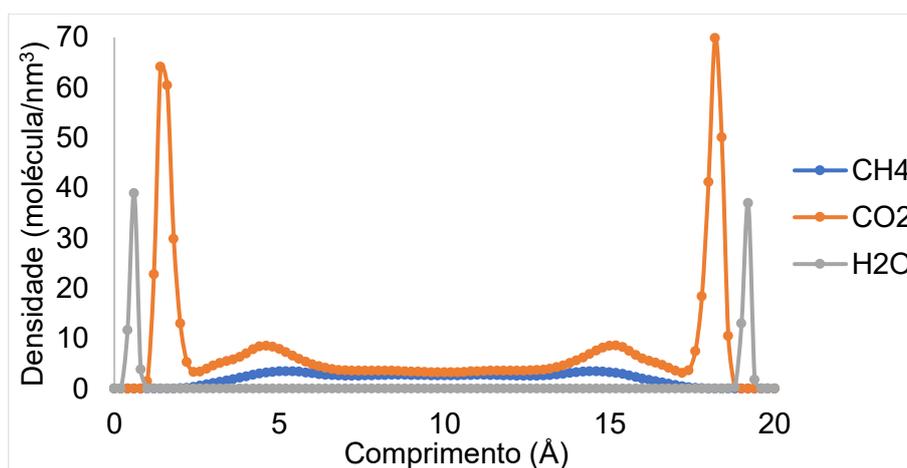


Figura B-22: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

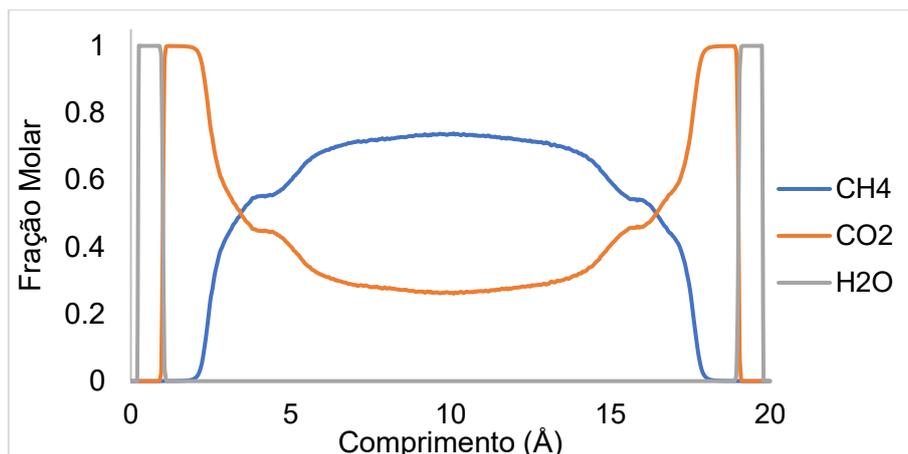


Figura B-23: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

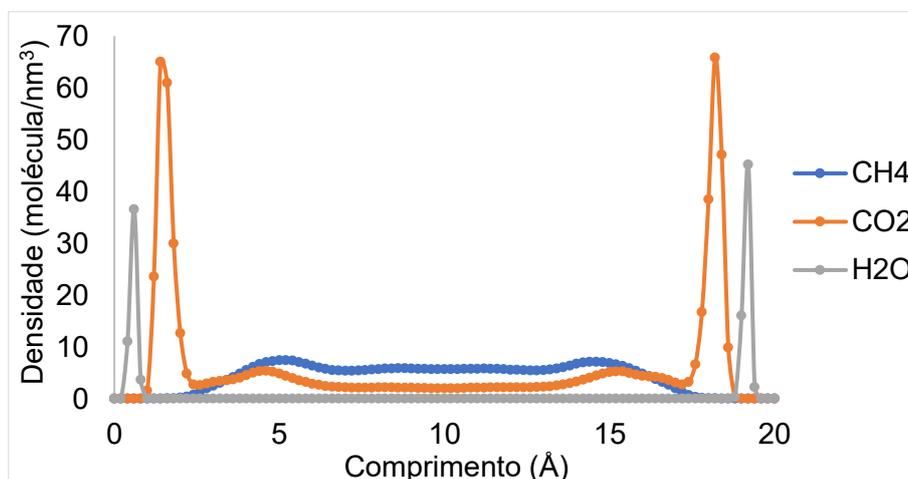


Figura B-24: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

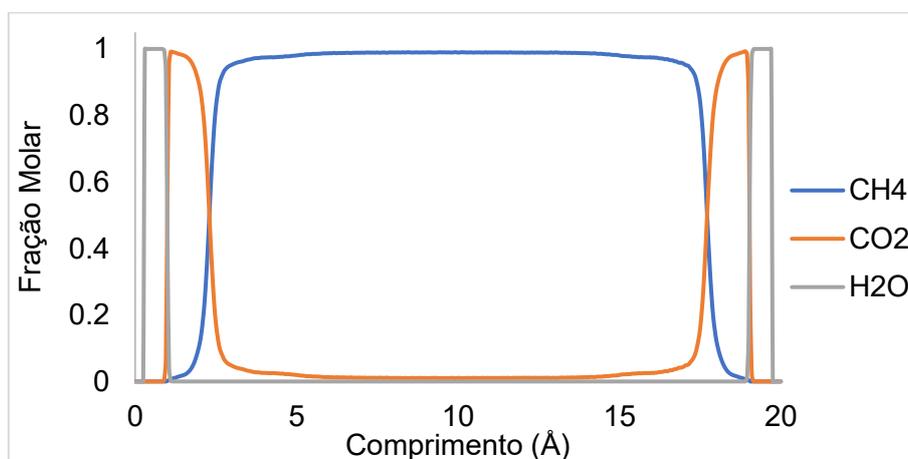


Figura B-25: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

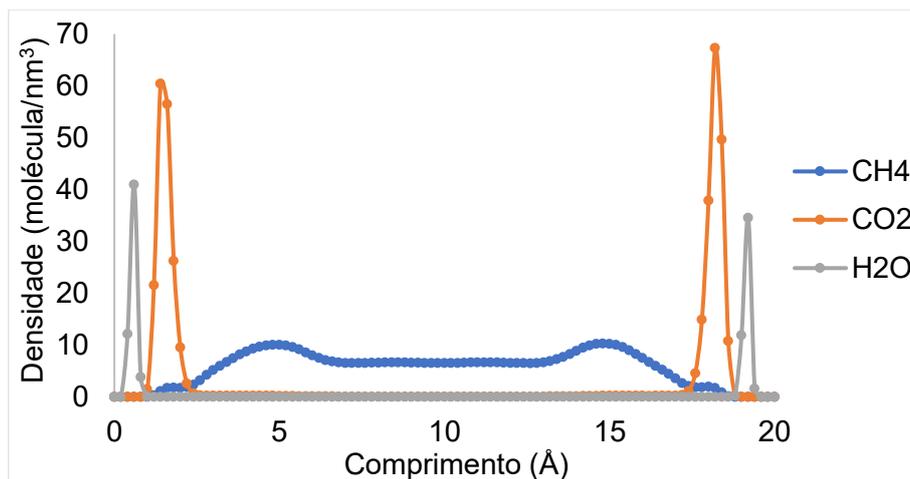


Figura B-26: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

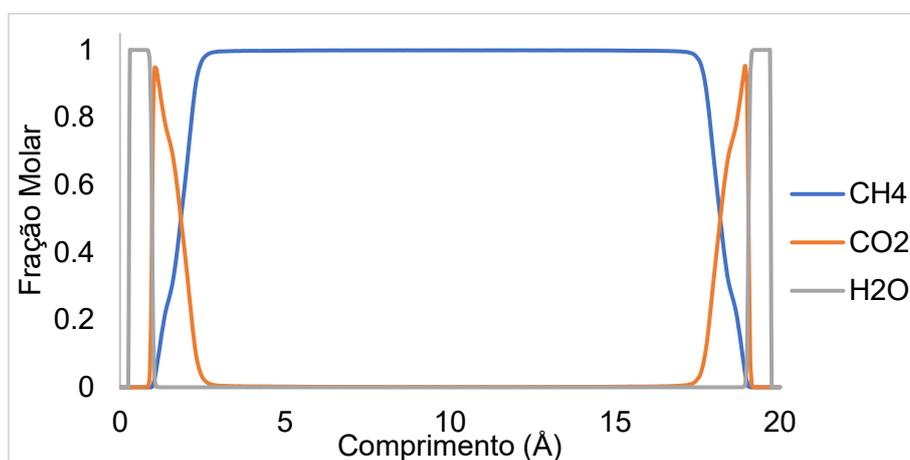


Figura B-27: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

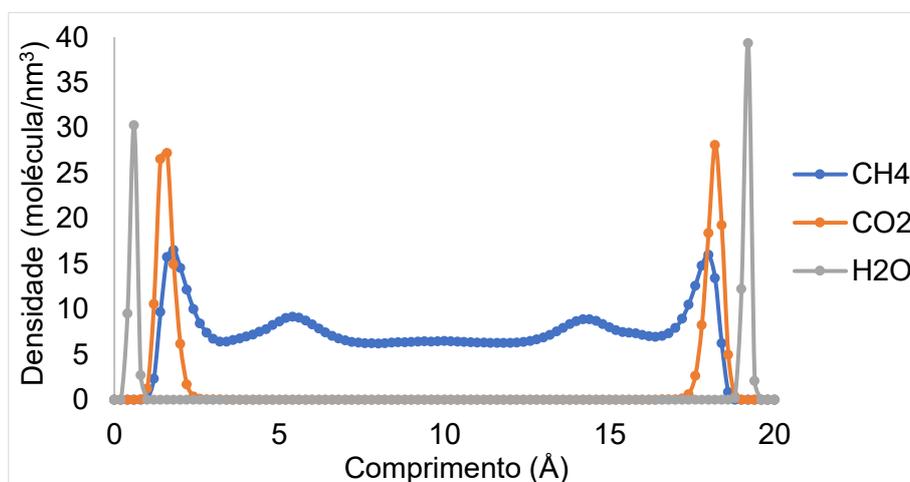


Figura B-28: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

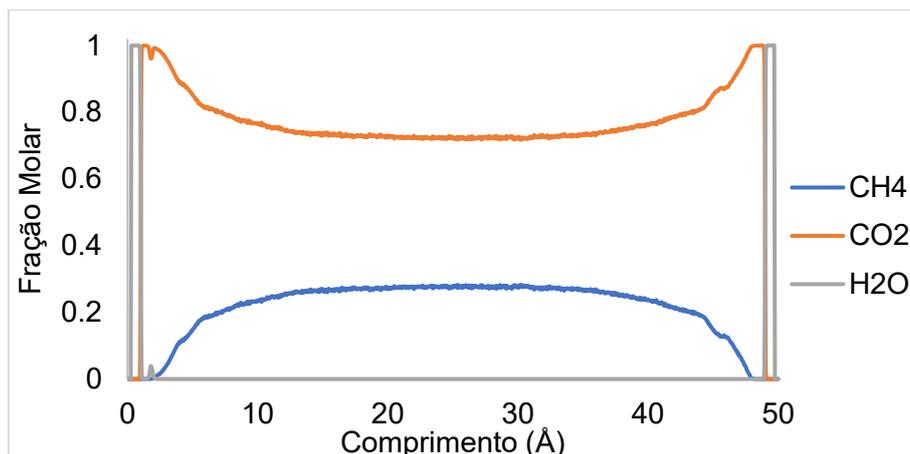


Figura B-29: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

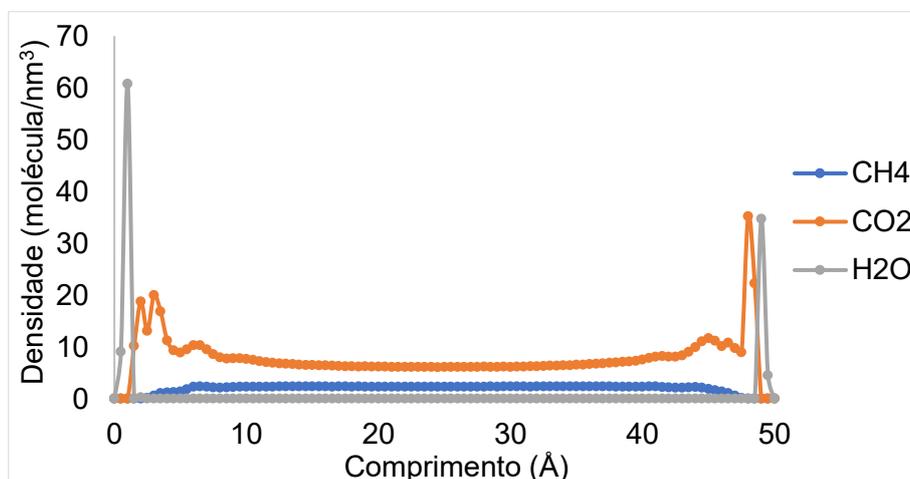


Figura B-30: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

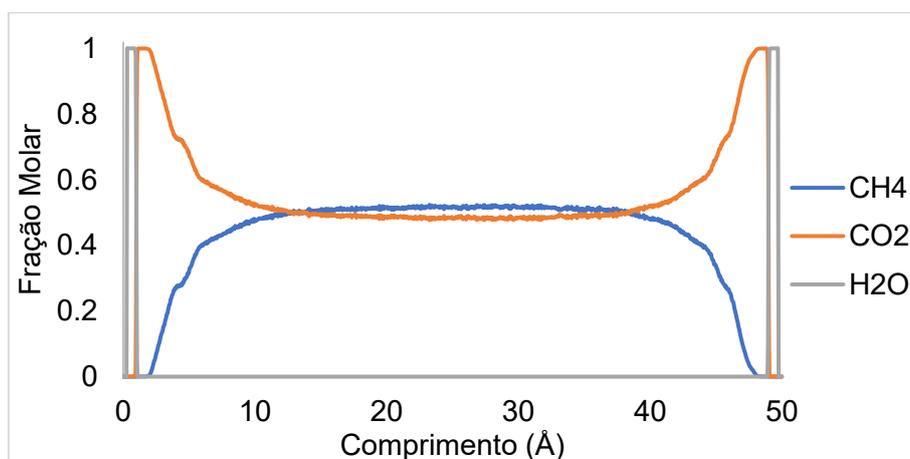


Figura B-31: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

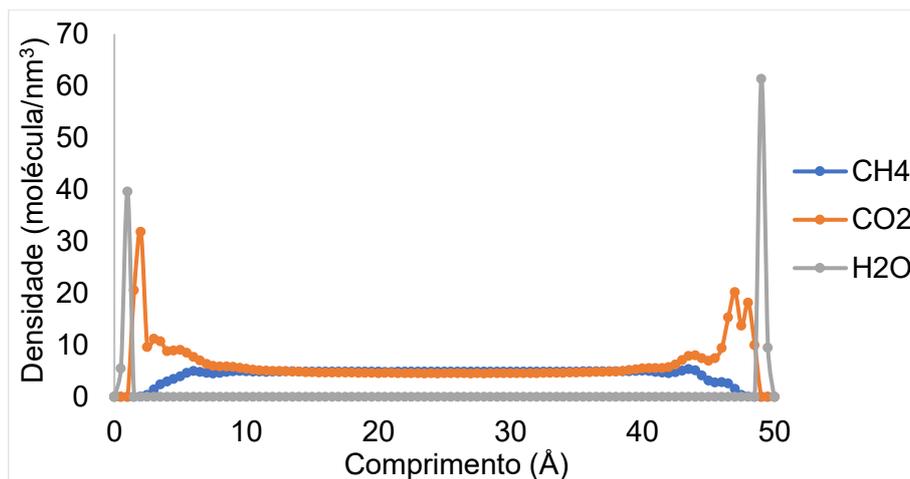


Figura B-32: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

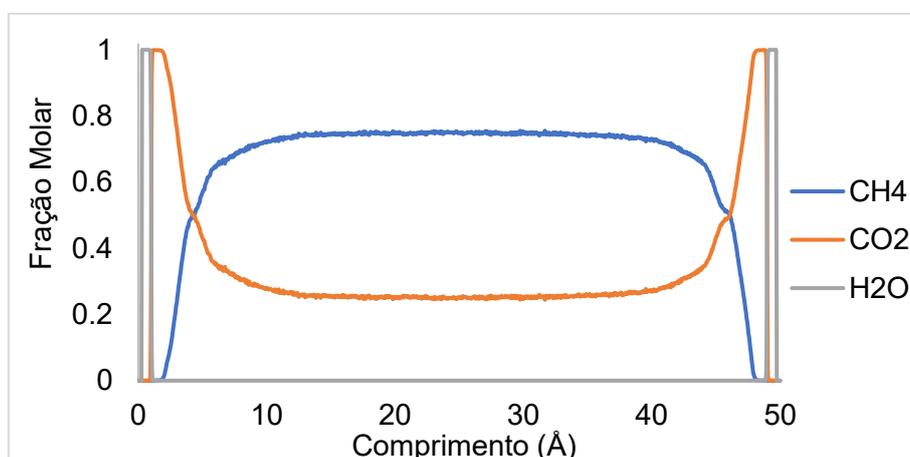


Figura B-33: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

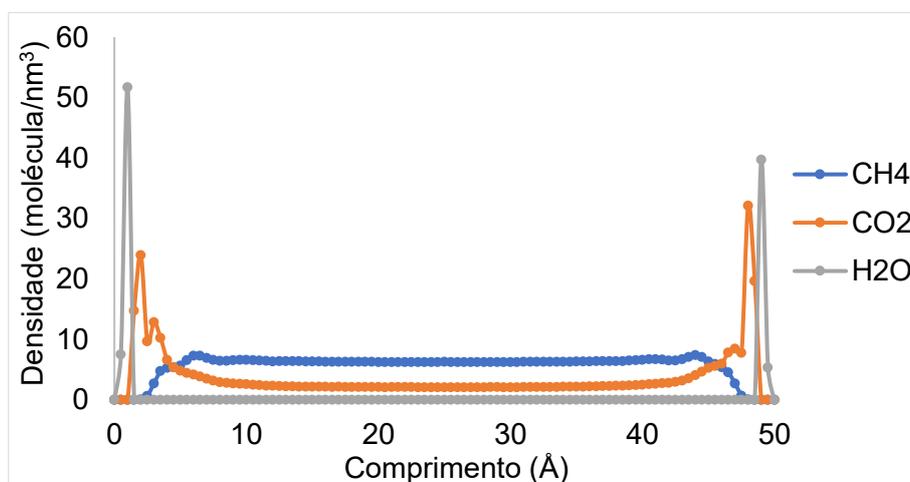


Figura B-34: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

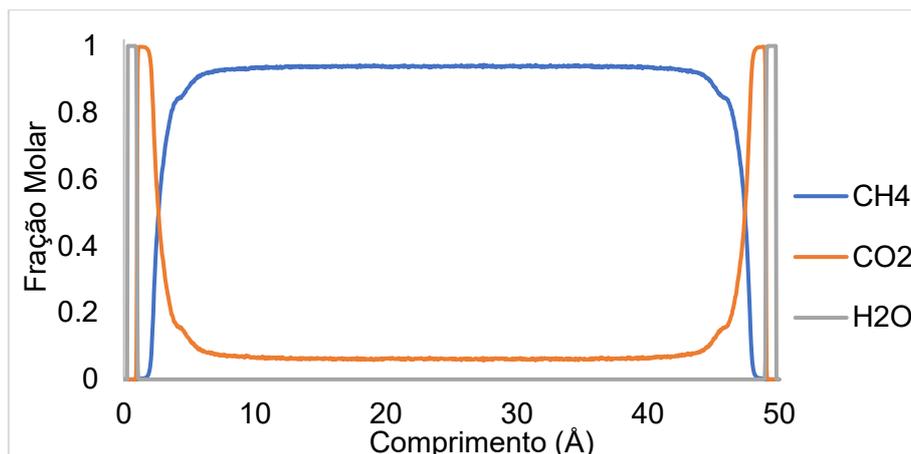


Figura B-35: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

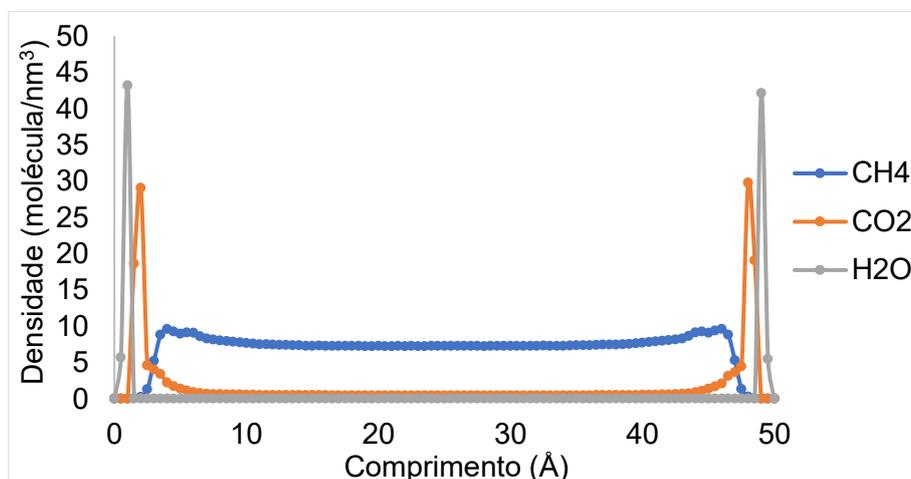


Figura B-36: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,1.

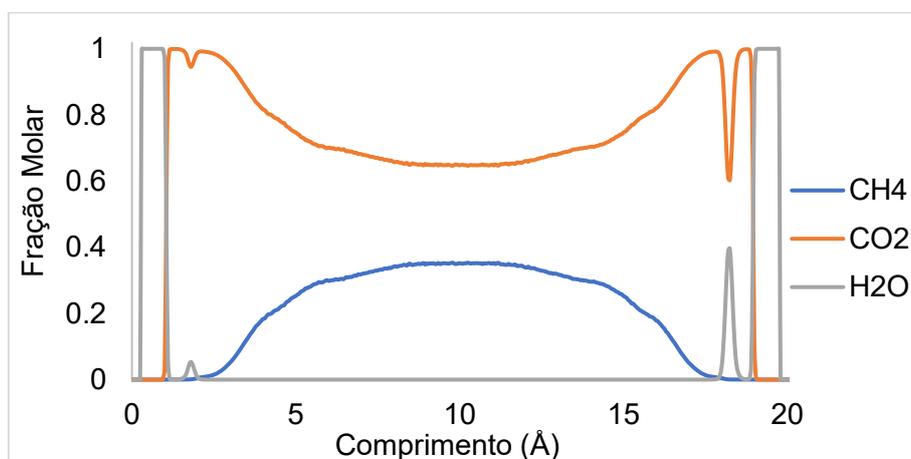


Figura B-37: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

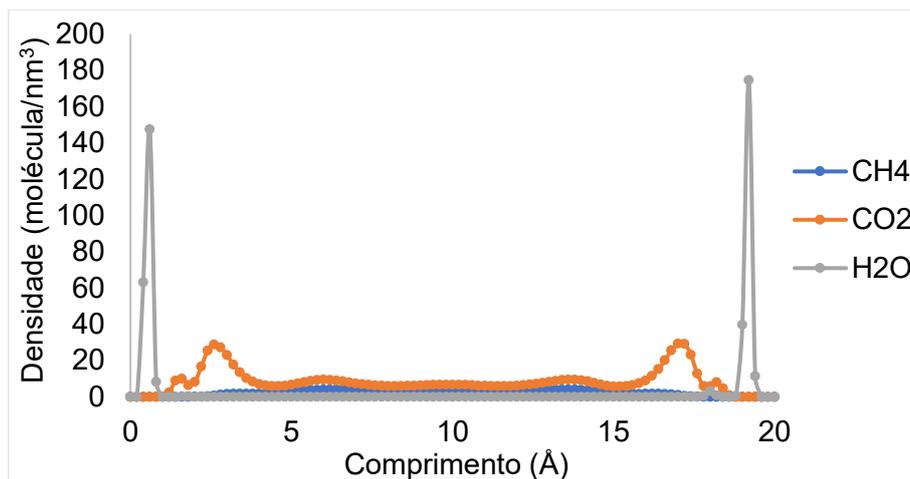


Figura B-38: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

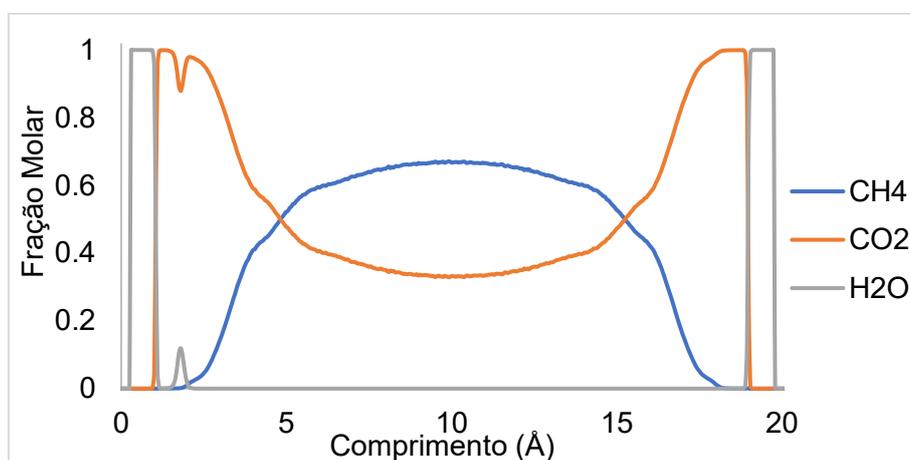


Figura B-39: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

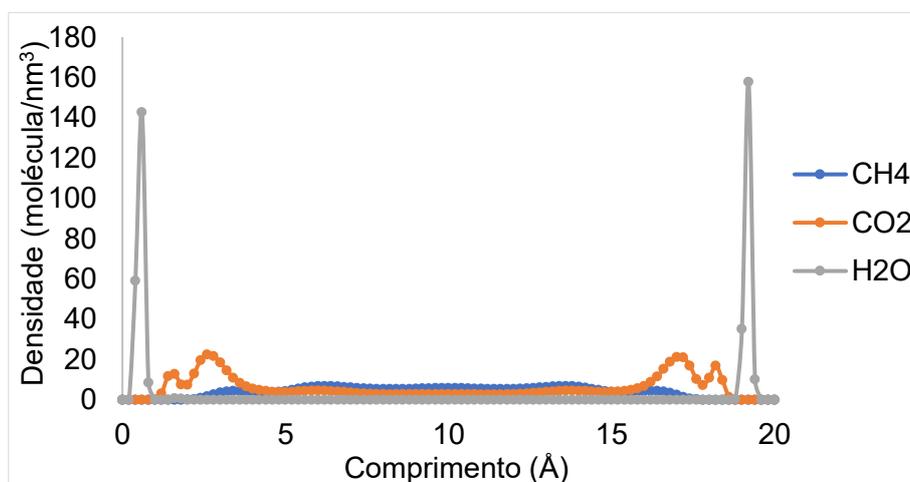


Figura B-40: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

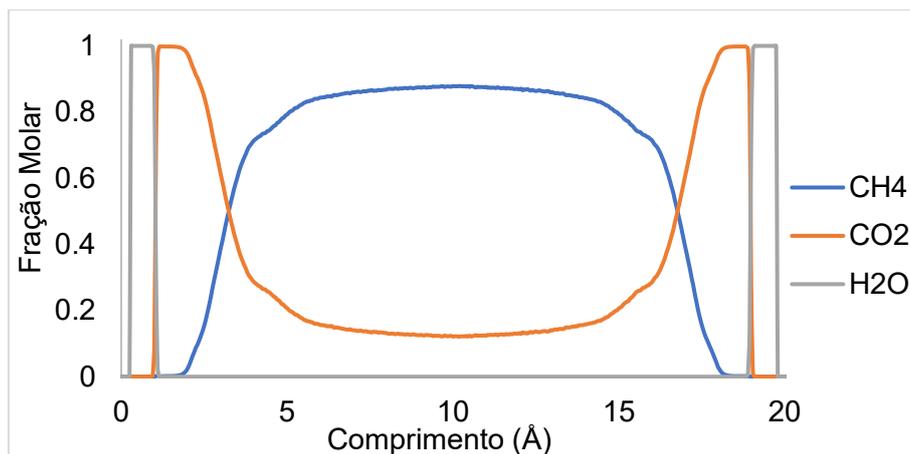


Figura B-41: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

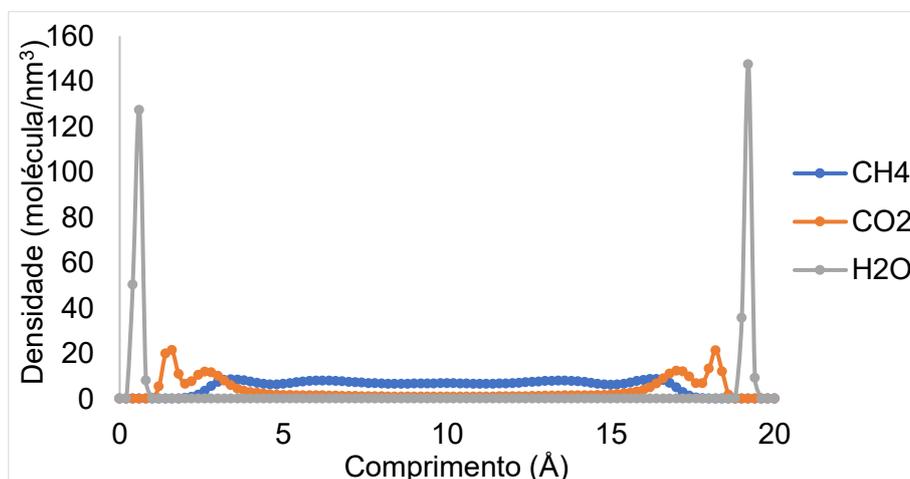


Figura B-42: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

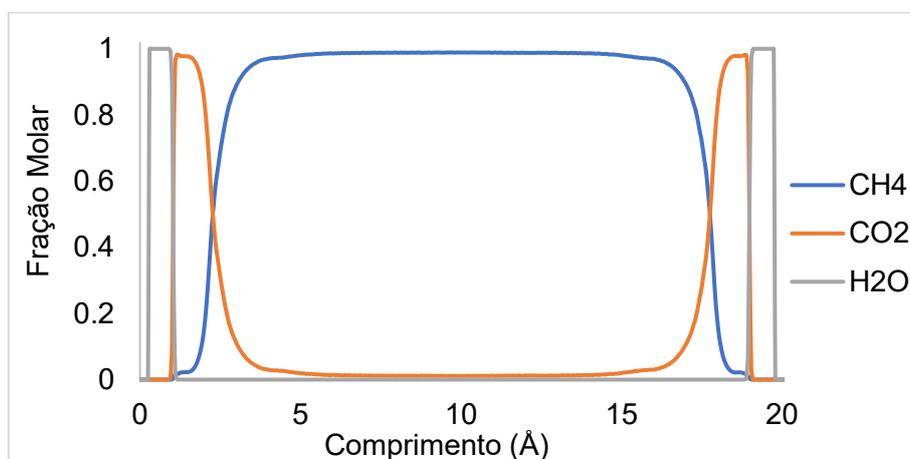


Figura B-43: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

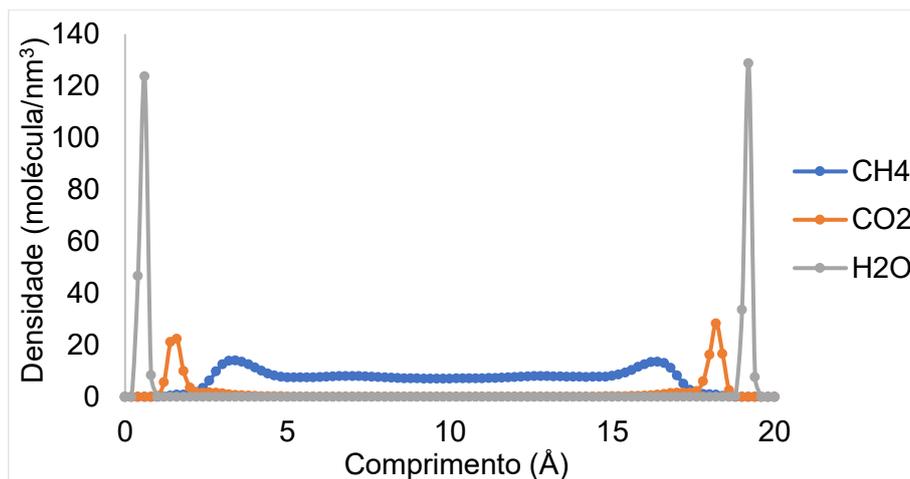


Figura B-44: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

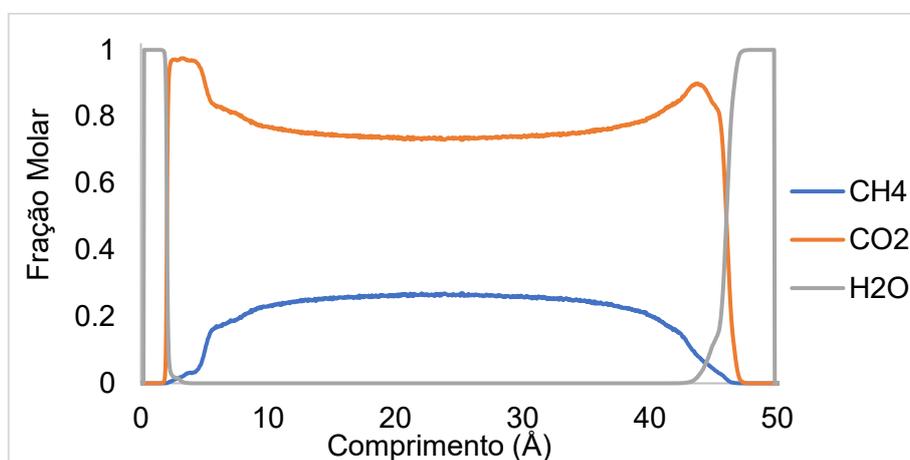


Figura B-45: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

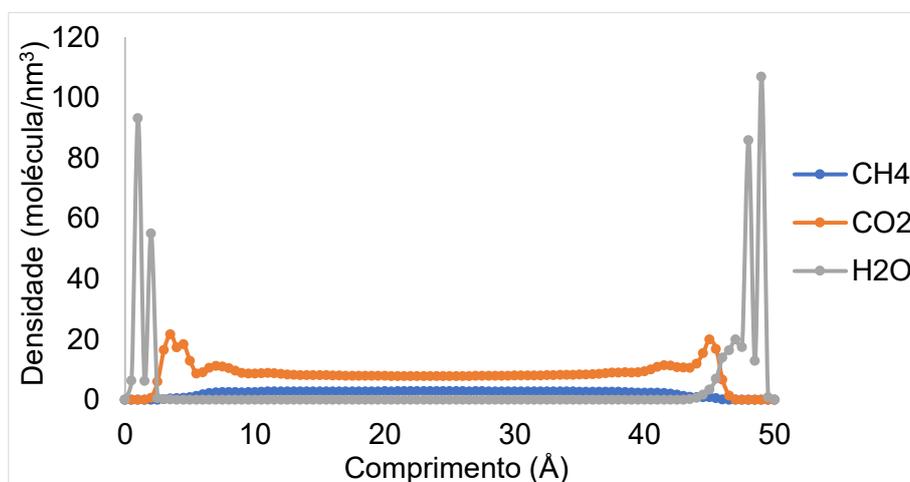


Figura B-46: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

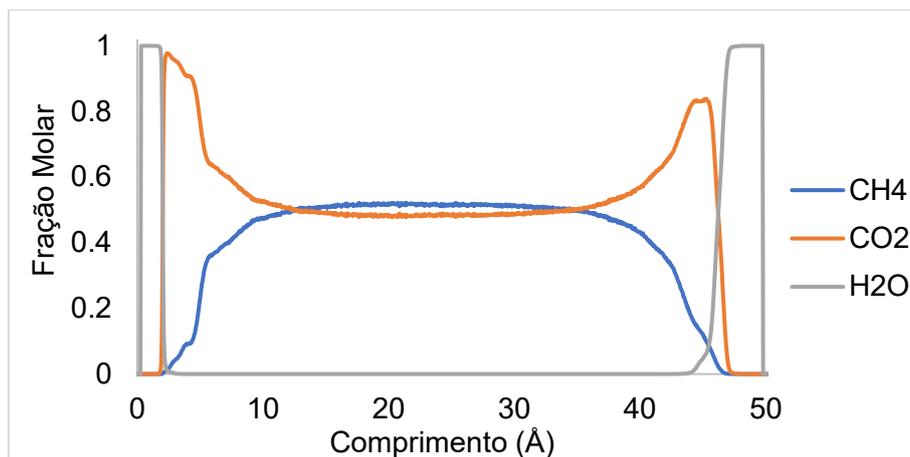


Figura B-47: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

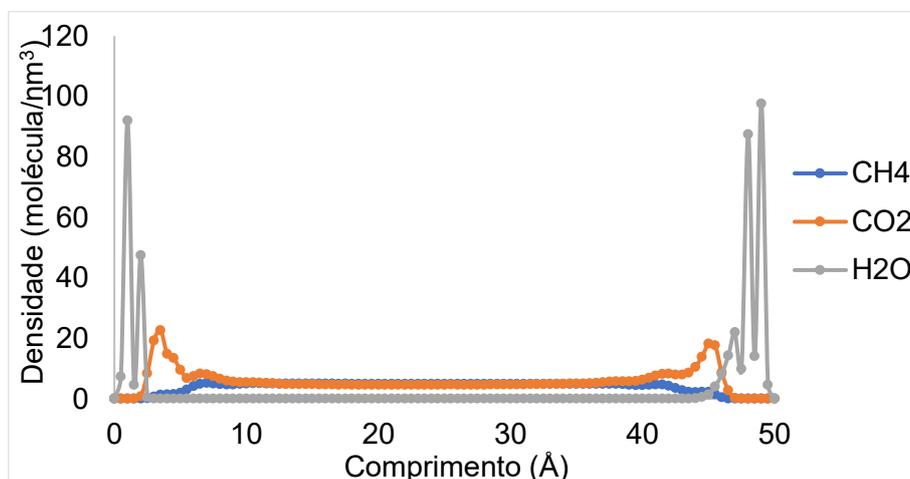


Figura B-48: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

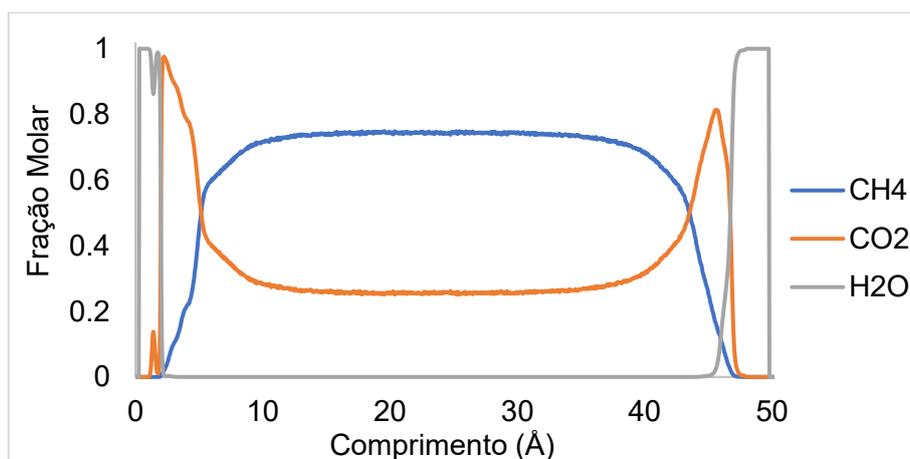


Figura B-49: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

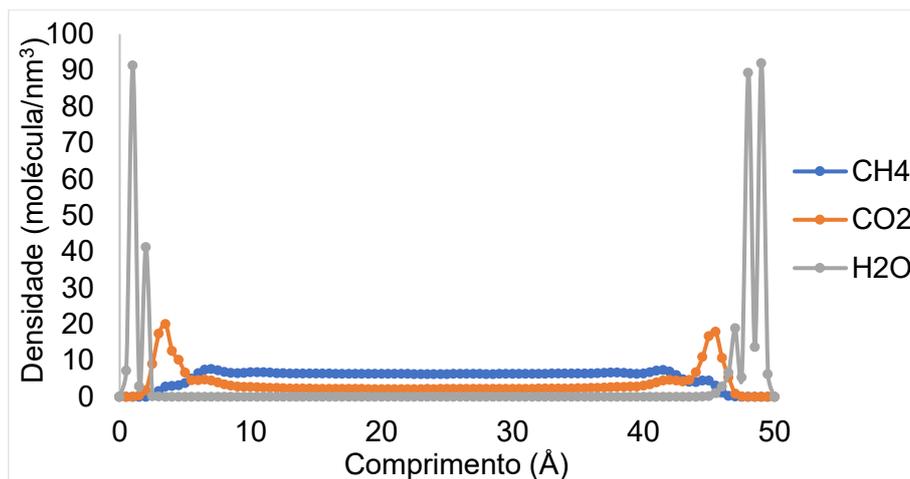


Figura B-50: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

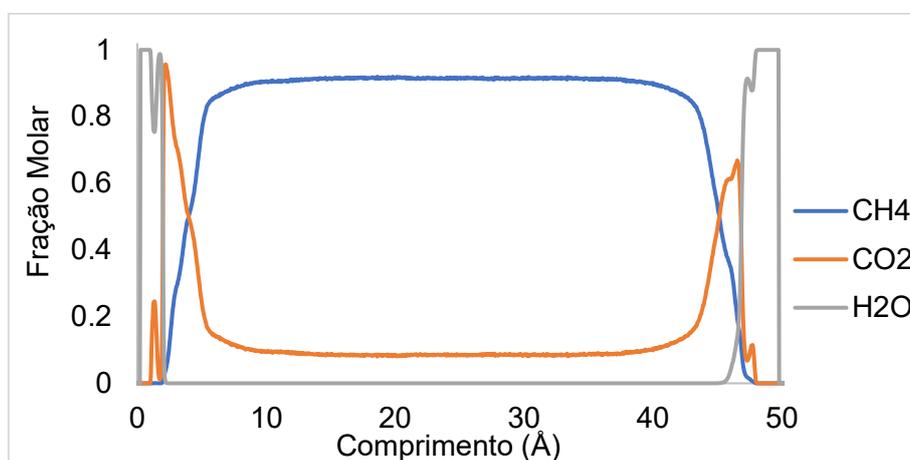


Figura B-51: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

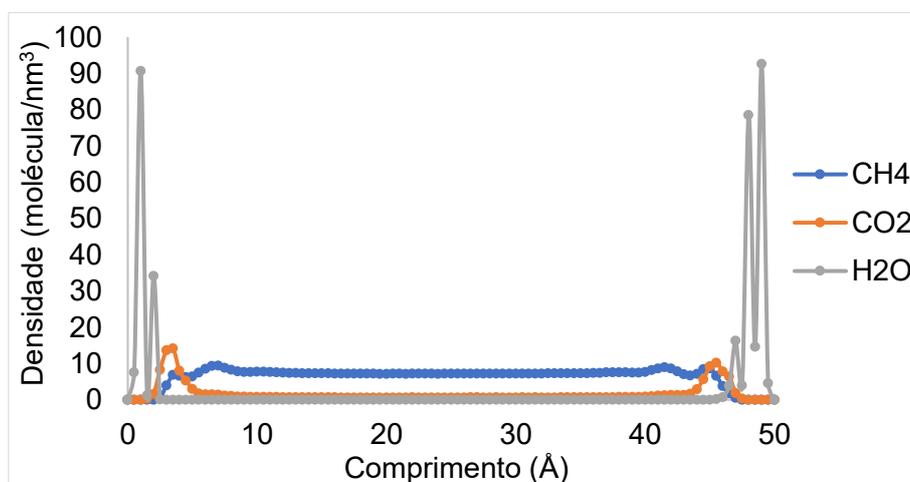


Figura B-52: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,3.

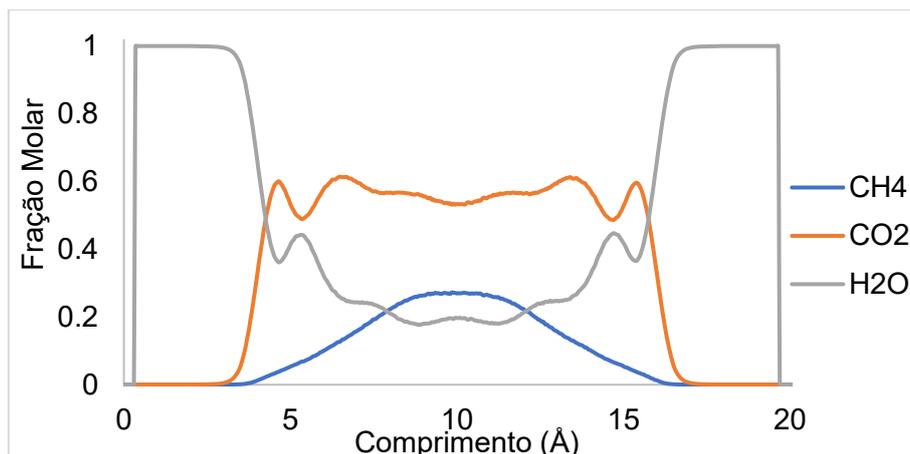


Figura B-53: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

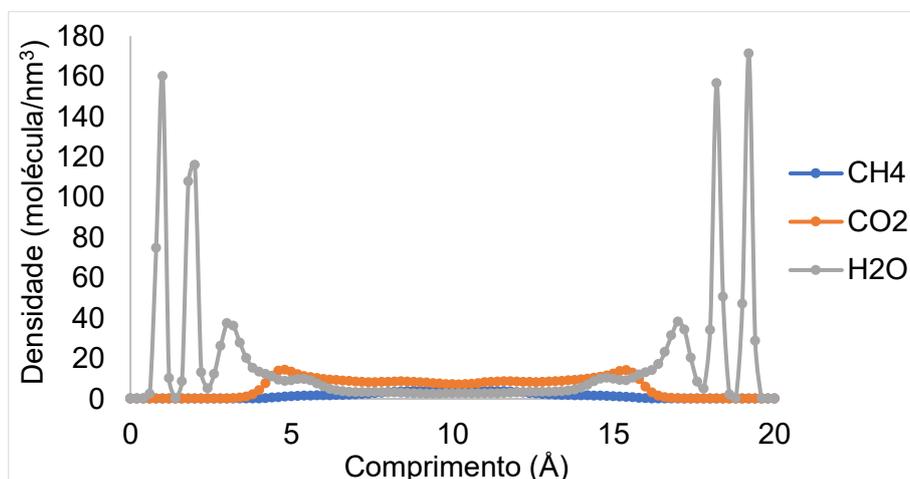


Figura B-54: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

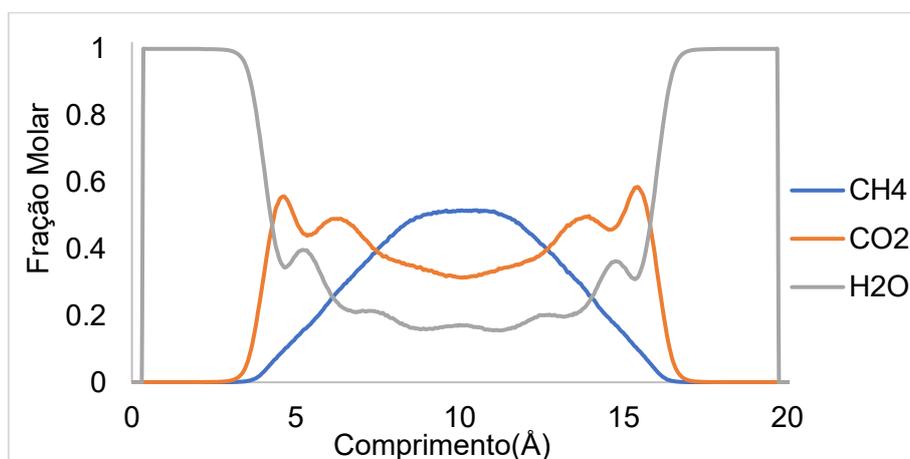


Figura B-55: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,4 em fração molar em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

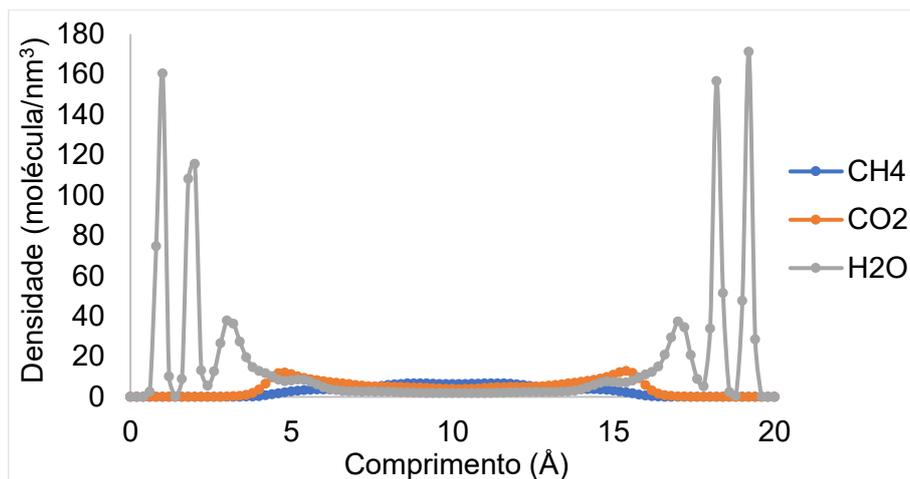


Figura B-56: Perfil densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

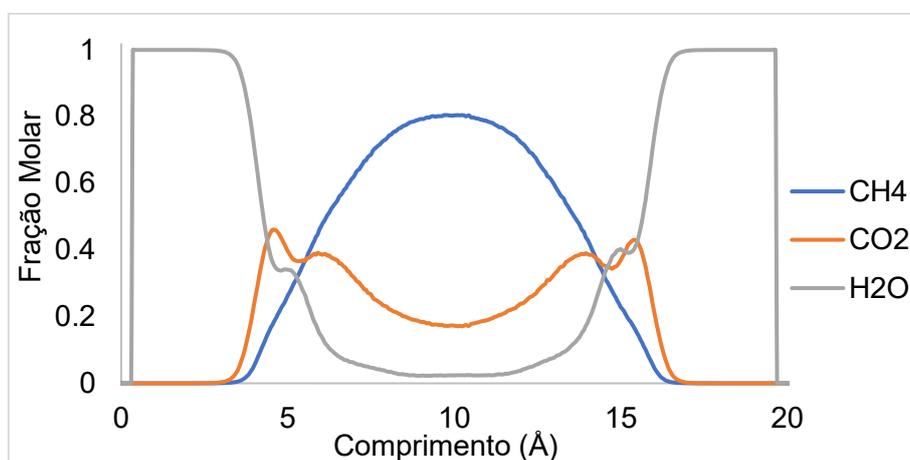


Figura B-57: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

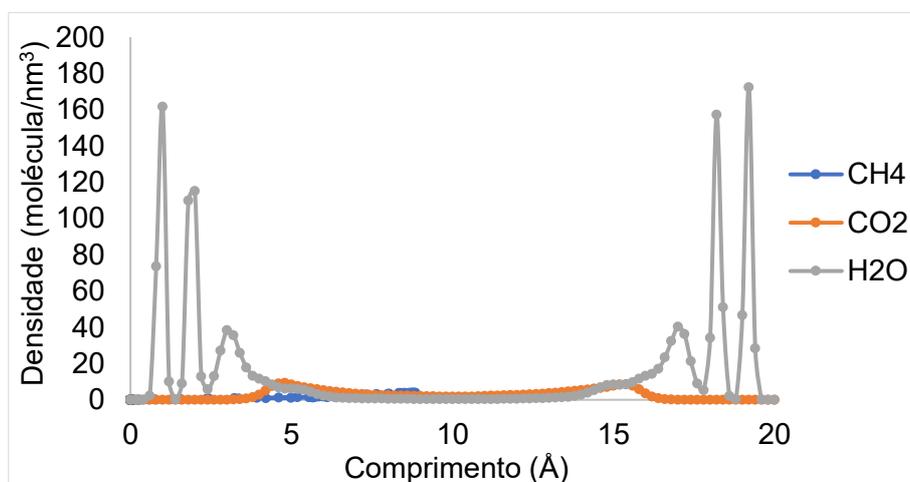


Figura B-58: Perfil densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

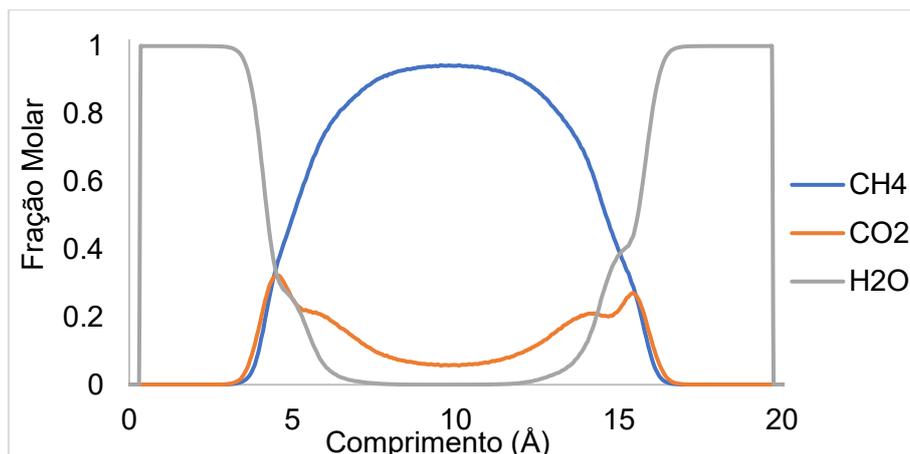


Figura B-59: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

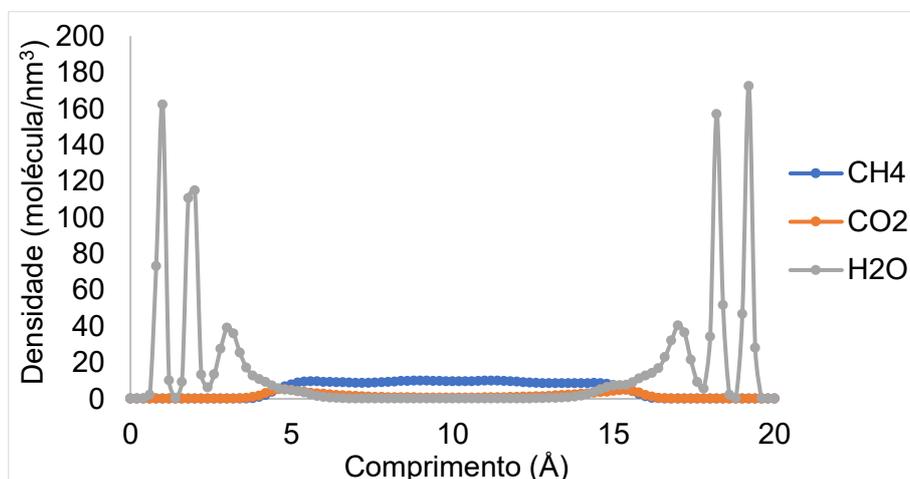


Figura B-60: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

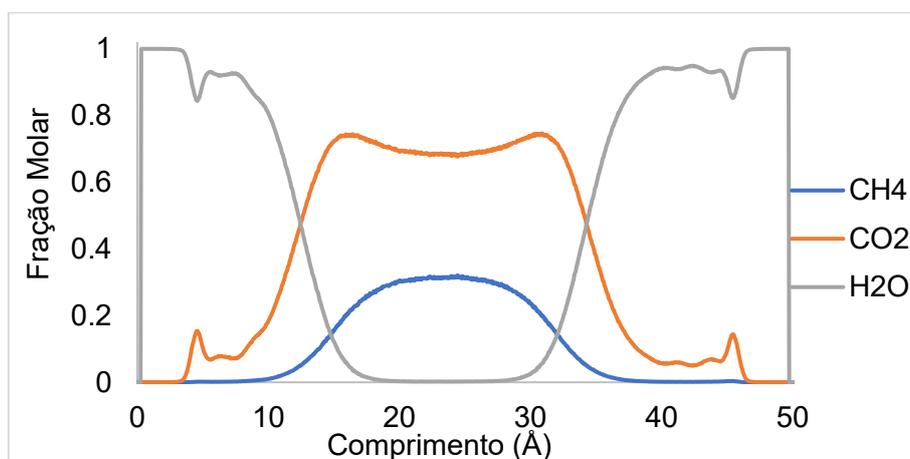


Figura B-61: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

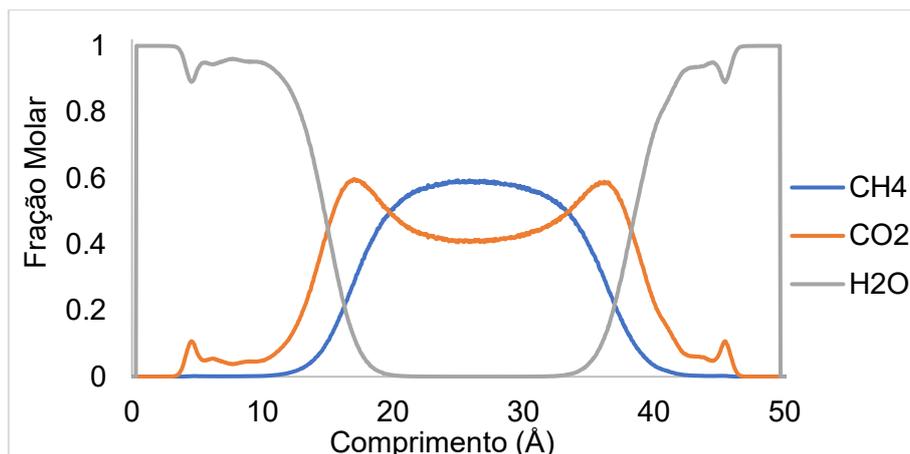


Figura B-63: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

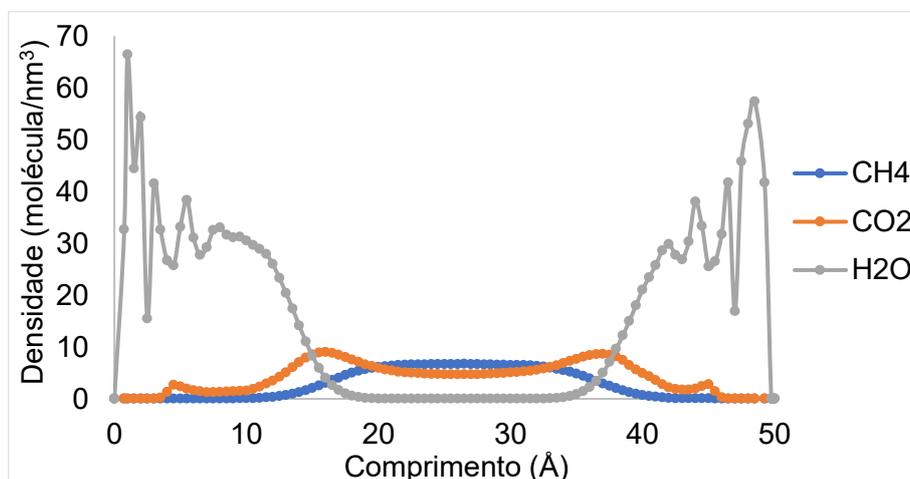


Figura B-64: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

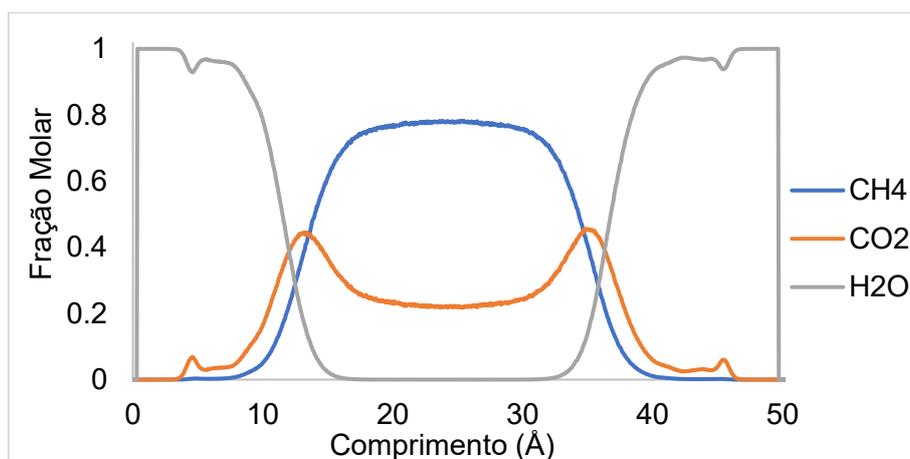


Figura B-65: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

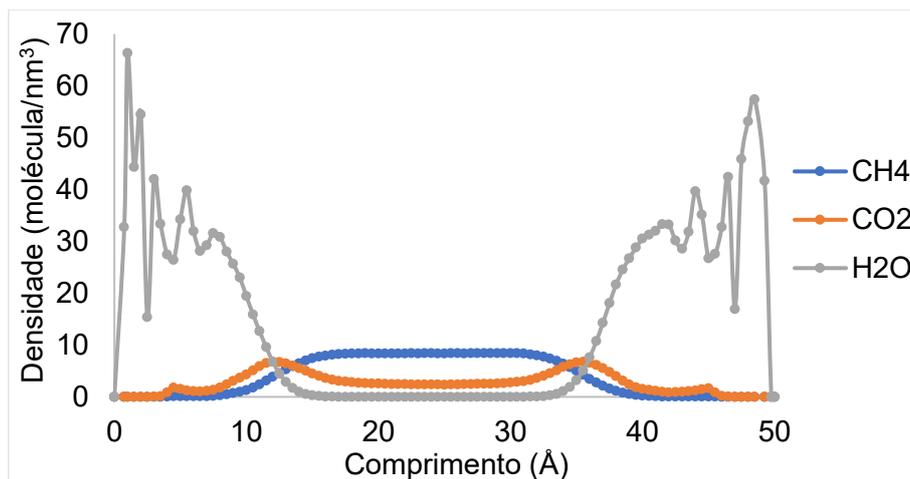


Figura B-66: Perfil de densidade ar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

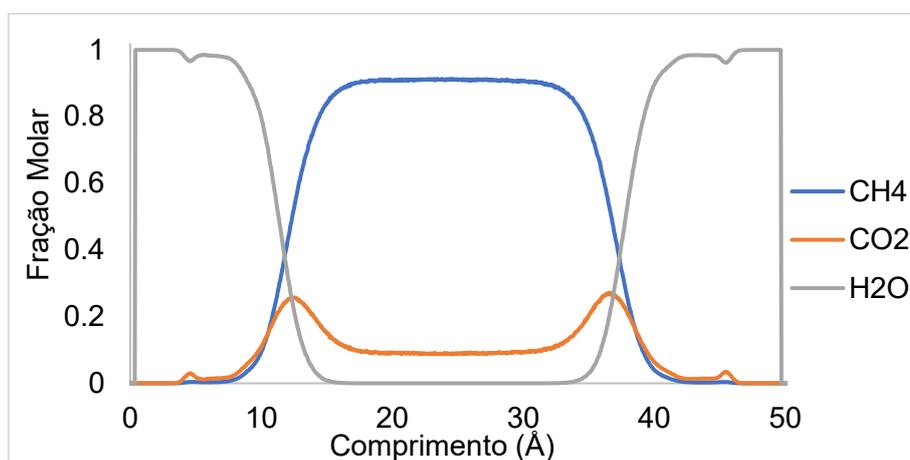


Figura B-67: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

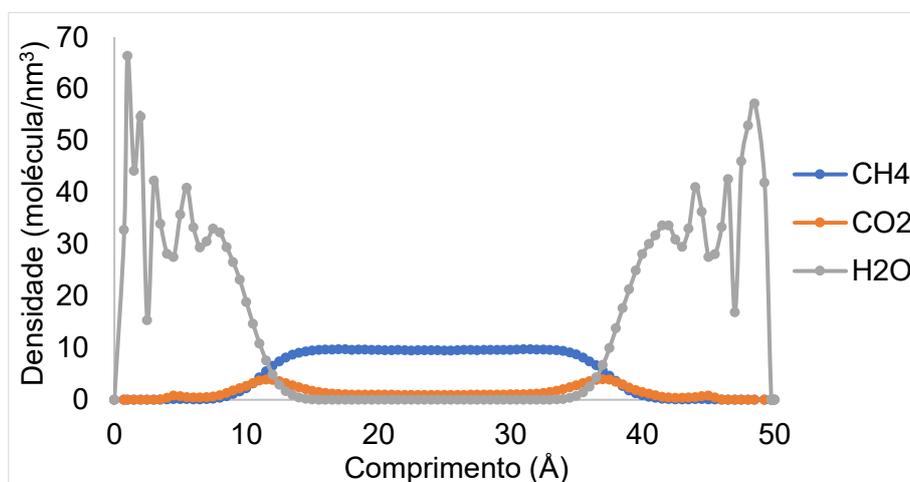


Figura B-68: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,7.

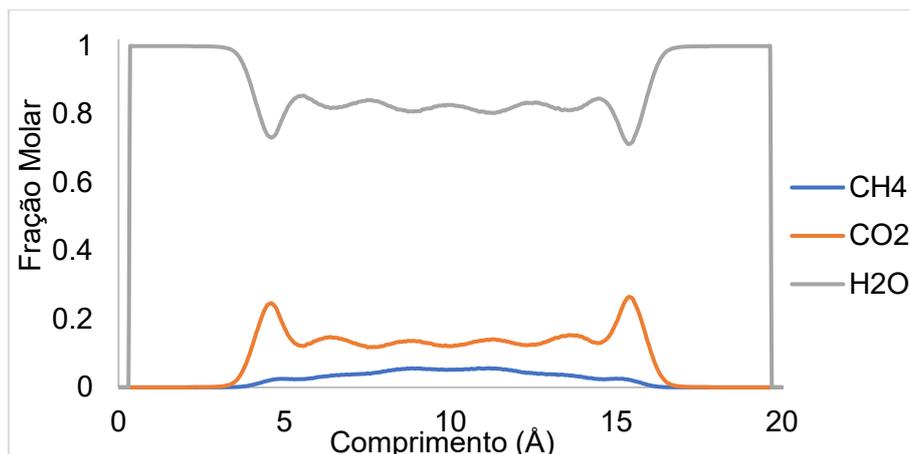


Figura B-69: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

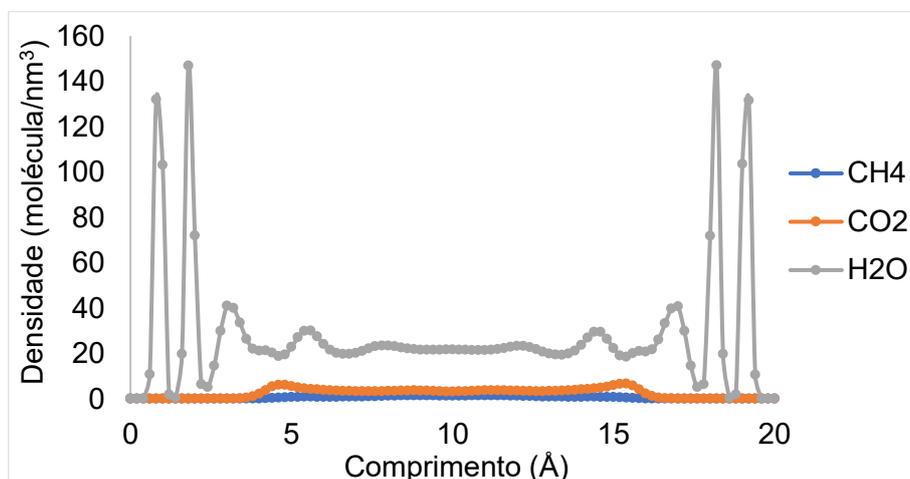


Figura B-70: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

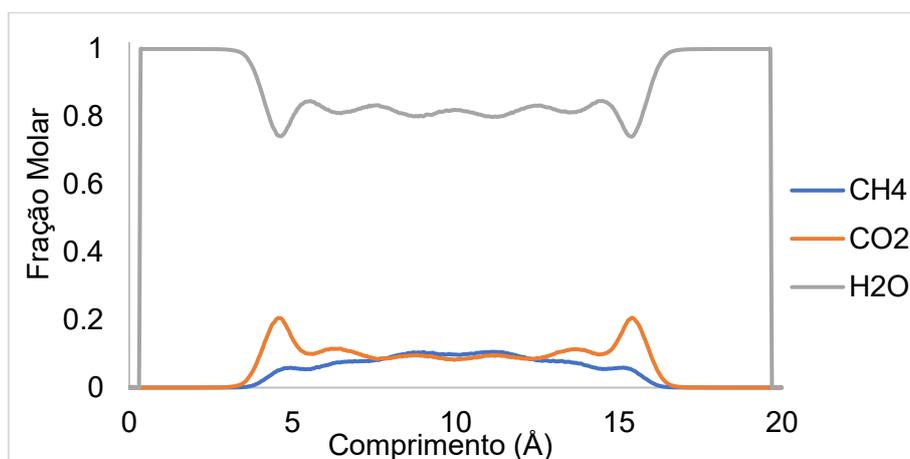


Figura B-71: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

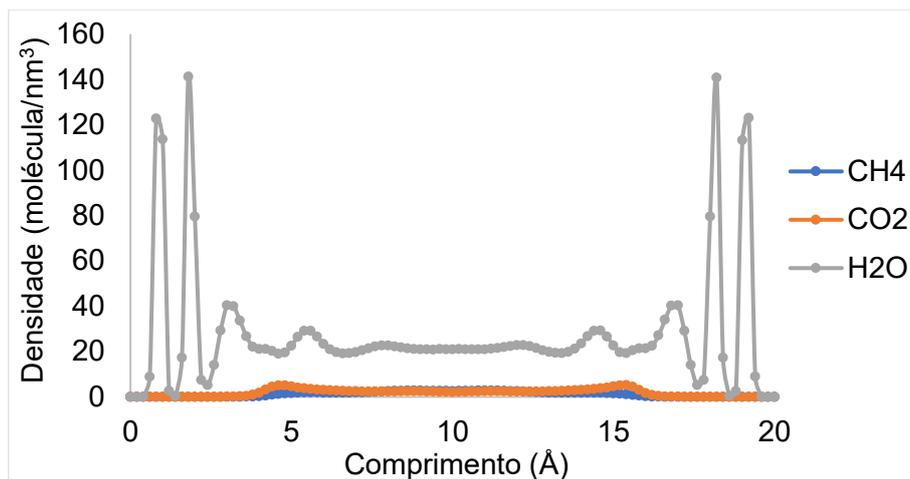


Figura B-72: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

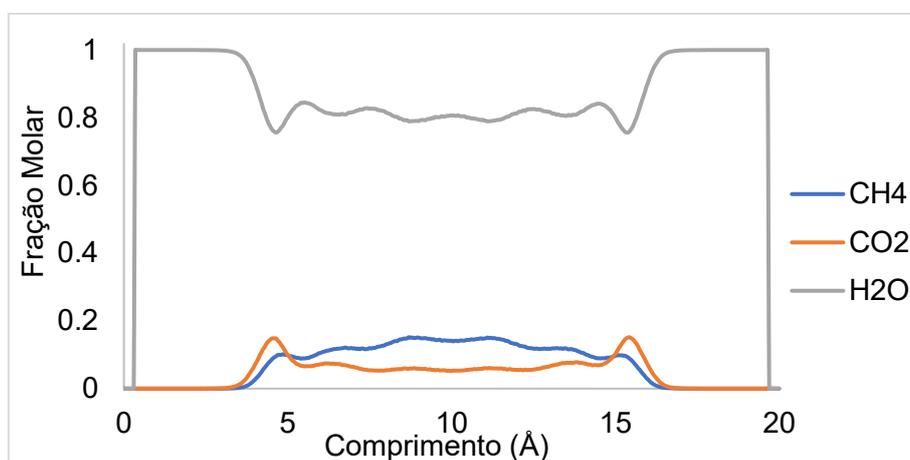


Figura B-73: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

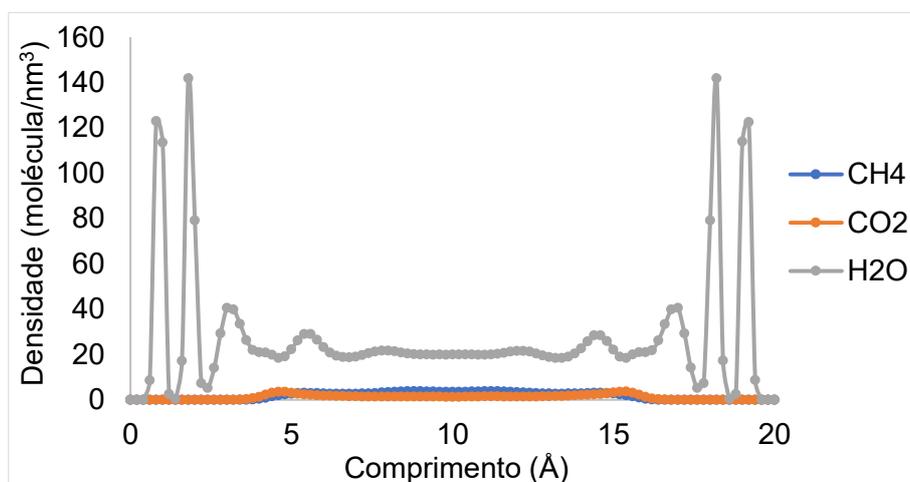


Figura B-74: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

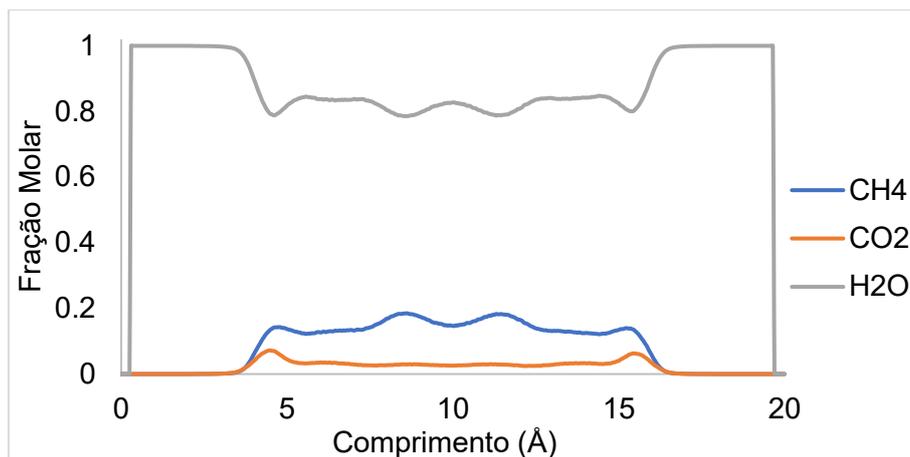


Figura B-75: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

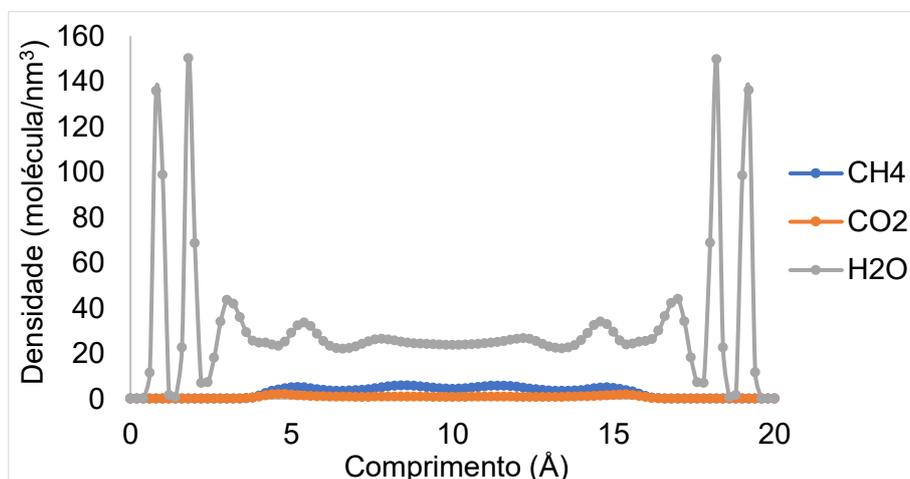


Figura B-76: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 20 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

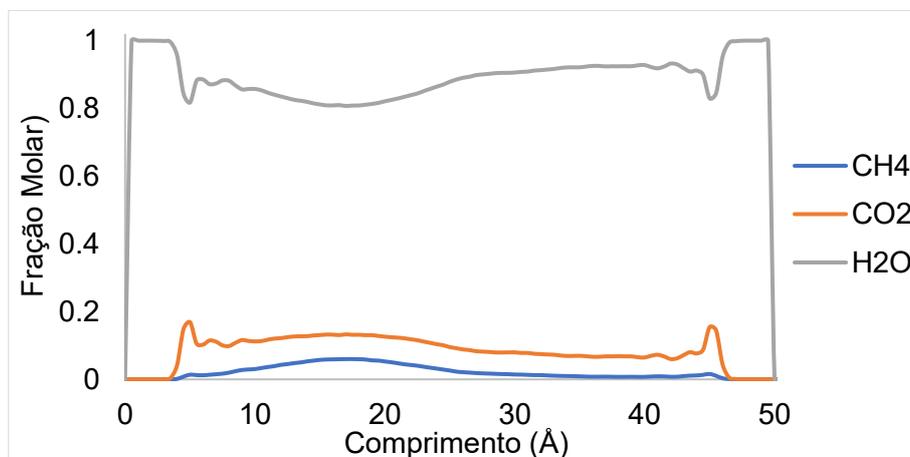


Figura B-77: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

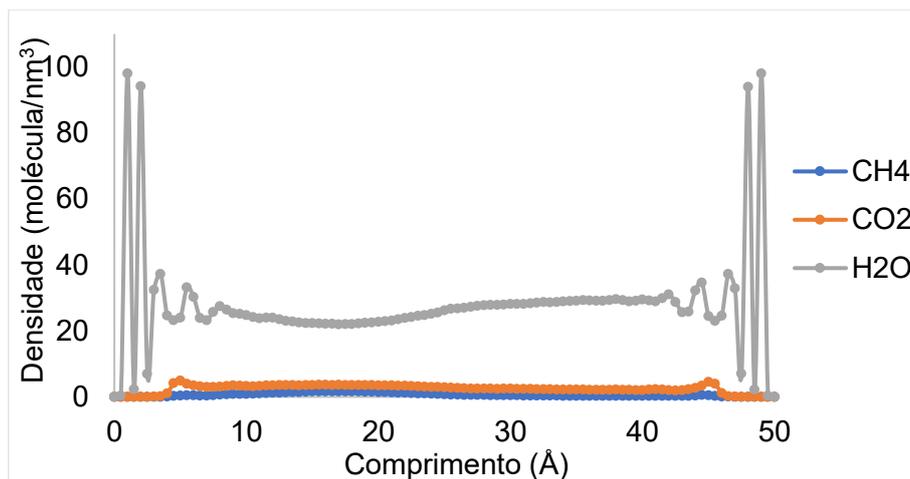


Figura B-78: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,2 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

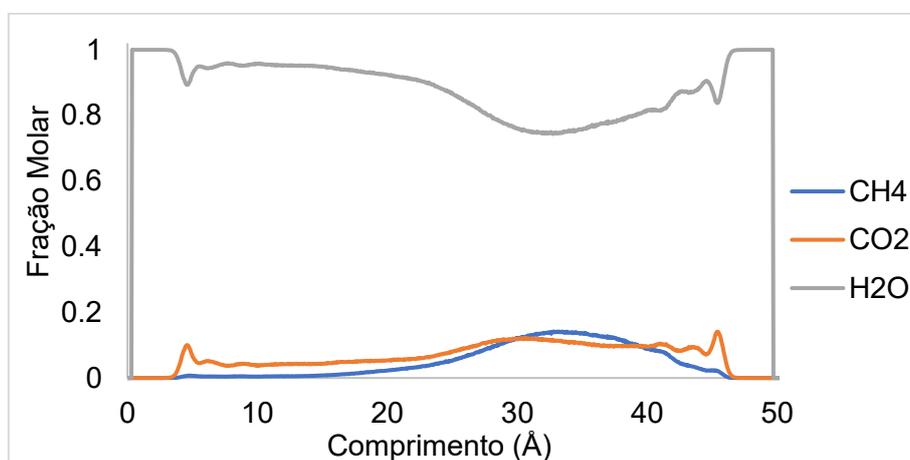


Figura B-79: Perfil de fração molar de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

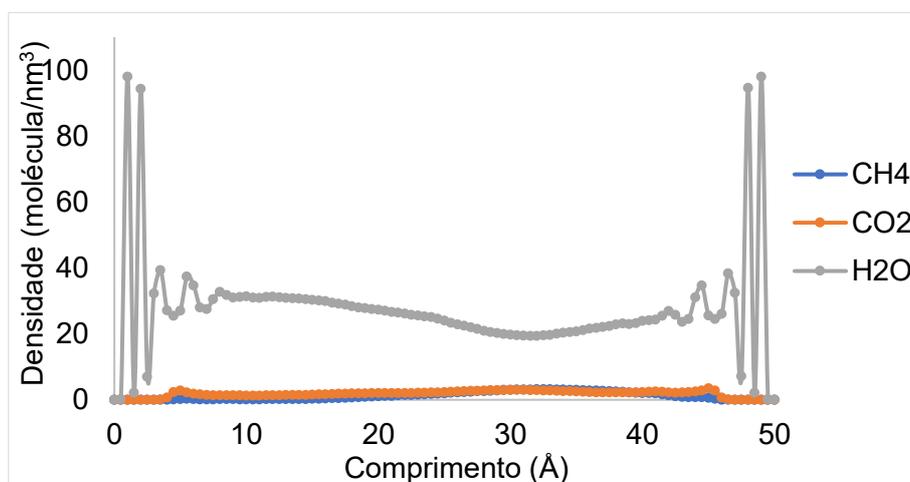


Figura B-80: Perfil de densidade de um sistema ternário ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) contendo 0,4 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

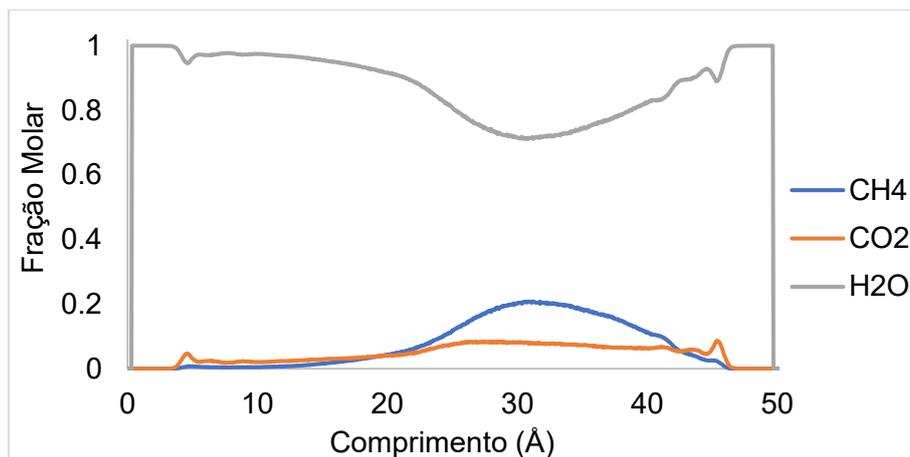


Figura B-81: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

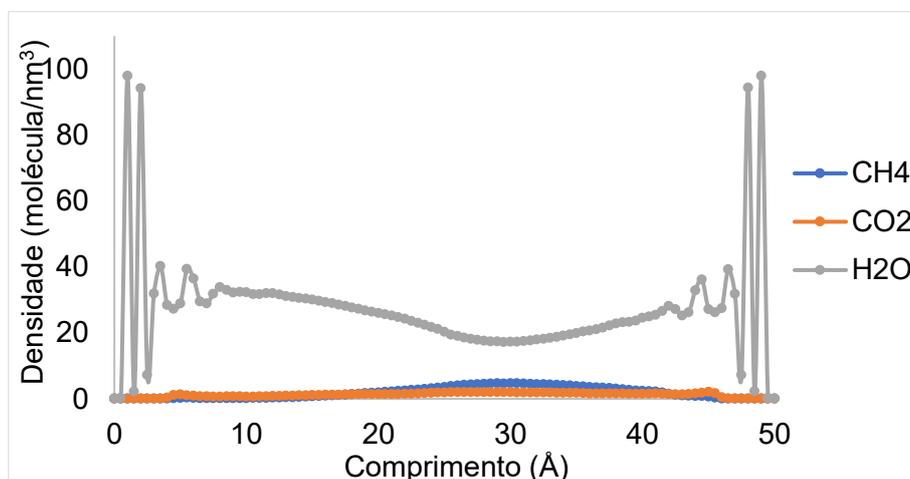


Figura B-82: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,6 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

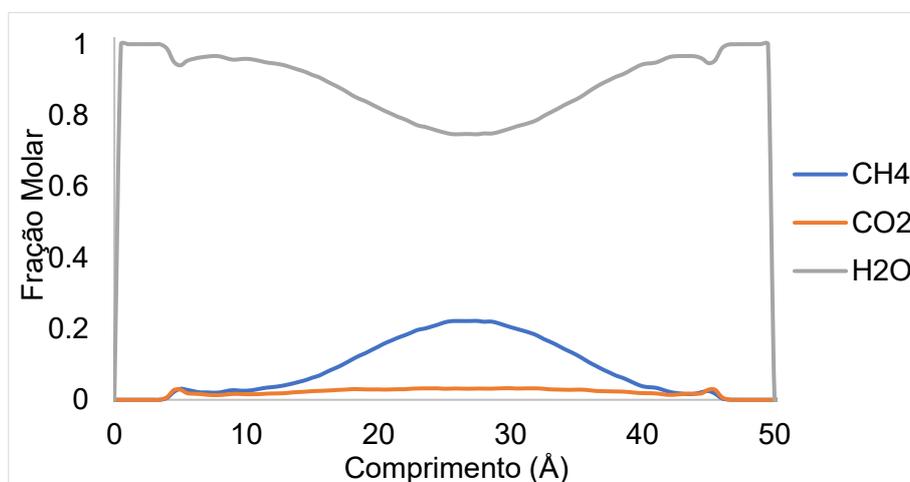


Figura B-81: Perfil de fração molar de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

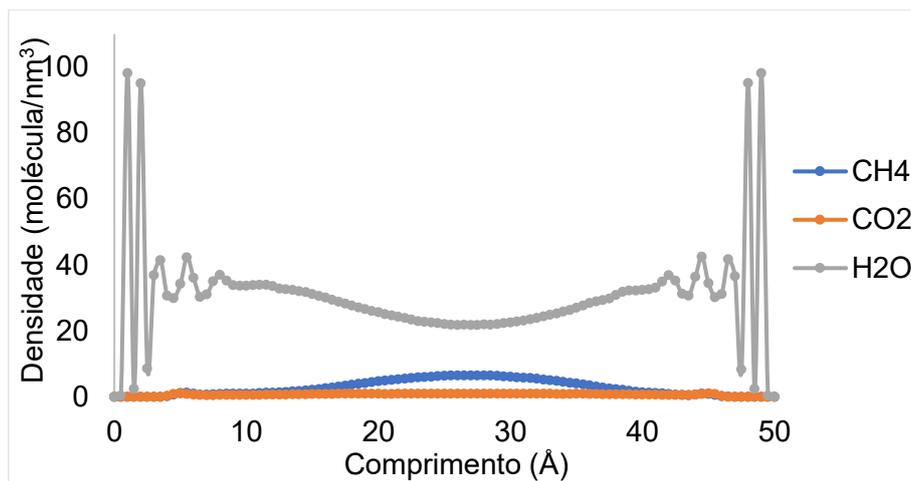


Figura B-84: Perfil de densidade de um sistema ternário (CH₄-CO₂-H₂O) contendo 0,8 em fração molar de metano (base seca) confinados em poro de calcita (1014) do tipo fenda com 50 Å a uma temperatura de 300 K. Fração Molar de água de 0,9.

APÊNDICE C – COEFICIENTES DE DIFUSÃO TRAÇADOR DOS SISTEMAS CONFINADOS

- Sistemas Binários

Tabela C-1: Coeficientes de Difusão Traçador médio de misturas binárias (CH₄-CO₂) confinadas em poro do tipo fenda de calcita (1014) a 300 K. Subscrito 1 refere-se ao metano e 2 ao dióxido de carbono. A incerteza é representada por $2 \times \sigma$, sendo σ o desvio padrão dos dados.

Coeficiente de Difusão Traçador (m ² /s)				
X _{CH4}	20 Å		50 Å	
	$D_1^* \times 10^{-08}$	$D_2^* \times 10^{-09}$	$D_1^* \times 10^{-08}$	$D_2^* \times 10^{-08}$
0	-	7,553±0,000(2)	-	1,134±0,000(1)
0,2	2,695±0,000(3)	8,287±0,000(2)	2,693±0,000(3)	1,529±0,000(1)
0,4	3,876±0,000(2)	5,422±0,000(8)	3,614±0,000(4)	1,812±0,000(1)
0,6	4,291±0,000(1)	0,307±0,000(1)	4,899±0,000(6)	1,712±0,000(1)
0,8	3,962±0,000(1)	0,818±0,000(2)	5,797±0,000(2)	0,116±0,000(1)
1,0	3,959±0,000(1)	-	5,746±0,000(8)	-

- Sistemas Ternários

Tabela C-2: Coeficientes de Difusão Traçador médio de misturas ternárias (CH₄-CO₂-H₂O) confinadas em poro do tipo fenda de calcita (1014) com 20 Å a 300 K. Subscrito 1 refere-se ao metano, 2 ao dióxido de carbono e 3 de água. Composições de metano em base seca. A incerteza é representada por 2×σ, sendo σ o desvio padrão dos dados.

Coeficiente de Difusão Traçador (m ² /s)				
Fração Molar de Água: 0,1				
	X _{CH₄}			
	0,2	0,4	0,6	0,8
$D_1^* \times 10^{-08}$	4,064±0,000(4)	3,424±0,0002	4,222±0,000(2)	3,904±0,000(2)
$D_2^* \times 10^{-08}$	1,035±0,000(1)	0,785±0,000(1)	0,071±0,000(1)	0,051±0,000(1)
$D_3^* \times 10^{-16}$	5,902±0,781	3,574±0,711	5,314±0,855	2,65±0,761
Fração Molar de Água: 0,3				
$D_1^* \times 10^{-08}$	2,241±0,001	2,830±0,006	3,442±0,006	3,900±0,004
$D_2^* \times 10^{-08}$	0,931±0,001	0,944±0,000(2)	0,825±0,000(9)	0,204±0,000(5)
$D_3^* \times 10^{-14}$	3,838±0,033	0,256±0,036	0,199±0,033	0,113±0,023
Fração Molar de Água: 0,7				
$D_1^* \times 10^{-08}$	1,254±0,000(4)	1,521±0,000(3)	2,267±0,000(6)	2,456±0,000(1)
$D_2^* \times 10^{-09}$	6,441±0,001	7,402±0,001	9,041±0,001	10,335±0,003
$D_3^* \times 10^{-10}$	4,240±0,001	3,394±0,001	3,628±0,000(8)	2,995±0,000(1)
Fração Molar de Água: 0,9				
$D_1^* \times 10^{-10}$	4,642±0,001	6,657±0,006	5,537±0,006	5,4375±0,004
$D_2^* \times 10^{-09}$	1,548±0,001	1,657±0,000(2)	1,592±0,001	1,124±0,000(5)
$D_3^* \times 10^{-10}$	7,290±0,033	7,891±0,036	7,015±0,033	7,373±0,0235

Tabela C-3: Coeficientes de Difusão Traçador médio de misturas ternárias (CH₄-CO₂-H₂O) confinadas em poro do tipo fenda de calcita (1014) com 50 Å a 300 K. Subscrito 1 refere-se ao metano, 2 ao dióxido de carbono e 3 de água. Composições de metano em base seca. A incerteza é representada por 2×σ, sendo σ o desvio padrão dos dados.

Coeficiente de Difusão Traçador (m ² /s)				
Fração Molar de Água: 0,1				
	X _{CH4}			
	0,2	0,4	0,6	0,8
$D_1^* \times 10^{-08}$	3,471±0,000(1)	3,431±0,000(4)	4,250±0,000(5)	5,315±0,000(2)
$D_2^* \times 10^{-08}$	2,019±0,000(1)	1,823±0,000(1)	2,063±0,000(2)	1,237±0,000(1)
$D_3^* \times 10^{-15}$	7,310±0,016	1,348±0,104	0,873±0,051	0,515±0,034
Fração Molar de Água: 0,3				
$D_1^* \times 10^{-08}$	2,512±0,000(4)	3,350±0,000(7)	4,179±0,000(6)	4,998±0,000(5)
$D_2^* \times 10^{-08}$	1,573±0,000(1)	1,845±0,000(1)	2,127±0,000(4)	1,840±0,000(1)
$D_3^* \times 10^{-11}$	5,023±0,000(2)	2,849±0,000(1)	0,807±0,000(1)	0,357±0,000(1)
Fração Molar de Água: 0,7				
$D_1^* \times 10^{-08}$	1,602±0,000(4)	2,229±0,000(6)	2,855±0,000(4)	3,072±0,000(3)
$D_2^* \times 10^{-08}$	1,034±0,000(1)	1,257±0,000(2)	1,435±0,000(2)	1,459±0,000(8)
$D_3^* \times 10^{-09}$	1,470±0,000(1)	1,543±0,000(1)	1,405±0,000(1)	1,423±0,000(1)
Fração Molar de Água: 0,9				
$D_1^* \times 10^{-10}$	9,390±0,014	57,229±0,023	80,979±0,013	8,977±0,037
$D_2^* \times 10^{-09}$	2,012 ±0,000(4)	3,216±0,000(4)	3,264±0,002	1,538±0,001
$D_3^* \times 10^{-09}$	1,481 ±0,000(2)	1,481±0,000(1)	1,656±0,000(1)	1,458±0,000(1)